

Gmelin—Kraut's

Handbuch der anorganischen Chemie

Siebente gänzlich umgearbeitete Auflage

Unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen

Herausgegeben von

C. Friedheim †

o. ö. Professor an der Universität Bern

und

Franz Peters

Dr. phil., Professor, Dozent an der Bergakademie Berlin

Inhalt: Blei, bearbeitet von Dr. Fr. Schaar-Rosenberg, Göttingen.



~~~~~ Heidelberg 1912 ~~~~~

Carl Winter's Universitätsbuchhandlung

Verlags-Archiv No. 29.

Subskriptionspreis 1.80 Mk.

Einzelpreis 3.— Mk.

## Anordnung des ganzen Werkes:

- Band I, 1. Abt.: **Sauerstoff, Ozon, Wasserstoff, Edelgase, Stickstoff, Schwefel, Selen.**  
2. „ **Fluor, Chlor, Brom, Jod.**  
3. „ **Phosphor, Bor, Kohlenstoff.**
- Band II, 1. „ **Kalium, Rubidium, Cäsium, Lithium, Natrium.**  
2. „ **Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium, Beryllium, Aluminium.**
- Band III, 1. „ **Titan, Silicium, Chrom, Wolfram, Molybdän, Uran.**  
2. „ **Radioaktive Stoffe, Vanadin, Mangan, Arsen, Antimon, Tellur, Wismut.**
- Band IV, 1. „ **Zink, Cadmium, Indium, Gallium, Germanium, Zinn, Thallium.**  
2. „ **Blei, Eisen.**
- Band V, 1. „ **Nickel, Kobalt, Kupfer.**  
2. „ **Silber, Gold, Quecksilber.**  
3. „ **Platin, Palladium, Rhodium, Iridium, Ruthenium, Osmium.**
- Band VI. **Zirkonium, Thorium, Niob, Tantal, Cer, Lanthan, Didym (Neodym, Praseodym), Samarium, Yttrium, Ytterbium, Scandium, Erbium, Terbium und weitere hierher gehörende Stoffe.**

Die Abschnitte über die Elemente, deren Namen fett gedruckt ist, sind bereits erschienen oder werden in allernächster Zeit vollendet sein.

Bei jedem Element werden lediglich die Verbindungen mit allen vorher angeführten Elementen in der angegebenen Reihenfolge behandelt; nur die Wasserstoffverbindungen werden vor den Sauerstoffverbindungen aufgeführt. Es finden sich also unter den Verbindungen des Bleis zuerst die mit Wasserstoff und weiter der Reihe nach diejenigen bis zu den Verbindungen mit Thallium, nicht aber die Verbindungen mit sämtlichen auf Blei folgenden Elementen, Eisen bis Terbium. Diese werden bei jedem einzelnen Element besprochen.

Gmelin-Kraut's  
Handbuch  
der  
anorganischen Chemie

Siebente gänzlich umgearbeitete Auflage

Unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen

herausgegeben von

Professor Dr. C. Friedheim

und nach dessen Tode von

Professor Dr. Franz Peters

Band IV, Abteilung 2

Blei, bearbeitet von Prof. Dr. Franz Peters, Berlin-Lichterfelde und  
Dr. Fr. Schaar-Rosenberg †, Charlottenburg

Die kristallographischen Angaben größtenteils von  
Dr. H. Steinmetz, München



Heidelberg 1924

Carl Winter's Universitätsbuchhandlung

Verlags-Nr. 1817.

---

Alle Rechte, besonders das Recht der Uebersetzung in  
fremde Sprachen, werden vorbehalten.

---

Chemistry

QD

151

35

1305

112

fac. 1-4

# Vorwort

zur zweiten Abteilung des vierten Bandes.

Herrn Dr. F. SCHAAR-ROSENBERG, dem die Bearbeitung des  
**BLEIS** und seiner Verbindungen

übertragen worden war, hinderte ein frühzeitiger Tod an der Vollendung seiner Aufgabe. Der Eifer, mit dem er sie vorbereitet und in Angriff genommen hat, soll ihm unvergessen bleiben. Beim Beginn der Drucklegung waren die einzelnen Teile des Werkes verschieden weit vorgearbeitet. Ein erster Stillstand trat durch jahrelange Krankheit des Herrn Verfassers ein. Sie und mehrfache Umzüge waren wohl auch die Hauptursache davon, daß die Ergebnisse vieler Quellenstudien an zunächst unkontrollierbaren Stellen in Verlust gerieten. Konnten demnach die Lücken in den vorgearbeiteten Abschnitten nachträglich ohne weiteres gefüllt werden, so hatte der in den verschiedenen Teilen mehr oder weniger unvollständig gewordene Stoff zur Folge, daß manche Tatsache erst in den Nachträgen gebracht werden konnte.

Die Ergänzungen nehmen aus diesem Grunde und aus dem weitern, daß infolge der erwähnten Ursachen und der mannigartigen Hemmungen in der Nachkriegszeit die Vollendung des Werks sich unerwünscht lange hinauszögerte, einen ziemlich breiten Raum ein. Die dadurch veranlaßte kleine Unbequemlichkeit in der Benutzung wird durch das genaue Inhaltsverzeichnis weniger fühlbar werden. Hauptsache bei einem so umfangreichen Nachschlagewerk, Vollständigkeit und Zuverlässigkeit, hoffe ich trotz der erwähnten widrigen Umstände in befriedigender Weise erreicht zu haben.

Technische Tatsachen sind bei der Gewinnung des Bleis, bei den Handelsverbindungen und den Legierungen in größerem Umfange als in andern Teilen des Handbuchs gebracht worden, weil eine befriedigend vollständige Zusammenstellung in der technologischen Literatur fehlt. Sie werden manchem Fachgenossen willkommen sein. Auch wird die Ausführlichkeit vieler Angaben bei der durch die Folgen der Kriegszeit so sehr erschwerten Möglichkeit der Beschaffung der verteuerten Originalliteratur von den Benutzern geschätzt werden.

Berlin-Lichterfelde, im Januar 1924.

**Franz Peters.**



# Verzeichnis der Abkürzungen.

## A. Zeitschriften.

Die Titel selbständiger Werke und hier nicht angeführter periodischer Veröffentlichungen sind unverkürzt oder mit ohne weiteres verständlichen Abkürzungen im Text wiedergegeben. Die Zahl in [ ] vor der fett gedruckten Zahl des Bandes oder des Jahrganges bedeutet die Nummer der Serie, die römische Zahl die der Abteilung. Bei Dissertationen gibt der nicht eingeklammerte Ortsname den der Universität oder Technischen Hochschule, der eingeklammerte den Druckort an.

|                               |                                                                                                    |
|-------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Abh. Bayr. Akad.              | Abhandlungen der (Königlich) Bayerischen Akademie der Wissenschaften. München.                     |
| Abh. Berl. Akad.              | Abhandlungen der (Königlich) Preussischen Akademie der Wissenschaften. Berlin.                     |
| Abh. Böhm. Ges.               | Abhandlungen der (Kgl.) Böhmisches Gesellschaft der Wissenschaften (mathem.-naturw. Klasse). Prag. |
| Abh. Götting. Ges.            | Abhandlungen der (Königlichen) Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. Berlin.               |
| Abh. Naturf. Halle            | Abhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Halle. Stuttgart.                                |
| Abh. Phys.-Techn. Reichsanst. | Wissenschaftliche Abhandlungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt. Berlin.                 |
| Abh. Sächs. Ges.              | Abhandlungen der (Königlich) Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften. Leipzig.                 |
| Acta Lund.                    | Acta Universitatis Lundensis. Lund. Dieselbe Zeitschrift wie Lunds Årsskr.                         |
| Akad. Amst.                   | Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. S. a. Verslag Akad. Amst.              |
| Allgem. Chem. Ztg.            | Allgemeine Chemiker-Zeitung. Wien.                                                                 |
| Allg. Oest. Z.                | Allgemeine Oesterreichische Chemiker- u. Techniker-Zeitung. Wien.                                  |
| Am. Chem. J.                  | American Chemical Journal. Baltimore. Erschien bis 1914, Bd. 50.                                   |
| Am. Chemist                   | The American Chemist. New York.                                                                    |
| Am. Geol.                     | The American Geologist. Minneapolis, Minn.                                                         |
| Am. J. Pharm.                 | The American Journal of Pharmacy. Philadelphia.                                                    |
| Am. J. Physiol.               | The American Journal of Physiology. Boston.                                                        |
| Am. J. sci. (Sill.)           | The American Journal of Science and Arts. Zuerst: The American Journal of Science. New Haven.      |
| Analyst                       | The Analyst, including the Proceedings of the „Society of Public Analysts“. London.                |
| An. Argent.                   | Anales de la sociedad química Argentina.                                                           |
| An. esp.                      | Anales de la sociedad española de física y química. Madrid.                                        |
| Ann.                          | Annalen der Chemie und Pharmacie, begründet von LIEBIG. Leipzig.                                   |

- Ann. Chim. Annales de chimie. Paris 1789 bis 1815, 96 Bände. Wieder von 1914 ab, von den Ann. Chim. Phys. abgezweigt.
- Ann. chim. anal. Annales de Chimie analytique (appliquée) et Revue de Chimie analytique. Paris.
- Ann. Chim. appl. Annali di Chimica applicata.
- Ann. Chim. Farm. Annali di Chimica, Medico-Farmaceutica e di Farmacologia. — Zuerst als: Annali di Chimica applicata alla Farmacia ed alla Medicina. Fortsetzung (von Bd. 27 (1898) ab) als: Ann. Farm. Chim. Milano.
- Ann. Chim. Phys. Annales de Chimie et de Physique. Paris. Zunächst (1789 bis 1815) als Ann. Chim. [s. diese]. Diese rechnen bei der Serienzählung mit. Die danach zweite Serie (1816 bis 1840) wird aber allgemein ohne Serienzahl angegeben. Auf sie folgt sofort (1841 bis 1863) die dritte Serie, zuweilen auch als N. Ann. Chim. Phys. bezeichnet. Von 1914 ab getrennt in Ann. Chim. und Ann. Physique.
- Ann. Ec. norm. Annales scientifiques de l'École normale supérieure Paris.
- Ann. Elektrot. Annalen der Elektrotechnik. Leipzig.
- Ann. Fals. Annales des Falsifications. Paris.
- Ann. Farm. Chim. Siehe Ann. Chim. Farm.
- Ann. Hofmus. Annalen des (k.k.) naturhistorischen Hofmuseums. Wien.
- Ann. Jassy Annales scientifiques de l'Université de Jassy.
- Ann. Min. Annales des Mines. Paris. Von 1816 ab.
- Ann. N. Y. Acad. Annals of the New York Academy of Sciences.
- Ann. Observ. Annales de l'Observatoire impérial de Paris (Mémoires). Paris. Von 1860 ab.
- Ann. Phil. Annals of Philosophy. London. Band 1 bis 16 von 1813 bis 1820, Band 17 bis 28 als „New Series“ [II] von 1821 bis 1826.
- Ann. Phys. Annalen der Physik. Fortsetzung von Wied. Ann. von 1900 ab.
- Ann. Phys. Beibl. Beiblätter zu den Annalen der Physik. [Enthalten Referate.] Fortsetzung von Wied. Beibl.
- Ann. Physique Annales de Physique. Von 1914 ab. Paris.
- An. soc. espan. Siehe An. esp.
- Anz. Akad. Krakau Anzeiger der Akademie der Wissenschaften in Krakau. S. a. Bull. Acad. Crac.
- Anz. Wien. Akad. Wiener (Kais.) Akademie der Wissenschaften, Math.-naturw. Klasse, Sitzungsanzeiger.
- Ap. Ztg. Apotheker-Zeitung. Berlin.
- Arb. Kais. Ges.-Amt Arbeiten aus dem (Kaiserlichen) Gesundheitsamt. Berlin.
- Arch. Anat. Physiol. Archiv für Anatomie und Physiologie. Leipzig. Physiologische Abteilung, wenn nichts anderes bemerkt.
- Arch. exp. Path. Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie. Leipzig.
- Arch. Farmacol. Archivio di Farmacologia sperimentale e Scienze affini. Roma.
- Arch. Hyg. Archiv für Hygiene. München und Berlin.
- Arch. néerland. Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles. Haarlem.
- Arch. Pharm. Archiv der Pharmacie. Hannover, Halle und Berlin. [S. a. Br. Arch.]
- Arch. Physiol. Archiv für die gesamte Physiologie des Menschen und der Tiere (PFLÜGER'S ARCHIV). Bonn.
- Arch. phys. nat. Archives des sciences physiques et naturelles. Genève. [S. a. Bibl. univ.]
- Arch. Teyler Archives du Musée Teyler. Harlem.
- Arch. Tierheilk. Archiv für die wissenschaftliche und praktische Tierheilkunde. Berlin.
- Arch. wiss. Phot. Archiv für wissenschaftliche Photographie. Halle.
- Ark. Kem. Min. Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi. Upsala. Fortsetzung von Öfvers. af K. Vetensk. Akad. Förh.
- Astrophys. J. The Astrophysical Journal. Chicago.



- Atti dei Linc. Atti della Reale Accademia dei Lincei. Roma. Rendiconti, Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.
- Atti di Torino Atti della Reale Accademia delle Scienze di Torino.
- Atti Ist. Venet. Atti del R. Istituto Veneto di Scienze, Lettere ed Arti. Venezia.
- Atti Napoli Atti della Reale Accademia delle Scienze fisiche e matematiche a Napoli.
- Bayer. Ind. Gew. Bayerisches Industrie- und Gewerbeblatt. München.
- Beitr. chem. Physiol. Beiträge zur chemischen Physiologie und Pathologie.
- Ber. Zeitschrift für die gesamte Biochemie. Braunschweig.
- Ber. Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft. Berlin. — *Ref.* Die mit besonderer Seitenzählung versehenen Bände „Referate, Patente, Nekrologe“.
- Ber. . . . S. a. Sitzungsber. . . .
- Ber. Berl. Akad. Sitzungsberichte der (kgl.) preußischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin. (Bis 1881: Monatsberichte. . . .)
- Ber. Böhm. Ges. Sitzungsberichte der (Kgl.) Böhmisches Gesellschaft der Wissenschaften. Prag.
- Ber. d. Bot. Ges. Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft. Berlin.
- Ber. d. Pharm. Ges. Berichte der deutschen pharmaceutischen Gesellschaft Berlin.
- Ber. d. physik. Ges. Berichte der deutschen physikalischen Gesellschaft. Braunschweig.
- Ber. Erl. Sitzungsberichte der physikalisch-medizinischen Sozietät in Erlangen.
- Ber. Ges. Freiburg Berichte der Naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg i. B.
- Ber. Ges. Marburg Sitzungsberichte der Gesellschaft zur Beförderung der gesamten Naturwissenschaften zu Marburg.
- Berg-hütt. Jahrb. Berg- und hüttenmännisches Jahrbuch der (K. K.) Bergakademien zu Leoben und Pörsbrunn und der (Kgl.) ungarischen Bergakademie zu Schemnitz. Später . . . der (k. k.) montanistischen Hochschulen zu Leoben und Pörsbrunn. Wien.
- Berg-hütt. Rdsch. Berg- u. hüttenmännische Rundschau. Kattowitz.
- Berg-hütt. Ztg. Berg- und hüttenmännische Zeitung. Leipzig 1842 bis 1904. 63 Bände.
- Berl. Jahrb. Berlinisches Jahrbuch der Pharmacie. Berlin 1795 bis 1841. 45 Bände.
- Berl. klin. Wchschr. Berliner klinische Wochenschrift.
- Ber. Niederrhein. Ges. Sitzungsberichte der Niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde zu Bonn.
- Ber. Sächs. Ges. Siehe Sächs. Ber.
- Ber. Vers. d. Naturf. Amtlicher Bericht über die Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte.
- Ber. Wien. Akad. Sitzungsberichte der (K. K.) Akademie der Wissenschaften. [I] Mineralogie, Kristallographie usw.; [II<sup>a</sup>] Mathem., Physik; [II<sup>b</sup>] Chemie. Wien.
- Ber. Würzb. Sitzungsberichte der Physikalisch-Medizinischen Gesellschaft zu Würzburg.
- Berz. J. B. Jahresbericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften, der Chemie und Mineralogie. Von BERZELIUS.
- Bibl. univ. Bibliothèque universelle. Sciences et Arts. Genève 1816 bis 1835. 60 Bände. 2. Serie 1836 bis 1845 [auch als N. Bibl. univ.]. Dann Arch. phys. nat.
- Biederm. C.-B. Biedermann's Centralblatt für Agrikulturchemie und rationellen Landwirtschaftsbetrieb. Leipzig.
- Bih. Jernk. Ann. Bihang till Jernkontorets Annaler. Stockholm.
- Bih. Sv. Vet. Akad. Handl. Bihang till Kongliga Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar. Stockholm. Bis 1902. 28 Bände. Dann dafür Ark. Kem. Min.

|                           |                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
|---------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Biochem. Z.               | Biochemische Zeitschrift. Berlin.                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Boll. Chim. Farm.         | Bolletino chimico farmaceutico. Milano.                                                                                                                                                                                                                                           |
| Bot. Z.                   | Botanische Zeitung.                                                                                                                                                                                                                                                               |
| Br. Arch.                 | Archiv des Apothekervereins im nördlichen Deutschland von RUD. BRANDES. 1822 bis 1831. 39 Bände. Schmalkalden, Lemgo. Vorläufer des Arch. Pharm.                                                                                                                                  |
| Brass                     | Brass World and Platers' Guide. Seit 1905.                                                                                                                                                                                                                                        |
| Bull. Acad. Belg.         | Bulletin de l'Académie royale des Sciences et Belles Lettres de Belgique. Classe des Sciences. Bruxelles.                                                                                                                                                                         |
| Bull. Acad. Crac.         | Bulletin international de l'Académie des Sciences de Cracovie. S. a. Anz. Akad. Krakau.                                                                                                                                                                                           |
| Bull. Acad. Pétersb.      | Bulletin de l'Académie impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg.                                                                                                                                                                                                               |
| Bull. Am. Inst. Min. Eng. | Bimonthly Bulletin of the American Institute of Mining Engineers. New York.                                                                                                                                                                                                       |
| Bull. Assoc. Belg.        | Bulletin de l'Association Belge des Chimistes. Vorgänger von Bull. soc. chim. Belg. Bruxelles.                                                                                                                                                                                    |
| Bull. Assoc. franç.       | Bulletin de l'Association française pour l'avancement des Sciences.                                                                                                                                                                                                               |
| Bull. Assoc. Suçr.        | Bulletin de l'Association des chimistes de sucrerie et de distillerie de France et des colonies. Paris.                                                                                                                                                                           |
| Bull. Bur. Min.           | Bulletin of the Bureau of Mines.                                                                                                                                                                                                                                                  |
| Bull. Bur. Stand.         | Bulletin of the Bureau of Standards. Published by the Department of Commerce and Labour. Washington.                                                                                                                                                                              |
| Bull. géol.               | Bulletin de la Société géologique de France. Paris.                                                                                                                                                                                                                               |
| Bull. Geol. Inst. Ups.    | Bulletin of the Geological Institution of the University of Upsala. Upsala.                                                                                                                                                                                                       |
| Bull. Geol. Soc. Am.      | Bulletin of the Geological Society of America. New York and Rochester.                                                                                                                                                                                                            |
| Bull. sci. pharmacol.     | Bulletin des Sciences Pharmacologiques. Paris.                                                                                                                                                                                                                                    |
| Bull. soc. Bucarest       | Bulletin de la Société des Sciences de Bucarest. S. a. Bul. soc. Bucur.                                                                                                                                                                                                           |
| Bull. soc. chim.          | Bulletin de la Société chimique de France. Paris.                                                                                                                                                                                                                                 |
| Bull. soc. chim. Belg.    | Bulletin de la Société chimique de Belgique.                                                                                                                                                                                                                                      |
| Bull. soc. d'encourag.    | Bulletin de la Société d'encouragement pour l'Industrie nationale. Paris.                                                                                                                                                                                                         |
| Bull. soc. franç. minér.  | Bulletin de la Société franç. de Minéralogie. Paris.                                                                                                                                                                                                                              |
| Bull. soc. ind. min.      | Bulletin et comptes rendus mensuels de la Société de l'Industrie minière. Paris.                                                                                                                                                                                                  |
| Bull. soc. Moscou         | Bulletin de la Société impériale des Naturalistes de Moscou.                                                                                                                                                                                                                      |
| Bull. soc. Mulhouse       | Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse.                                                                                                                                                                                                                                  |
| Bull. soc. Pharm.         | Bulletin des travaux de la Société de Pharmacie (de Bordeaux).                                                                                                                                                                                                                    |
| Bull. soc. St. Pétersb.   | Journal der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft. St. Petersburg. S. a. J. russ. phys. Ges.                                                                                                                                                                            |
| Bul. soc. Bucur.          | Buletinul Societății Române de Științe din București.                                                                                                                                                                                                                             |
| Bul. soc. Rom.            | Buletinul Societății de Chimie din România.                                                                                                                                                                                                                                       |
| Carbid                    | Carbid und Acetylen. Berlin. S. a. Z. Calciumcarb.                                                                                                                                                                                                                                |
| Carnegie Inst.            | Carnegie Institute of Washington Publications.                                                                                                                                                                                                                                    |
| C.-B.                     | Chemisches Centralblatt, bis 1856 Pharmaceutisches Centralblatt [s. dieses]. Hamburg, Leipzig und Berlin. Bis 1918 bezeichnet I. das erste, II. das zweite Halbjahr; von 1919 ab I. und III. den wissenschaftlichen, II. und IV. den technischen Teil je des 1. und 2. Halbjahrs. |
| C.-B. Accumul.            | Centralblatt für Accumulatoren und Galvanotechnik Berlin. (Früher Centralblatt für Accumulatoren- und Elementenkunde. Halle a. S.)                                                                                                                                                |
| C.-B. Bakteriöl.          | Centralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde und Infektionskrankheiten. Jena.                                                                                                                                                                                                   |
| C.-B. Elektrot.           | Centralblatt für Elektrotechnik. Berlin. (Vorgänger der Elektrot. Z.)                                                                                                                                                                                                             |
| C.-B. Med.                | Centralblatt für innere Medizin. Leipzig.                                                                                                                                                                                                                                         |

- C.-B. Miner. Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Palaeontologie. Berlin.
- C.-B. Nahr.-Genußm. Centralblatt für Nahrungs- und Genußmittel-Chemie.
- C.-B. Physiol. Centralblatt für Physiologie. Leipzig, Wien.
- Chem. Abstr. Chemical Abstracts. Easton, Pa.
- Chem. App. Chemische Apparatur. Leipzig.
- Chem. Gaz. Chemical Gazette by W. FRANCIS. London 1842 bis 1859.
- Chem. Ind. Die Chemische Industrie. Berlin.
- Chem. Met. Engng. Chemical and Metallurgical Engineering. New York.  
Siehe Met. Chem. Engng.
- Chem. N. The Chemical News and Journal of Physical Science. London.
- Chem. Soc. Quart. J. Quarterly Journal of the Chemical Society of London. 1848 bis 1862. 15 Bände. London. Erste Serie des J. Chem. Soc.
- Chem. Trade J. The Chemical Trade Journal.
- Chem. Weekbl. Chemiker Weekblad.
- Chem. Ztg. Chemiker-Zeitung. Cöthen.
- Chem. Ztg. Rep. oder II. Chemisches Repertorium. Beiblatt zur Chemiker-Zeitung. Cöthen.
- Chem. Ztschr. Chemische Zeitschrift. Leipzig, später Berlin.
- Chim. I. Chimie et Industrie. Von 1918 ab.
- Cim. Il Cimento. Pisa.
- Compt. chim. Comptes rendus des travaux de chimie par LAURENT et GERHARDT. Paris 1849 bis 1851.
- Compt. rend. Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences. Paris.
- Compt. rend. Biol. Comptes rendus de la Société de Biologie.
- Compt. rend. Carlsberg. Comptes rendus des travaux du Laboratoire de Carlsberg. Kopenhagen. S. a. Medd. Carlsb.
- Compt. rend. Soc. Ind. min. Comptes rendus mensuels des Réunions de la Société de l'Industrie minière. St. Etienne.
- Crell. Ann. Chemische Annalen von Dr. LORENZ v. CRELL. Helmstedt und Leipzig. 1784 bis 1804. 40 Bände.
- Crell. chem. J. Chemisches Journal von Dr. LORENZ CRELL. Lemgo 1778 bis 1781. 6 Teile.
- Crell. N. Eutd. Die neuesten Entdeckungen in der Chemie, von Dr. LORENZ CRELL. Leipzig 1781 bis 1784. 12 Teile.
- Danske Skrifter Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs Skrifter. Kopenhagen.
- Danske Vidensk. Medd. Danske Videnskabernes Selskabs Mathematisk Fysiske Meddelelser.
- Danske Vidensk. Selsk. Forh. Oversigt over det Kongelige Danske Videnskabernes Selskabs Forhandling og dets Medlemmers Arbejder. Kopenhagen.
- D. Chem. Ztg. Deutsche Chemiker-Zeitung. Berlin.
- Denkschr. Wien. Akad. Denkschriften der (kaiserlichen) Akademie der Wissenschaften. Wien.
- D. Indz. Deutsche Industriezeitung.
- Dingl. Dingler's Polytechnisches Journal. Stuttgart.
- D. Med. Wchschr. Deutsche medizinische Wochenschrift. Leipzig.
- D. Med. Ztg. Deutsche Medizinische Zeitung. Berlin.
- Du Bois Reymond's Arch. Arch. Anat. Physiol. [s. dieses], Physiologische Abteilung.
- D. Viertelj. Gesundh. Deutsche Vierteljahrsschrift für öffentliche Gesundheitspflege.
- D. Zuck. Deutsche Zuckerindustrie.
- Eclair. él. L'Eclairage électrique. Paris. Fortsetzung von La Lumière électrique. Von 1908 ab wieder unter letzterem Titel als 2. Serie.
- Econ. Geol. Economic Geology. Lancaster, Pa.
- Edinb. J. Sc. The Edinburgh Journal of Science by D. BREWSTER. Edinburgh und London 1824 bis 1829. 10 Bände. Dann 2. Serie.
- Edinb. med. J. Medical Journal of Edinburgh.

- Edinb. phil. J. The Edinburgh Philosophical (und New Philosophical) Journal by ROB. JAMESON.
- Electr. The Electrician. London.
- Electro-Chem. The Electro-Chemist and Metallurgist. London.
- Electrochem. Ind. Electrochemical Industry (Oktober 1902 bis Dezember 1904, Band 1 und 2), später Electrochemical and Metallurgical Industry, von 1910 ab Met. Chem. Engng. [s. dieses]. New York.
- Elektrochem. Techn. Elektrochemische Technik. Berlin.
- Elektrochem. Z. Elektrochemische Zeitschrift. Berlin.
- Elektrot. Anz. Elektrotechnischer Anzeiger. Berlin.
- Elektrot. Rdsch. Elektrotechnische Rundschau. Frankfurt a. M.
- Elektrot. Z. Elektrotéchnische Zeitschrift. Berlin. Von 1880 ab.
- El. Eng. The Electrical Engineer. London.
- El. Engng. Electrical Engineering. London.
- El. Rev. Lond. The Electrical Review. London.
- El. Rev. N. Y. Electrical Review. New York. Von 1909 ab: Electrical Review and Western Electrician. Chicago.
- El. World Electrical World; von 1899 bis 1904 Electrical World and Engineer; von 1874 bis 1882 The Operator; von 1883 bis 1898 The Operator and Electrical World. New York.
- Eng. The Engineer. London.
- Eng. Min. J. The Engineering and Mining Journal. New York. Von Bd. 113 (1922) ab: Engineering and Mining Journal-Press.
- Engng. Engineering. London.
- Ferrum Ferrum. (Teilweise Fortsetzung von Metall.) Halle a. S.
- Forh. Vidensk. Forhandlinger i Videnskapselskabet i Kristiania.
- Gazz. chim. ital. Gazzetta chimica italiana. Palermo, Rom.
- Gehl. Neues allgemeines Journal der Chemie von A. F. GEHLEN. Berlin 1803 bis 1805. 6 Bände. — Gehl. [2] oder N. Gehl.: Journal für die Chemie und Physik von A. F. GEHLEN, Berlin, und Journal für die Chemie, Physik und Mineralogie von A. F. GEHLEN. Berlin 1806 bis 1810. 9 Bände. Vorläufer von Schw.
- Gén. civ. Le Génie civil. Paris.
- Geol. Fören. Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar.
- Ges. Wiss. Götting. Abhandlungen der (Königlichen) Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen.
- Gießz. Gießerei-Zeitung. Berlin.
- Gilb. Annalen der Physik, später der Physik und physikalischen Chemie, von L. W. GILBERT. Halle und Leipzig 1799 bis 1824. 76 Bände. Vorläufer von Pogg.
- Giorn. Farm. Giornale di Farmacia, di Chimica e di Scienze affini. Torino.
- GREN A. J. und GREN N. J. Journal der Physik von F. A. GREN. Halle u. Leipzig 1790 bis 1794, 8 Bände. — 1795 bis 1797, 4 Bände.
- Helv. Ch. A. Helvetica Chimica Acta. Basel u. Genf. Von 1918 ab.
- Hyg. Rdsch. Hygienische Rundschau. Berlin.
- Jahrb. geol. Landesanst. Jahrbuch der (Königlich) Preussischen geologischen Landesanstalt und Bergakademie zu Berlin.
- Jahrb. geol. Reichsanst. Jahrbuch der (k. k.) geologischen Reichsanstalt. Wien. Von 1850 ab.
- Jahrb. Miner. Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Petrefaktenkunde. Heidelberg. Nur von 1830 bis 1832. Dann: N. Jahrb. Miner.
- Jahrb. Phot. Jahrbuch für Photographie und Reproduktionstechnik. Halle a. S.
- Jahrb. prakt. Pharm. Jahrbuch für praktische Pharmacie und verwandte Fächer. Landau. Bis 1853. 27 Bände.
- Jahrb. Rad. Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik. Leipzig.

- Jahrb. Sachsen  
 J. Am. Chem. Soc.  
 J. anal. appl. Chem.  
 J. B.  
 J. Biol. Chem.  
 J. B. Physik. Ver.  
 J. B. Schles. Ges.  
 J. Chem. Soc.  
 J. Chim. méd.  
 J. Chim. Phys.  
 J. d'agric. prat.  
 Jenaer Z.  
 Jernk. Ann.  
 J. Franklin Inst.  
 J. Gasbel.  
 J. Hyg.  
 J. Ind. Eng. Chem.  
 J. Inst. El. Eng.  
 J. Inst. Met.  
 J. Ir. Steel Inst.  
 J. Min.  
 Ind. chim.  
 Ind. él.  
 Ind. électrochim.  
 Ind. Ir.  
 Instit.  
 Intern. Z. Met.  
 J. Pharm.  
 J. Pharm. d'Anvers  
 J. Pharm. Chim.  
 J. Phys.  
 J. Phys. Chem.  
 J. Phys. Chim.  
 J. Physiol.  
 J. polytechn.  
 J. prakt. Chem.  
 J. Proc. N. S. Wales  
 Jahrbuch für das Berg- und Hüttenwesen im Königreich Sachsen. Freiberg.  
 Journal of the American Chemical Society. New York.  
 Journal of analytical and applied Chemistry.  
 Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften; begründet von J. LIEBIG und H. KOPP, Gießen. Später von anderen herausgegeben. Braunschweig.  
 Journal of Biological Chemistry.  
 Jahresbericht des Physikalischen Vereins zu Frankfurt a. M.  
 Jahresbericht der schlesischen Gesellschaft für vaterländische Kultur. Breslau.  
 Journal of the Chemical Society. London. S. a. Chem. Soc. Quart. J.  
 Journal de Chimie médicale. Paris.  
 Journal de physique, de chimie, d'histoire naturelle et des arts. Paris 1771 bis 1823. 96 Bände. Siehe J. Phys. Chim. — *Oder* (von 1903 ab); Journal de chimie physique, électrochimie, radiochimie, thermo- chimie, mécanique chimique, stoechiométrie. Genève.  
 Journal d'agriculture pratique. Paris.  
 Jenaer Zeitschrift für Medizin und Naturwissenschaften, herausgegeben von der medizinisch-naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Jena. Leipzig 1864 bis 1871. 6 Bände.  
 Jern-Kontorets Annaler. Stockholm.  
 Journal of the Franklin Institute. Philadelphia.  
 Journal für Gasbeleuchtung und verwandte Beleuchtungsarten sowie für Wasserversorgung. München.  
 The Journal of Hygiene. Cambridge Univ. London.  
 The Journal of Industrial and Engineering Chemistry. Washington.  
 Journal of the Institution of Electrical Engineers. London. New York.  
 The Journal of the Institute of Metals. London. Seit 1909.  
 The Journal of the Iron and Steel Institute. London. Seit 1869.  
 Journal des Mines. Paris 1794 bis 1815. 38 Bände.  
 L'Industria chimica, mineraria e metallurgica. Torino.  
 L'Industrie électrique. Paris.  
 L'Industrie électro-chimique. Paris.  
 Industries and Iron. London.  
 L'Institut. Paris. [S. a. J. Pharm.]  
 Internationale Zeitschrift für Metallographie. Berlin. S. a. Z. Met.  
 Journal de pharmacie 1815 bis 1841, 27 Bände. Von 1842 ab J. Pharm. Chim. [S. dieses.]  
 Journal de Pharmacie. Organe de la Société de Pharmacie d'Anvers.  
 Journal de Pharmacie et de Chimie. Paris.  
 Journal de Physique théorique et appliquée. Paris. — 6. Serie: Journal de Physique et le Radium.  
 The Journal of Physical Chemistry. Ithaca, U. S. A.  
 Journal de Physique, de Chimie, d'Histoire naturelle et des Arts. Von 1798 ab beginnender Untertitel der seit 1771 erscheinenden *Observ. Mém.* (von deren 44. Bande ab). Paris bis 1823. 52 Bände. — S. a. J. Chim. Phys.  
 The Journal of Physiology. London.  
 Journal de l'école polytechnique. Paris 1797. 22 Hefte.  
 Journal für praktische Chemie. Leipzig.  
 Journal and Proceedings of the Royal Society of New South Wales.

|                          |                                                                                                                                                                                                         |
|--------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Ir. Age                  | The Iron Age. New York.                                                                                                                                                                                 |
| J. russ. phys. Ges.      | Journal de la Société physico-chimique russe. St. Pétersbourg. S. a. Bull. soc. St. Pétersb.                                                                                                            |
| J. Sci. Coll. Tokio      | The Journal of the College of Science, Imperial University of Tokio.                                                                                                                                    |
| J. Soc. Chem. Ind.       | Journal of the Society of Chemical Industry. London. Von Bd. 37 (1918) ab besondere Seitenzählung in „Transactions“ (bei den Referaten nicht besonders bezeichnet), „Review“ (R.) und „Abstracts“ (A.). |
| J. South Africa          | The Journal of the Chemical, Metallurgical and Mining Society of South Africa. Johannesburg.                                                                                                            |
| J. techn. Chem.          | Journal für technische und ökonomische Chemie. 18 Bände. Leipzig 1822 bis 1833. Vorgänger des J. prakt. Chem.                                                                                           |
| J. Wash. Acad.           | Journal of the Washington Academy of Sciences. Baltimore, Md.                                                                                                                                           |
| Kastn. Arch.             | Archiv für die gesamte Naturlehre, von 1830 an, mit dem 19. Bande, unter dem Titel „Archiv für Chemie und Meteorologie“. Nürnberg 1824 bis 1834. 26 Bände.                                              |
| Koll. Z.                 | Kolloid-Zeitschrift. Dresden. Fortsetzung der Z. Chem. Ind. Koll.                                                                                                                                       |
| K. Sv. Vet. Akad. Handl. | Kongliga Svenska Vetenskaps Akademiens Handlingar. Stockholm.                                                                                                                                           |
| Laboratory               | Laboratory. London 1867. 2 Bände.                                                                                                                                                                       |
| Landw. Jahrb.            | Landwirtschaftliche Jahrbücher. Berlin.                                                                                                                                                                 |
| Landw. Versuchsstat.     | Die landwirtschaftlichen Versuchsstationen. Berlin.                                                                                                                                                     |
| L'Ind. électrochim.      | L'Industrie Electro-Chimique. Revue mensuelle. Paris.                                                                                                                                                   |
| Lond. Edinb. Mag. J.     | Siehe Phil. Mag. J.                                                                                                                                                                                     |
| Lnm. él.                 | La Lumière électrique. Paris. Vorläufer und (als 2. Serie) Fortsetzung von Eclair. él.                                                                                                                  |
| Lunds Årsskr.            | Lunds Universitets Årsskrift. Lund. Dieselbe Zeitschrift wie Acta Lund.                                                                                                                                 |
| Maandbl. Nat.            | Maandblad voor Naturwetenschappen.                                                                                                                                                                      |
| Mag. Pharm.              | Magazin der Pharmacie. Karlsruhe 1823 bis 1831. 36 Bände.                                                                                                                                               |
| Medd. Carlsb.            | Meddelers fra Carlsberg Labor. S. a. Compt. rend. Carlsberg.                                                                                                                                            |
| Medd. Grönl.             | Meddelelser om Grönland.                                                                                                                                                                                |
| Medd. Nobel              | Meddelanden från K. Svenska Vetenskaps Akademiens Nobelinstitut. Uppsala.                                                                                                                               |
| Mém. Acad. Belg.         | Mémoires couronnés et autres mémoires publiés par l'Académie royale de Belgique.                                                                                                                        |
| Mém. Acad. Pétersb.      | Mémoires de l'Académie impériale des Sciences de St. Pétersbourg.                                                                                                                                       |
| Mém. acad. sc.           | Mémoires de l'Académie des Sciences. Paris.                                                                                                                                                             |
| Mém. Eng. Kyoto          | Memoirs Coll. Science Eng. Kyoto Imp. Univ.                                                                                                                                                             |
| Mém. phys. nat.          | Mémoires de la Société de physique et d'histoire naturelle de Genève.                                                                                                                                   |
| Mém. Proc. Manch.        | Memoirs and Proceedings of the Manchester Literary and Philosophical Society. (Manchester Memoirs.)                                                                                                     |
| Mém. Soc. Liège          | Mémoires de la Société Royale des Sciences de Liège.                                                                                                                                                    |
| Met.                     | Metall.                                                                                                                                                                                                 |
| Metall.                  | Metallurgie. Halle a. S. Von Oktober 1912 ab teils Met. Erz, teils Ferrum [s. diese].                                                                                                                   |
| Metallarb.               | Metallarbeiter. Berlin.                                                                                                                                                                                 |
| Met. Chem. Engng.        | Metallurgical and Chemical Engineering. New York. Fortsetzung von Electrochem. Ind. Vom 1. Juli 1918 (Bd. 19) ab: Chem. Met. Engng.                                                                     |
| Met. Erz                 | Metall und Erz. Siehe Metall.                                                                                                                                                                           |
| Met. Ind.                | Metall Industry, entweder London (Lond.) oder New York (N. Y.).                                                                                                                                         |
| Min. Eng. World          | Mining and Engineering World. Chicago.                                                                                                                                                                  |
| Miner. Mag.              | Mineralogical Magazine und Journal of the Mineralogical Society. London. Von 1877 ab.                                                                                                                   |

- Miner. Mitt. Mineralogische (seit 1878 neue Folge [II]: und petrographische) Mitteilungen. Wien.
- Mines Min. Mines and Minerals. Scranton, Pa., u. Denver.
- Min. J. The Mining Journal. London.
- Min. Ind. The Mineral Industry. New York and London. (Die Jahre bei den Quellenangaben sind die Berichtsjahre, nicht die Erscheinungsjahre.)
- Min. Met. Mining and Metallurgy.
- Min. Sci. Pr. Mining and Scientific Press. Chicago. Seit 1848.
- Mitt. Gesch. Med. Naturw. Mitteilungen zur Geschichte der Medizin und der Naturwissenschaften. Hamburg.
- Mitt. Materialpr. Mitteilungen aus dem (Königlichen) Materialprüfungsamt zu Groß-Lichterfelde-West. Berlin. S. a. Mitt. Techn. Versuchsanst.
- Mitt. Techn. Gew.-Mus. Mitteilungen des Technologischen Gewerbemuseums. Wien.
- Mitt. Techn. Versuchsanst. Mitteilungen aus den kgl. Technischen Versuchsanstalten zu Berlin. Vorläufer von Mitt. Materialpr.
- Mitt. Wasserversorg. Mitteilungen der (kgl.) Prüfungs-Anstalt für Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung.
- Monatsh. Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften. Wien.
- Monit. scient. Moniteur scientifique du Docteur Quesneville. Paris.
- Münch. Med. Wchschr. Münchener Medizinische Wochenschrift. München.
- Nachr. Götting. Nachrichten von der (kgl.) Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. Berlin.
- Nat. The Nature. London.
- Naturw. Die Naturwissenschaften.
- Naturw. Rdsch. Naturwissenschaftliche Rundschau. Von 1912 ab vereinigt mit Naturw.
- N. Cim. Il Nuovo Cimento. Pisa.
- Nederl. Tijdschr. Pharm. Nederlandsch Tijdschrift voor Pharmacie, Chemie en Toxicologie. Haag 1884 bis 1902. Von 1868 bis 1881: Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland. vgl. Edimb. phil. J.
- N. Edimb. Phil. J. Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Petrofaktenkunde (bis 1862), bzw. . . . und Paläontologie (seit 1863). Stuttgart. Vgl. Jahrb. Miner.
- N. Jahrb. Miner. Neues Jahrbuch für Pharmacie und verwandte Fächer. Speyer. 1854 bis 1872. 38 Bände.
- N. J. Pharm. Dasselbe wie Journal de Pharmacie et de Chimie, 3<sup>me</sup> série.
- N. Mag. Naturw. Nyt Magazin för Naturvetenskap. Kristiania.
- Nova Acta Upsal. Nova acta regiae societatis scientiarum. Uppsala.
- N. Quart. J. Sci. Zweite Serie des Quart. J. Sci. 1827 bis 1830. 7 Bände.
- N. Repert. Neues Repertorium für Pharmacie. München.
- N. Tr. Neues Journal der Pharmacie von J. B. Trommsdorff. Leipzig 1817 bis 1834, 27 Bände. S. a. Tr.
- Observ. Mém. Observations et mémoires sur la physique, sur l'histoire naturelle et sur les arts et métiers. Paris 1773 bis 1823, 97 Bände. S. a. J. Phys. Chim.
- Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh. Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar. Stockholm. 59 Bände bis 1902. Dann dafür: Ark. Kem. Min.
- Öfvers. Finska Förh. Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societätens Förhandlingar. Helsingfors.
- Oest. Chem. Ztg. Oesterreichische Chemiker-Zeitung. Wien.
- Oest. Z. Berg-Hüttenw. Oesterreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen. Wien.
- Pasteur Ann. Annales de l'Institut Pasteur. Paris.
- Pfügers Arch. vgl. Arch. Physiol.
- Pharm. Archs. Pharmaceutical Archives.

- Pharm. C.-B. Chemisch-pharmaceutisches Centralblatt, seit 1857 C.-B.  
 Pharm. C.-H. Pharmaceutische Centralhalle für Deutschland. Berlin.  
 Pharm. J. The Pharmaceutical Journal and Transactions. London  
 Pharm. Post Pharmaceutische Post. Wien.  
 Pharm. Rev. Pharmaceutical Review.  
 Pharm. Trans. vgl. Pharm. J.  
 Pharm. Viertelj. Vierteljahrsschrift für praktische Pharmacie. 1852  
 bis 1873, 22 Bände. S. a. Viertelj. prakt. Pharm.  
 Pharm. Weekbl. Pharmaceutisch Weekblad. Amsterdam.  
 Pharm. Z. Rußl. Pharmaceutische Zeitschrift f. Rußland. St. Petersburg.  
 Pharm. Z. Pharmaceutische Zeitung. Berlin.  
 Philipp J. Sci. The Philippine Journal of Science.  
 Phil. Mag. Philosophical Magazine. London 1798 bis 1826, 68  
 Bände. Dann als Ann. Phil. bis 1832, als Phil. Mag.  
 J. (oder Phil. Mag. [3]) bis 1850. Von da ab wieder  
 als Phil. Mag.  
 Phil. Mag. Ann. The Philosophical Magazine and Annals. 1827 bis  
 1832, 11 Bände.  
 Phil. Mag. J. The London and Edinburgh (and Dublin) Philosophical  
 Magazine and Journal of Science. 1832 bis 1850,  
 37 Bände. Häufig auch als Phil. Mag. [3] zitiert.  
 Phil. Trans. Siehe Trans. Roy. Soc.  
 Phot. Arch. Photographisches Archiv.  
 Phot. Corr. Photographische Correspondenz.  
 Phys. Ber. Physikalische Berichte.  
 Physikal. Z. Physikalische Zeitschrift. Leipzig  
 Phys. Rev. The Physical Review. Lancaster, Pa.  
 Pogg. Annalen der Physik und Chemie, herausgegeben von  
 J. C. POGGENDORFF. Leipzig 1824 bis 1873. Von  
 1877 bis 1899 von WIEDEMANN (s. Wied. Ann.).  
 Von 1900 ab von DRUDE, später von W. WIEN  
 und M. PLANCK (s. Ann. Phys.) fortgeführt.
- Polyt. C.-B. Polytechnisches Centralblatt. Berlin.  
 Polyt. Notizbl. Polytechnisches Notizblatt. Frankfurt a. M.  
 Proc. Acad. Wash. Proceedings of the National Academy of Sciences  
 Washington.  
 Proc. Am. Acad. Proceedings of the American Academy of Arts and  
 Sciences. Boston.  
 Proc. Am. Inst. El. Eng. Proceedings of the American Institute of Electrical  
 Engineers. New York.  
 Proc. Am. Ir. Proceedings of the American Iron and Steel Institute.  
 New York.  
 Proc. Am. Phil. Soc. Proceedings of the American Philosophical Society.  
 Philadelphia.  
 Proc. Australas. Proceedings of the Australasian Institute of Mining  
 Engineers. Melbourne.  
 Proc. Birmingh. Phil. Soc. Proceedings of the Birmingham Philosophical Society.  
 Proc. Cambridge Phil. Soc. Proceedings of the Cambridge Philosophical Society.  
 Proc. Chem. Soc. Proceedings of the Chemical Society of London.  
 Proc. Edinb. Soc. Proceedings of the Royal Society of Edinburgh.  
 Proc. Frankl. Inst. Proceedings of the Franklin Institute.  
 Proc. Ir. Acad. Proceedings of the Royal Irish Academy. Dublin.  
 Proc. Manch. Soc. Proceedings of the Manchester Literary and Philo-  
 sophical Society.  
 Proc. Nat. Acad. Siehe Proc. Acad. Wash.  
 Proc. Phys. Soc. Proceedings of the Physical Society of London.  
 Proc. Roy. Soc. Proceedings of the Royal Society of London.
- Quart. J. Geol. Soc. The quarterly Journal of the Geological Society.  
 London.  
 Quart J. Sc. The quarterly Journal of Science, Literature and Art.  
 London 1816 bis 1827, 22 Bände. New Series: siehe  
 N. Quart. J. Sci.
- Rad. Le Radium. La radioactivité, les radiations et les  
 sciences qui s'y rattachent. Paris.



- Rass. Min  
Rec. trav. chim Pays-Bas
- Reud. fis. Nap.
- Rend. Ist. Lomb.
- Rend. soc. chim.  
Rep. Brit. Assoc.
- Report.
- Repert. anal. Chem.
- Répert. Chim. appl.
- Report Pat. Invent.  
Rev. Chim. anal. appl.
- Rev. chimica  
Rev. Chim. ind.  
Rev. él.  
Rev. Electrochim.  
Rev. gén. Chim. pure appl.  
Rev. intern. falsif.
- Rev. Mét.  
Rev. Mét. Extr.
- Rev. Min.
- Rev. minera  
Riv. Miner.  
Riv. sc. indust.
- Sächs. Ber.
- Sc. Abstr.
- Scher. Ann.
- Scher. J.
- Scher. N. Bl.  
School Min.  
Schrift. Marburg
- Schw.
- Schweiz. Wechschr. Pharm.
- Sci. Proc. Dublin  
Sci. Rep. Tôhoku
- Silikat  
Sitzungsber. . . .  
Sitzungsber. Bayr. Akad.
- Sitzungsber. Erl.
- Sitzungsber. Ver. Gewerbfl.
- Rassegna Mineraria, Metallurgica e Chimica. Roma.  
Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas et de la Belgique. Leiden.  
Rendiconto dell' accademia delle scienze fisiche e matematiche. Napoli.  
Rendiconto dell Reale Istituto Lombardo di scienze e lettere. Milano.  
Rendiconto della società chimica italiana. Rom.  
Reports of the Meetings of the British Association for the Advancement of Science. London.  
Repertorium für die Pharmacie. Nürnberg und Erlangen 1815 bis 1851.  
Repertorium der analytischen Chemie für Handel, Gewerbe u. öffentl. Gesundheitspflege. Hamburg u. Leipzig.  
Répertoire de Chimie pure et appliquée. Paris 1858 bis 1863. Von 1864 ab unter dem Titel Bulletin de la Société chimique de Paris. [Bull. soc. chim.]  
Report of Patent Inventions. London.  
Revue de Chimie analytique appliquée à l'industrie, à l'agriculture. Paris.  
Revista de chimica pura e applicada. Lissabon.  
Revue de chimie industrielle.  
La Revue électrique. Paris.  
Revue d'Electrochimie et d'Electrometallurgie. Paris.  
Revue générale de Chimie pure et appliquée. Paris.  
Revue internationale des falsifications et d'analyse des denrées alimentaires.  
Revue de Métallurgie. Paris.  
Extraits de la Revue de Métallurgie. Beiblatt mit besonderer Seitenzählung.  
Revue universelle des mines, de la métallurgie, des travaux publics, des sciences et des arts appliqués à l'industrie. Paris et Liège.  
Revista minera, metalurgica y de ingenieria. Madrid.  
Rivista di Mineralogia et Cristallographia italiana.  
Rivista scientifica industriale. Florenz.
- Berichte über die Verhandlungen der (kgl.) sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften. Leipzig.  
Science Abstracts. London u. New York. Section A: Physics. Section B: Electrical Engineering.  
Allgemeine Nordische Annalen für die Chemie. St. Petersburg 1819 bis 1822, 8 Bände.  
Allgemeines Journal der Chemie. Leipzig 1799 bis 1803, 10 Bände.  
Nordische Blätter für die Chemie. Halle 1817.  
The School of Mines Quarterly. New York.  
Schriften der Gesellschaft zur Beförderung der gesamten Naturwissenschaften zu Marburg.  
Journal für Chemie und Physik. Nürnberg und Halle 1811 bis 1833, 69 Bände. Vorgänger von J. prakt. Chem.  
Schweizerische Wochenschrift für Chemie und Pharmacie. Zürich.  
The Scientific Proceedings of the Royal Dublin Society.  
Science Reports of the Tôhoku Imperial Society. Sendai, Japan.  
Silikat-Zeitschrift. Coburg.  
S. a. Ber. . . .  
Sitzungsberichte der bayrischen Akademie der Wissenschaften. München.  
Sitzungsberichte der physikalisch-medizinischen Gesellschaft zu Erlangen.  
Sitzungsberichte des Vereins zur Beförderung des Gewerbfließes. Berlin.

|                              |                                                                                                                   |
|------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Skand. Arch. Physiol.        | Skandinavisches Archiv für Physiologie. Helsingfors.                                                              |
| Staz. sperim. agrar.         | Le Stazioni sperimentali agrarie italiane. Modena.                                                                |
| St. Eisen                    | Stahl und Eisen. Düsseldorf.                                                                                      |
| Sv. Farm. Tidskr.            | Svensk Farmaceutisk Tidskrift. Stockholm.                                                                         |
| Sv. Kem. Tidskr.             | Svensk Kemisk Tidskrift. Stockholm.                                                                               |
| Sv. Vet. Akad. Handl.        | Siehe K. Sv. Vet. Akad. Handl.                                                                                    |
| <br>                         |                                                                                                                   |
| Tagebl. Naturf.              | Tageblatt der Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte.                                                     |
| Taschenb.                    | Taschenbuch für Scheidekünstler und Apotheker. Weimar und Jena. 1780 bis 1829, 50 Bände.                          |
| Techn. J. B.                 | vgl. WAGNERS Jahresber.                                                                                           |
| Tek. Tidskr.                 | Teknisk Tidskrift. Stockholm.                                                                                     |
| Tidskr. Kemi                 | Tidskrift for Kemi, Farmaci og Therapie. Kristiania.                                                              |
| Tidsskr. Phys. Kem.          | Tidsskrift og Nyt Tidsskrift for Physik og Kemi. Kopenhagen.                                                      |
| Tr.                          | Journal der Pharmacie von J. B. TROMMSDORFF. Leipzig 1794 bis 1816. 25 Bände. S. a. N. Tr.                        |
| Trans. Am. Electrochem. Soc. | Transactions of the American Electrochemical Society. Philadelphia.                                               |
| Trans. Am. Inst. Met.        | Transactions of the American Institute of Metals. Depew, N. Y.                                                    |
| Trans. Am. Inst. Min. Eng.   | Transactions of the American Institute of Mining Engineers. Philadelphia.                                         |
| Trans. Dubl. Soc.            | Scientific Transactions of the Royal Dublin Society.                                                              |
| Trans. Edinb.                | Transactions of the Royal Society of Edinburgh.                                                                   |
| Trans. Faraday Soc.          | Transactions of the Faraday Society. London.                                                                      |
| Trans. Nova Scot. Inst.      | Transactions of the Nova Scotian Institute of Science. Halifax.                                                   |
| Trans. N. Y. Acad.           | Transactions of the New York Academy of Science. New York.                                                        |
| Trans. Proc. Can.            | Transactions and Proceedings of the Royal Society of Canada. Ottawa, Ont.                                         |
| Trans. Proc. Min.            | Transactions and Proceedings of the Institution of Mining and Metallurgy.                                         |
| Trans. Roy. Can.             | Transactions of the Royal Canadian Institute. Toronto.                                                            |
| Trans. Roy. Soc.             | Philosophical Transactions of the Royal Society of London.                                                        |
| <br>                         |                                                                                                                   |
| Upsala Årsskr.               | Upsala Universitets Årsskrift.                                                                                    |
| Upsala Förh.                 | Upsala Läkareförenings Föreläsningar.                                                                             |
| U. St. Geol. Surv. Bull.     | Vom United States Geological Survey in Washington herausgegebene mit fortlaufenden Nummern bezeichnete Bulletins. |
| <br>                         |                                                                                                                   |
| Verh. d. physik. Ges.        | Verhandlungen der deutschen physikalischen Gesellschaft. Berlin. Fortsetzung von Verh. physik. Ges.               |
| Verh. geol. Reichsanst.      | Verhandlungen der (K. K.) Geologischen Reichsanstalt. Wien.                                                       |
| Verh. Ges. Naturf.           | Verhandlungen der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Aerzte. Leipzig.                                       |
| Verh. physik. Ges.           | Verhandlungen der physikal. Gesellschaft in Berlin, 1882 bis 1892. S. a. Verh. d. physik. Ges.                    |
| Verh. russ. min. Ges.        | Verhandlungen der russisch-kaiserlichen mineralogischen Gesellschaft zu St. Petersburg.                           |
| Verh. Ver. Gewerbfl.         | Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfließes. Berlin.                                              |
| Verh. Ver. Heidelb.          | Verhandlungen des naturhistorisch-medizinischen Vereins zu Heidelberg.                                            |
| Verh. Ver. Rheinfl.          | Verhandlungen des naturhistorischen Vereins der preußischen Rheinlande und Westfalens. Bonn.                      |
| Verh. Würzb.                 | Verhandlungen der physikalisch-medizinischen Gesellschaft zu Würzburg.                                            |

- Verslag Akad. Amst.      Verslag van de gewone vergadering der Wis- en Natuurkundige Afdeeling, Koninklyke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.
- Veröff. Gesundh.      Veröffentlichungen des (kaiserlichen) Gesundheitsamtes Berlin.
- Vidensk. Selsk. Forh.      Forhandlingar i Videnskabs-Selskabet. Kristiania.
- Vidensk. Skr.      Videnskapselskabet's Skrifter. Mat.-Naturw. Klasse.
- Viertelj. Chem. Nahrungs-      Vierteljahrsschrift über die Fortschritte auf dem Gebiete der Chemie der Nahrungs- und Genußmittel. Vorläufer von Z. Unters. Nahr.-Genußm.
- Viertelj. ger. Med.      Vierteljahrsschrift für gerichtliche Medicin n. öffentliches Sanitätswesen.
- Viertelj. prakt. Pharm.      Vierteljahrsschrift für praktische Pharmacie. München. S. a. Pharm. Viertelj.
- Viertelj. Zürich      Siehe Züricher Vierteljahrsschr.
- Wagners Jahresber.      Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie. Herausgegeben von WAGNER, später von FERR. FISCHER; seit dem 57. Jahrgange (für 1911) bearbeitet von P. F. SCHMIDT u. B. RASSOW. Leipzig. S. a. Techn. J. B.
- Wechschr. Brau.      Wochenschrift für Brauerei. Berlin.
- Wied. Ann.      Annalen der Physik und Chemie (WIEDEMANN). Fortsetzung von Pogg. Seit 1900 Ann. Phys.
- Wied. Beibl.      Beiblätter zu WIEDEMANN's Annalen. Leipzig.
- Wien. Anz.      Siehe Anz. Wien. Akad.
- Z. anal. Chem.      Zeitschrift für analytische Chemie. Wiesbaden.
- Z. angew. Chem.      Zeitschrift für angewandte Chemie. Berlin. Leipzig. — II. Referate, III. = Wirtschaftlicher Teil (später auch Ausgabe B.).
- Z. anorg. Chem.      Zeitschrift für anorganische (später: nnd allgemeine) Chemie. Hambng, dann Leipzig.
- Z. Apparatenk.      Zeitschrift für chemische Apparatenkunde. Berlin.
- Z. Baln.      Zeitschrift für Balneologie, Klimatologie und Kurort-hygiene.
- Z. Bel.      Zeitschrift für Beleuchtungswesen, Heiz- und Lüftungs-technik. Berlin.
- Z. B. H. Sal.      Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinen-Wesen in dem Preussischen Staate. Berlin.
- Z. Biol.      Zeitschrift für Biologie. München.
- Z. Calcinmcarb.      Zeitschrift für Calciumcarbid-Fabrikation, Acetylen- und Kleinbeleuchtung. Berlin. Jetzt Carbid.
- Z. Chem.      Kritische Zeitschrift für Chemie, Physik nnd Mathematik (von 1858 bis 1862); dann (von 1863 bis 1864) „Zeitschrift für Chemie und Pharmacie, Archiv und kritisches Journal“. Neue Folge [2] als „Zeitschrift für Chemie“. Leipzig 1865 bis 1871, 7 Bände.
- Z. Chem. Ind.      Zeitschrift für Chemische Industrie.
- Z. Chem. Ind. Koll.      Zeitschrift für Chemie nnd Industrie der Kolloide. Dresden. Vom 13. Jahrgange (1913) ab: Kolloid-Z.
- Z. compr. fl. Gase.      Zeitschrift für komprimierte u. flüssige Gase. Weimar.
- Z. d. Geol. Ges.      Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft. Berlin. Von 1849 ab.
- Z. Elektrochem.      Zeitschrift für Elektrochemie (später: nnd angewandte physikalische Chemie). Halle. — I. Jahrg. (1894 bis 1895) nnter dem Titel: Zeitschr. f. Elektrotechnik u. Elektrochemie.
- Z. Elektrot.      Zeitschrift für Elektrotechnik. Wien.
- Z. exp. Path.      Zeitschrift für experimentelle Pathologie und Therapie. Berlin. S. a. Z. ges. exp. Med.
- Z. ges. Branw.      Zeitschrift für das gesamte Brauwesen. München und Leipzig.
- Z. ges. exp. Med.      Zeitschrift für die gesamte experimentelle Medizin. Von Bd. 24 (1921) ab statt Z. exp. Path.

|                            |                                                                                                                                                         |
|----------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Z. ges. Kohlens.           | Zeitschrift für die gesamte Kohlensäureindustrie.                                                                                                       |
| Z. ges. Naturw.            | Zeitschrift für die gesamten Naturwissenschaften.<br>Halle. Berlin. Jetzt Z. Naturw.                                                                    |
| Z. ges. Schieß.            | Zeitschrift für das gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen. München.                                                                                      |
| Z. Hyg.                    | Zeitschrift für Hygiene. Leipzig.                                                                                                                       |
| Z. Instrum.                | Zeitschrift für Instrumentenkunde. Berlin.                                                                                                              |
| Z. klin. Med.              | Zeitschrift für klinische Medizin. Berlin.                                                                                                              |
| Z. Kryst.                  | Zeitschrift f. Krystallographic u. Mineralogie. Leipzig.                                                                                                |
| Z. Met.                    | Zeitschrift für Metallkunde. Berlin. Fortsetzung<br>von Intern. Z. Met., deren Bandzählung sie mit<br>Bd. 12 (1920) fortsetzt.                          |
| Z. Mikr.                   | Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie. Leipzig.                                                                                                 |
| Z. Naturw.                 | Zeitschrift für Naturwissenschaften. Organ des naturwissenschaftlichen Vereins für Sachsen-Thüringen<br>zu Halle a. S. Leipzig. [S. a. Z. ges. Naturw.] |
| Z. öffentl. Chem.          | Zeitschrift für öffentliche Chemie. Plauen.                                                                                                             |
| Z. österr. Ap.-Ver.        | Zeitschrift des allgemeinen österreichischen Apotheker-Vereins. Wien.                                                                                   |
| Z. Pharm.                  | Zeitschrift für Pharmacie. Bis 1860. Leipzig.                                                                                                           |
| Z. Phys.                   | Zeitschrift für Physik. Braunschweig. Seit 1920.                                                                                                        |
| Z. Physik                  | Zeitschrift für Physik und verwandte Wissenschaften.<br>Wien 1832 bis 1840, 7 Bände.                                                                    |
| Z. physik. Chem.           | Zeitschrift für physikalische Chemie, Stöchiometrie<br>und Verwandtschaftslehre. Leipzig.                                                               |
| Z. physik.-chem. Unterr.   | Zeitschrift für den physikalischen und chemischen<br>Unterricht. Berlin.                                                                                |
| Z. physiol. Chem.          | Zeitschrift für physiologische Chemie. Straßburg,<br>Berlin.                                                                                            |
| Z. prakt. Geol.            | Zeitschrift für praktische Geologie. Berlin.                                                                                                            |
| Z. Rübenz.                 | Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie.                                                                                                                   |
| Z. Spiritusind.            | Zeitschrift für Spiritusindustrie. Berlin.                                                                                                              |
| Züricher Vierteljahrsschr. | Vierteljahrsschrift der Naturforschenden Gesellschaft<br>in Zürich. Von 1856 ab jährlich ein Band.                                                      |
| Z. Unters. Nahr.-Genußm.   | Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Ge-<br>nußmittel, sowie der Gebrauchsgegenstände. Berlin.                                                |
| Z. Ver. d. Ing.            | Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure. Berlin.<br>Von 1857 ab.                                                                                   |
| Z. Ver. Zuckerind.         | Zeitschrift des Vereins [für die Rübenzucker-Industrie<br>im Zollverein (später im Deutschen Reich)]<br>der deutschen Zuckerindustrie. Berlin.          |
| Z. wiss. Phot.             | Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photo-<br>physik und Photochemie. Leipzig.                                                              |
| Z. Zucker. Böhm.           | Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen. Prag.                                                                                                        |

## B. Andere Abkürzungen.

|                                                             |                                                          |                                        |
|-------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| A. Alkohol.                                                 | gef. gefunden.                                           | red. reduziert, -en.                   |
| a. a. O. am angeführten Orte.                               | gel. gelöst.                                             | Red. Reduktion, Reduzieren.            |
| abs. absolut.                                               | geschm. geschmolzen.                                     | redd. reduzierend.                     |
| Ae. Aether (Aethyläther).                                   | Gew. Gewicht.                                            | s. siehe.                              |
| Aeq. Aequivalent, Aequivalente.                             | Ggw. Gegenwart.                                          | s. a. siehe auch.                      |
| äq. äquivalent.                                             | h. heiß.                                                 | schm. schmelzen, schmelzend, schmilzt. |
| äth. ätherisch.                                             | Herst. Herstellung.                                      | Schm. Schmelzen, Schmelze.             |
| alkal. alkalisch.                                           | k. kalt.                                                 | Schmp. Schmelzpunkt.                   |
| alkoh. alkoholisch.                                         | K. elektr. Dissoziations-Konst.                          | sd. sieden, siedend, siedet.           |
| amkal. ammoniakalisch.                                      | Kp. Siedepunkt.                                          | Sdp. Siedepunkt.                       |
| Am. P. Amerikanisches Patent.                               | Kp <sub>760</sub> . Siedepunkt bei 760 mm Druck.         | SE. Siemens-Einheit(en).               |
| anal. analytisch.                                           | konz. konzentriert.                                      | sll. sehr leicht löslich.              |
| anorg. anorganisch.                                         | Konz. Konzentration, -ieren.                             | spez. spezifisch.                      |
| At. Atom, -e.                                               | korr. korrigiert.                                        | spez. Gew. spezifisches Gewicht.       |
| Atm. Atmosphäre.                                            | krist. kristallisiert, -en.                              | swl. sehr wenig (schwer) löslich.      |
| B. Bildung.                                                 | Krist. das Kristallisieren, die Kristallisation.         | T. Gewichts-Teil, -Teile.              |
| ber. berechnet.                                             | kritsch. kristallinisch.                                 | techn. technisch.                      |
| Best. Bestimmung.                                           | l. löslich.                                              | Temp. Temperatur.                      |
| chem. chemisch.                                             | ll. leichtlöslich.                                       | u. Mk. unter dem Mikroskop.            |
| D. Dichte (Spez. Gewicht).                                  | Lsg. Lösung.                                             | unl. unlöslich.                        |
| D. <sup>16</sup> Spez. Gew. bei 16°.                        | M. Masse.                                                | Unters. Untersuchung.                  |
| D. <sup>20</sup> Spez. Gew. bei 20°, bezogen auf W. von 4°. | magn. magnetisch.                                        | V. Vorkommen.                          |
| D <sub>qdm</sub> Stromdichte auf 1 qdm Elektrodenfläche.    | mech. mechanisch.                                        | Verb. Verbindung.                      |
| DD. Dampfdichte.                                            | mkr. mikroskopisch.                                      | Verd. Verdünnung, Verdünnen.           |
| DE. Dielektrizitätskonstante.                               | Mol. Molekül, -e.                                        | verd. verdünnt, verdünnen.             |
| Darst. Darstellung.                                         | mol. molar, molekular.                                   | Verf. Verfahren.                       |
| Dest. Destillation.                                         | Mol.-Gew. Molekulargewicht.                              | Vers. Versuch.                         |
| dest. destilliert, destillieren.                            | Mol.-Refr. Molekularrefraktion.                          | vgl. vergleiche.                       |
| Dm. Durchmesser.                                            | n. normal. [z. B. n.H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .]    | vgl. a. vergleiche auch.               |
| D. R.-P. Deutsches Reichs-Patent.                           | N- an Stickstoff gebunden.                               | Vol. Volumen, Volumina.                |
| Einw. Einwirkung.                                           | Nd. Niederschlag.                                        | W. Wasser.                             |
| el. elektrisch.                                             | neutral. neutralisiert, -en.                             | w. warm.                               |
| elektrol. elektrolysieren, -t, elektrolytisch.              | O. Ohm.                                                  | WE. Wärmeeinheit.                      |
| EMK. Elektromotorische Kraft.                               | org. organisch.                                          | wl. wenig (schwer) löslich.            |
| Engl. P. Englisches Patent.                                 | oxd. oxydiert, -en.                                      | Wrkg. Wirkung.                         |
| Entw. Entwicklung.                                          | Oxd. Oxydation, Oxydieren.                               | wss. wässerig.                         |
| entw. entwickelt, -n.                                       | oxdd. oxydierend.                                        | Wssb. Wasserbad.                       |
| EP. Erstarrungspunkt.                                       | phys. physikalisch.                                      | Zers. Zersetzung.                      |
| F. Schmelzpunkt.                                            | Prod. Produkt.                                           | zers. zersetzen, zersetzend, zersetzt. |
| Fl. Flüssigkeit.                                            | % Prozent, wenn nicht anders angegeben: Gewichtsprozent. | zl. ziemlich löslich.                  |
| fl. flüssig.                                                | <sup>0</sup> / <sub>100</sub> Promille.                  | zll. ziemlich leicht löslich.          |
| Franz. P. Französisches Patent.                             | <sup>0</sup> / <sub>100</sub> ig prozentig.              | Zus. Zusammensetzung.                  |
|                                                             | <sup>0</sup> / <sub>1000</sub> ig promillig.             | zwl. ziemlich schwer löslich.          |
|                                                             | Rk. Reaktion.                                            |                                        |

Durch Verdopplung des Endbuchstabens wird der Plural ausgedrückt, z. B.: Lsgg. Lösungen, Ndd. Niederschläge. Ausgenommen sind die oben vermerkten Fälle.

# Inhalt

der zweiten Abteilung des vierten Bandes.

## Blei und Verbindungen.

Literatur: 1.

### Das Metall.

I. Name: 1.

II. Geschichte: 2, 795.

### III. Vorkommen.

A. Mineralien und Erze.

- a) Gediegen: 5, 795.
- b) Verbindungen.
  - $\alpha$ ) Uebersicht: 5, 795.
  - $\beta$ ) Bleiglanz: 10, 796.
  - $\gamma$ ) Lagerstätten: 19, 796.
- c) Verbreitung, Produktion: 22, 796.

B. Sonstige Vorkommen.

- a) Andere Mineralien, Flußsand, Fumarolen: 22, 798.
- b) Industrieprodd.: 23, 798.
- c) Nahrungs- und Genußmittel: 23, 798.
- d) Boden, Wasser: 24, 799.
- e) Pflanzen: 24, 799.
- f) Tiere: 24, 799.
- g) Niedere Organismen: 25.
- h) Sonne: 25.

### IV. Bildung und Darstellung.

A. Im Kleinen.

- a) Elektrolytisch: 25, 799.
- b) Auf andere Weise. Aus:
  - $\alpha$ ) Oxyd: 26.
  - $\beta$ ) Peroxyd: 27.
  - $\gamma$ ) Nitrat-Lösung: 27.
  - $\delta$ ) Sulfid: 27, 799.
  - $\epsilon$ ) Sulfit u. Sulfat: 27.
  - $\zeta$ ) Chlorid: 28.
  - $\eta$ ) Bromid u. Jodid: 28.
  - $\theta$ ) Phosphat: 28.
  - $\iota$ ) Carbonat u. organisch. Verb.: 28, 799.
- c) Reinigung: 799.

B. Im Großen.

Uebersicht: 28, 800.

B.<sup>1</sup> Gewinnung von Werkblei.

- a) Aus Bleiglanz.
  - $\alpha^1$ ) Allgemeines: 29.
  - $\alpha^2$ ) Röstreaktionsarbeit.
    - $\alpha$ ) Allgemeines: 29, 800.
    - $\beta$ ) In Flammöfen.
      - 1. Kärthener Verf.: 29.
      - 2. Englisches Verf.: 30.
      - 3. Tarnowitzer oder schlesisches Verf.: 30.
      - 4. Französisches oder Bretagne-Verf.: 31.
    - $\gamma$ ) In Herdöfen: 31, 800.
  - $\alpha^3$ ) Röstreduktionsarbeit.
    - $\alpha$ ) Allgemeines: 31.
    - $\beta$ ) Rösten.
      - $\beta^1$ ) Allgemeines: 32, 800.
      - $\beta^2$ ) Oxydierende Oberflächenröstung: 32.
      - $\beta^3$ ) Verblasen: 33, 800.
    - $\gamma$ ) Reduktionsarbeit (Schmelzen): 37, 801.
- a<sup>4</sup>) Entschwefeln durch Verschmelzen.
  - a<sup>4</sup>, a) Niederschlagsarbeit: 38, 801.
  - a<sup>4</sup>, b) Andere Verfahren: 801.
  - a<sup>5</sup>) Kombinierte Verfahren: 39.
  - a<sup>6</sup>) Elektrod. Verarbeitung von Bleiglanz: 39, 801.
- b) Aus komplexen Erzen: 40, 801.
- c) Aus geschm. u. gel. Verb.
  - c<sup>1</sup>) Schmelzflüssiger Weg: 41, 802.
  - c<sup>2</sup>) Nasser Weg: 41, 803.
- d) Aus nichtsulfidischen Erzen: 42, 804.

- e) Aus andern Rohstoffen.  
 e<sup>1</sup>) Ans noch nicht verhütteten n. den Erzeugnissen anderer Betriebe: 42, 804.  
 e<sup>2</sup>) Ans oxydischen Bleihütten-prodd.: 42, 805.
- B.<sup>2</sup> Raffinieren des Werkbleis.  
 a) Gewöhnliche Verff.: 44, 806.  
 b) Elektrolyse: 45, 806.
- V. Arten des Bleis und Nebenprodukte der Gewinnung.
- A. Handelsmarken des Bleis: 46, 807.
- B. Abfall-, Zwischen- und Nebenprodukte der Darstellung.  
 Allgemeines: 50, 807.  
 a) Bleistein: 50.  
 b) Bleischanm: 51.  
 c) Seigerdörner: 51.  
 d) Schlacken: 52, 807.  
 e) Rückstände ans Flamm- und Herdöfen: 53.  
 f) Bleispeisen: 54.  
 g) Ofenbrüche: 54.  
 h) Flugstaub: 54.  
 i) Bleirauch: 55.  
 k) Anodenschlamm: 55.  
 l) Künstliche Prodd.: 55.
- C. Varietäten der Handelsmarken.  
 a) Kristalle.  
 α) Darst., Bildung: 55, 807.  
 β) Hüttenprodd.: 56.  
 a\*) Bleispiegel: 808.  
 a<sup>b</sup>) Bleiwolle: 809.  
 b) Schwammiges: 56, 809.  
 c) Pulvriges: 56, 809.  
 c\*) Poröses: 809.  
 d) Schwarzes: 57, 810.  
 e) Kupferrotes: 57.  
 f) Pyrophores: 57.  
 g) Zerstäubtes nnd kolloides: 57, 810.  
 h) Allotropes: 58, 810.  
 i) Radioaktives: 58.
- VI. Eigenschaften.
- A. Atom, Molekül, Wertigkeit, Charakter.  
 a) Atom: 58, 811.  
 b) Molekül: 59, 812.  
 c) Wertigkeit: 59, 812.  
 d) Charakter: 59, 812.
- B. Physikalische Eigenschaften.  
 a) Strktnr.: 59, 812.  
 b) Dichte: 60, 814.  
 c) Härte: 61, 814.  
 d) Zähigkeit: 62, 815.  
 e) Festigkeit: 62, 816.  
 f) Dehnbarkeit, Brüchigkeit: 62, 816.  
 g) Elastizität, Kompressibilität: 63, 816.  
 g\*) Diffusion: 817.  
 h) Schall: 64, 817.  
 i) Geruch: 64.
- k) Optische Eigenschaften.  
 α) Farbe: 64.  
 β) Eigenstrahlung: 64, 817.  
 γ) Andere opt. Eigsch.: 64, 817.
- l) Verhalten gegen besondere Strahlen: 64, 817.
- m) Thermische Eigenschaften.  
 α) Verschiedenes: 65, 818.  
 β) Ausdehnung: 65, 818.  
 γ) Leitvermögen: 66, 818.  
 δ) Spezifische Wärme: 66, 819.  
 ε) Atomwärme: 67, 819.  
 ζ) Wärmebehandlung, Schweißbarkeit: 67, 819.  
 η) Schmelzen: 67, 820.  
 θ) Sieden u. Verdampfen: 68, 820.
- n) Magnetische Eigenschaften: 69, 821.
- o) Elektrische Eigenschaften.  
 1. Leitfähigkeit: 69, 821.  
 2. Thermoelektrisches: 71, 822.  
 3. Elektromagnetisches: 71, 822.  
 4. El. Entladungen: 72, 822.  
 5. Elektrokapillarität: 72.  
 6. Elektromotorisches Verhalten. Gegen Flüssigkeiten: 72, 822. Gegen Metalle u. C: 74, 823.  
 7. Elektrochem. Aequivalent: 75.  
 8. Passivität: 75.  
 9. Zerstäubung: 76, 823.
- C. Chemisches Verhalten.  
 Gegen:  
 a) Luft, O, O<sub>2</sub>: 76, 823.  
 b) H: 78.  
 c) N u. Stickoxyde: 78, 823.  
 d) S, Se, ihre gasförm. Verbh.: 78, 823.  
 e) Halogene, ihre gasförm. Verbh.: 79, 823.  
 f) P u. Phosphorhalogenide: 79.  
 g) C u. gas- oder dampfförmige C-Verbh.: 79.  
 h) andere Elemente: 80, 824.  
 i) Alkali- n. Erdalkalihydroxyde u. -sulfide: 82, 824.  
 k) NH<sub>3</sub> und NH<sub>4</sub>-Salze: 83, 824.  
 l) N-Säuren u. Salze: 83, 824.  
 m) S-Säuren n. Salze: 85, 824.  
 n) Halogensäuren n. Salze: 89, 825.  
 o) andere anorgan. Verbh.: 90, 825.  
 p) C-Säuren n. Salze: 91, 826.  
 q) Andere organische Stoffe: 92, 826.  
 r) Wasser.  
 r<sup>1</sup>) destilliertes.  
 α) gewöhnliches: 93, 826.  
 β) gasfreies: 94, 826.  
 γ) O enthaltendes: 94, 826.  
 δ) CO<sub>2</sub> enthaltendes: 96.  
 ε) O u. CO<sub>2</sub> enthaltendes: 96, 826.  
 ζ) salzhaltiges: 98.  
 r<sup>2</sup>) Wasserdampf: 98.  
 r<sup>3</sup>) unreines. — 2. bis 6. Einfluß der:  
 1. Verschiedenes: 99, 826.  
 2. Anionen einfacher Salze.  
 α) NO<sub>2</sub>' und NO<sub>3</sub>': 100, 827.  
 β) SO<sub>3</sub>": 101.

- γ) Cl<sup>-</sup>: 102.
- δ) CO<sub>3</sub><sup>''</sup>: 102.
- ε) SiO<sub>2</sub> und Silikate: 104.
- 3. Anionen in Salzgemischen:
  - α) NO<sub>3</sub><sup>'</sup>: 104.
  - β) SO<sub>3</sub><sup>''</sup>: 104.
  - γ) Cl<sup>-</sup>: 104.
  - δ) PO<sub>4</sub><sup>'''</sup>: 104.
  - ε) CO<sub>3</sub><sup>''</sup>: 105.
- 4. Kationen:
  - α) NH<sub>4</sub><sup>'</sup>: 105.
  - β) Ca<sup>''</sup>: 105, 827.
  - γ) Fe<sup>''</sup>: 107, 827.
- 5. Metalle: 107.
- 6. organischen Stoffe: 107, 827.
- s) Boden: 108, 827.
- t) Katalyt. Wrkgg.: 108, 828.

### Allgemeines über Legierungen u. Verbindungen.

#### I. Legierungsfähigkeit und -art: 109, 828.

#### II. Physikalische Eigenschaften.

Allgemeines: 828.

##### A. Mechanisches: 110, 828.

##### B. Optisches.

a) Spektrum: 110, 828.

b) Anderes: 113, 829.

##### C. Thermisches: 114.

##### D. Magnetisches: 114, 829.

##### E. Elektrische Eigenschaften.

##### E.<sup>1</sup> Elektrolyse.

a) Ionenbewegung: 115.

b) Leitfähigkeit: 115.

c) Ueber- u. Zersetzungsspannung: 116, 830.

d) Polarisation: 117.

e) Elektrolyt.

α) Chemische Beschaffenheit.

α<sup>1</sup>) Neutrale Lsgg.: 119, 830.

α<sup>2</sup>) Saure Lsgg.: 121, 830.

α<sup>3</sup>) Alkal. Lsgg. u. basische Salze: 131, 830.

α<sup>4</sup>) Zusatzstoffe: 132, 830.

α<sup>5</sup>) Nichtwässrig. Lsgg.: 132.

β) Mechanische Maßnahmen: 132.

γ) Verunreinigungen: 132.

δ) Schmelzfluß-Elektrolyse: 132, 830.

f) Elektroden.

α) Anode.

α<sup>1</sup>) Pb: 134, 831.

α<sup>2</sup>) PbO<sub>2</sub>: 136, 832.

α<sup>3</sup>) PbS: 137, 832.

β) Kathode.

β<sup>1</sup>) Pb: 137, 832.

β<sup>2</sup>) PbS: 139, 832.

g) Mit innerm Strom: 139, 832.

h) Wechselstromelektrolyse: 140.

E.<sup>2</sup> Andere el. Eigenschaften: 141, 832.

### III. Chemisches Verhalten.

A. Katalytische Wrkgg.: 141, 832.

B. Löslichkeit: 141, 832.

C. Umsetzungen mit:

a) Oxydierenden Mitteln: 142.

b) Reduzierenden Mitteln: 143, 833.

c) Andere Umsetzungen. — Mit

α) Basen: 144, 833.

β) S, H<sub>2</sub>S, Sulfiden, Se, H<sub>2</sub>Se: 144, 834.

γ) S-O-Verbb.: 144, 834.

δ) Halogenen u. ihren Verbb.: 146.

ε) P- u. B-Verbb.: 147, 834.

ζ) Carbonaten, CN-Verbb.: 147, 834.

η) Cr-Verbb.: 147.

θ) As- u. Sb-Verbb.: 148.

ι) Verschied. anorg. Stoffen: 148, 834.

κ) Organ. Stoffen: 149, 834.

### IV. Physiologisches Verhalten.

A. Giftigkeit (Saturnismus).

Einleitendes: 160.

a) Akute Vergiftung.

α) Auftreten; Zustandekommen: 150, 834.

β) Charakter: 150.

γ) Therapie: 151.

b) Chronische Vergiftung.

α) Auftreten: 151.

β) Quellen: 151, 835.

γ) Giftwirkung u. -Verteilung: 154, 835.

δ) Charakter: 156, 835.

ε) Bekämpfung; Ersatz für Bleifarben: 156, 835.

B. Andere physiol. Wirkungen: 157, 836.

C. Wirkung auf Pflanzen, Fermente, Bakterien: 157, 836.

### V. Verwendung des Bleis und seiner Verbb.

Einleitendes: 158.

In:

A. Laboratorium: 158, 836.

B. Metalltechnik: 159, 836.

C. Elektrotechnik: 160, 837.

D. Glas- u. Emailindustrie: 160.

E. Gummi- u. Fettindustrie: 161, 837.

F. Anstrichtechnik u. Faserstoffindustrie: 161, 837.

G. Chemischer Technik: 162, 838.

H. Verschiedenes: 163, 839.

### VI. Analytisches.

A. Erkennung und Nachweis.

a) Flammenfärbung, Spektrum, Lötrohrkk. u. ä.: 164, 839.

b) Mikrochem. Nachweis: 164, 839.

c) Makrochem. Rkk. in Lsgg.: 164, 839.

d) Im Analysengang u. in besondern Fällen: 165, 840.

e) Nachweis anderer Elemente in Bleistoffen: 166, 840.



- B. Quantitative Bestimmungen.
- Elektrolytisch: 167.
  - Sonstige Gewichtsanalyse: 167, 840.
  - Maßanalytisch: 168, 840.
  - Kolorimetrisch: 170, 841.
  - Gasvolumetrisch: 170.
- C. Trennungen: 170, 841.
- D. Analyse bestimmter Stoffe.
- Metallisches Pb: 173, 841.
  - Bleierze u. Hüttenerzeugnisse: 173, 841.
  - In andern Metallen u. Erzen: 175, 841.
  - Legierungen: 175, 841.
  - Bleiverbb.: 176, 841.
  - In chem. Fremderzeugnissen: 178, 842.
  - In Gebrauchsgegenständen: 178, 842.
  - Getränke u. Nahrungsmittel: 179, 842.
  - Physiologische Unters.: 179, 842.

**Blei und Wasserstoff:** 180, 842.

**Blei und Sauerstoff.**

I.  $Pb_2O$ .

- Wasserfrei: 181, 843.
- Wasserhaltig: 182.

II.  $PbO$ .

- Wasserfrei.
  - Vorkommen: 182.
  - Bildung u. Darstellung.
 

Bildungswärme: 182, 843.

    - Im Kleinen.
      - Amorph: 182, 843.
      - Kristallinisch: 184, 843.
    - Im Großen: 186, 845.
  - Eigenschaften.
    - Arten: 188, 845.
    - Phys. Eigensch.: 189, 847.
    - Chem. Verhalten.
      - Gegen Luft, Licht, Wärme: 190, 848.
      - Oxydation: 191, 849.
      - Reduktion: 191, 849.
      - Löslichkeit: 193, 849.
      - Sonstiges: 195, 850.
    - Zusammensetzung: 198, 851.

B. Wasserhaltig.

- Allgemeines.
  - Natur: 851.
  - Darst., Eigensch.: 198, 851.
- $6PbO, H_2O$  [?]: 199.
- $3PbO, H_2O$ : 199, 852.
- $8PbO, 3H_2O$  (?): 853.
- $2PbO, H_2O$  (?): 202, 853.
- $5PbO, 3H_2O$  (?): 854.
- $5PbO, 2H_2O$  (?): 854.
- $PbO, H_2O$ : 202, 854.
- Wss. Lsgg. u. kolloides: 202, 854.

III. Blei(2)(4)-oxyde.

- Allgemeines: 203.
- $Pb_2O_6$  [?]: 854.

B.  $Pb_4O_6$  [?]: 203.

C.  $Pb_3O_4$ .

Geschichte, Konstitution: 203, 854.

- Vorkommen: 203.
- Bildung u. Darstellung.
  - Im Kleinen: 203, 854.
  - Im Großen: 207, 854.
- Eigenschaften: 208, 855.
- Zusammensetzung: 210, 855.

D.  $Pb_5O_7, 3H_2O$ : 211, 856.

E.  $Pb_2O_3$ .

- Wasserfrei: 211, 856.
- $Pb_2O_3, 3H_2O$ : 212, 856.

F. Grüne Verb.: 213.

G.  $Pb_5O_8$  [?]: 213.

IV.  $PbO_2$ .

A. Wasserfrei.

Verschiedenes: 213.

- Bildung, Darst.: 213, 857.
- Eigenschaften.
  - Konstitution: 217, 858.
  - Physikalisches: 217, 858.
  - Chem. Verhalten. — Gegen:
    - Licht, Wärme: 219, 858.
    - H, O, N u. Verb.: 219, 859.
    - S, S- u. Se-Verb.: 221, 859.
    - Halogene u. Verb.: 222, 859.
    - P u. Verb.: 223, 859.
    - C u. Verb.: 223, 859.
    - Metalle u. Verb.: 223, 860.
- Zusammensetzung: 224, 860.

B. Wasserhaltig.

a) Verschiedenes: 225, 860.

Mit:

- $\frac{2}{3}H_2O$  [?]: 225.
- $\frac{3}{4}H_2O$ : 226.
- $1H_2O$ : 226, 860.
- $2H_2O$ : 226, 861.
- $3H_2O$  (?): 226.
- $4H_2O$ : 226, 861.
- Kolloides: 226, 861.

C. Der Bleiakкумулятор.

- Allgemeines: 227.
- Die Elektroden.
  - Planté- (Großoberflächen-) Platten: 228.
    - Gepastete: 231, 861.
    - Verschiedenartige: 233.
  - Elektrolyt: 862.
- Arbeiten des Akkum.: 233, 862.
- Theorie: 236, 862.

V. Höchste Bleioxyde.

Verschiedenes: 238, 863.

A.  $Pb_2O_5$  [?]: 238, 863.

B.  $PbO_3$  [?].

- Wasserfrei: 863.
- Mit  $\frac{1}{2}H_2O$ : 238.

## Blei und Stickstoff.

## I. Allein und mit H.

- A. Nitrid: 238.  
 B. Azid.  $\text{PbN}_3$ : 238, 863.  
 C. Imid.  $\text{PbNH}$ : 239.

## II. Mit Sauerstoff.

II<sup>a</sup>. Allein.

- A. Oxynitrid[?]: 240.  
 B. Basisches Azid: 240.  
 C. Hyponitrite.  
 a)  $\text{PbO} \cdot \text{PbN}_2\text{O}_3$ : 240.  
 b)  $\text{PbN}_2\text{O}_3$ : 240.  
 D. Nitrite (ohne  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ).  
 a)  $2\text{PbO} \cdot \text{Pb}(\text{NO}_2)_2$ : 241, 863.  
 b)  $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\alpha$ )  $x=0$ : 863.  
 $\beta$ )  $x=1$ : 242, 864.  
 E. Nitritnitrate (ohne  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ).  
 a)  $30\text{PbO} \cdot 9\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5$ : 242.  
 b)  $3\text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [?]: 243.

## F. Nitrate.

F<sup>1</sup>. Blei(2)-salze.

- a) Basisch (ohne  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ).  
 $\alpha$ )  $6\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5$ : 243.  
 $\beta$ )  $5\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5$  [?]: 243.  
 $\gamma$ )  $3\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5$ : 243.  
 $\delta$ )  $3\text{PbO} \cdot 2\text{N}_2\text{O}_5$ : 243.  
 b) Normal.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .  
 Natur: 864.  
 $\alpha$ ) Darstellung: 243.  
 $\beta$ ) Reinigung: 244.  
 $\gamma$ ) Das feste: 245, 864.  
 $\delta$ ) Lösungen.  
 1. In Wasser:  
 1<sup>a</sup>. Physikalisches: 247, 864.  
 1<sup>b</sup>. Chemisches: 254, 865.  
 2. In andern Mitteln:  
 255, 866.  
 $\epsilon$ ) Analysen: 256.  
 c) Sauer(?): 866.

F<sup>2</sup>.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_4$  [?]: 256.II<sup>b</sup>. Mit O und H im Molekül.

## A. Bleioxyd-Ammoniak [?]: 257.

A<sup>a</sup>.  $\text{NH}_4$ -Pb-Nitrat: 866.

## B. Nitrite. Basisch.

- Allgemeines: 257, 866.  
 a)  $4\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : 257.  
 b)  $10\text{PbO} \cdot 3\text{N}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\alpha$ )  $x=1$ : 258.  
 $\beta$ )  $x=3$ : 258.  
 c)  $3\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\alpha$ )  $x=1/2$ : 867.  
 $\beta$ )  $x=1$ : 259, 867.  
 d)  $32\text{PbO} \cdot 11\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : 259.  
 e)  $2\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\alpha$ )  $x=1$ : 259.  
 $\beta$ )  $x=1 1/2$  oder 2: 260.

## C. Nitritnitrate. Basisch.

## Allgemeines: 260.

- a)  $7\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ : 260.  
 b)  $14\text{PbO} \cdot 3\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : 261.  
 c)  $14\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : 261.  
 d)  $10\text{PbO} \cdot 2\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ : 261.  
 e)  $16\text{PbO} \cdot 3\text{N}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ : 261.  
 f)  $6\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 262.  
 g)  $9\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ : 262.  
 h)  $23\text{PbO} \cdot 6\text{N}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ : 263.  
 i)  $10\text{PbO} \cdot 3\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  (?): 263.  
 k)  $20\text{PbO} \cdot 6\text{N}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ : 263.  
 l)  $12\text{PbO} \cdot 5\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\alpha$ )  $x=6$ : 263.  
 $\beta$ )  $x=10$ : 263.  
 m)  $10\text{PbO} \cdot 4\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ : 264.  
 n)  $8\text{PbO} \cdot 3\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 4 + x\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\alpha$ )  $x=0$ : 264.  
 $\beta$ )  $x=2/3$ : 264.  
 $\gamma$ )  $x=2$ : 264.  
 o)  $6\text{PbO} \cdot 2\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 3 + x\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\alpha$ )  $x=0$ : 265.  
 $\beta$ )  $x=2$ : 265.  
 p)  $16\text{PbO} \cdot 5\text{N}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ : 265.  
 q)  $10\text{PbO} \cdot 3\text{N}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ : 265.  
 r)  $14\text{PbO} \cdot 4\text{N}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ : 265.  
 s)  $26\text{PbO} \cdot 7\text{N}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ : 265.  
 t)  $4\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 2 + x\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\alpha$ )  $x=0$ : 266.  
 $\beta$ )  $x=1 1/3$ : 266.  
 $\gamma$ )  $x=2$ : 267.  
 $\delta$ ) In Lösung: 267.  
 u)  $10\text{PbO} \cdot 2\text{N}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ : 267.  
 v)  $16\text{PbO} \cdot 3\text{N}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ : 268.  
 w)  $6\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 3 + x\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\alpha$ )  $x=2/3$ : 268.  
 $\beta$ )  $x=2$ : 268.  
 x)  $4\text{PbO} \cdot 3\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (?): 268.

## D. Nitrate. Basisch.

## Allgemeines: 268, 867.

- a) Stark bas. von nicht angegebener Formel: 269.  
 b)  $6\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : 269, 867.  
 c)  $4\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 269.  
 d)  $10\text{PbO} \cdot 3\text{N}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\alpha$ )  $x=4$ : 270.  
 $\beta$ )  $x=5$  [?]: 270, 867.  
 e)  $3\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 1/2 - 3\text{H}_2\text{O}$  [?]: 271, 867.  
 f)  $2\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\alpha$ )  $x=1$ : 272, 867.  
 $\beta$ )  $x=1 1/2$ : 274.

E.  $\text{Pb}_2\text{N}(\text{NO})_n\text{NH}_3$  (?): 275, 868.

## Blei und Schwefel.

## I. Allein.

- A. Systeme: 275, 868.  
 B. Niedere Sulfide[?]: 275.  
 C. Monosulfid. PbS.  
 C<sup>1</sup>. Kristalloid.  
 a) Vorkommen: 275, 868.  
 b) Bildung, Darstellung.  
 α) Amorph: 276, 868.  
 β) Kristallinisch: 277, 868.  
 c) Physikalisches.  
 α) Struktur: 278, 869.  
 β) Anderes Mech.: 279, 869.  
 γ) Thermisches: 279, 869.  
 δ) Optisches, Magnet.: 280, 869.  
 ε) Elektrisches: 280, 869.  
 d) Chemisches. — Gegen:  
 α) Hitze, Licht: 281, 870.  
 β) O u. PbO: 281, 870.  
 γ) H<sub>2</sub>O, Oxyde, Hydroxyde: 284, 870.  
 δ) N- u. S-Verbb.: 284, 870.  
 ε) Halogene u. Verbb.: 285, 870.  
 ζ) C, anorg. C-Verbb.: 285, 871.  
 η) Metalle u. Verbb.: 286, 871.  
 θ) Organ. Verbb.: 286, 871.  
 e) Zusammensetzung: 287, 871.  
 C<sup>2</sup>. Kolloid: 287.  
 D. Polysulfide.  
 D<sup>1</sup>. Natürlich: 871.  
 D<sup>2</sup>. Künstlich.  
 a) PbS<sub>2</sub>(?): 288.  
 b) PbS<sub>3</sub>: 288.

## II. Mit Sauerstoff.

- A. Zweifelhafte Verbb.: 288, 871.  
 B. System Pb-S-O: 289.  
 C. Oxysulfide: 289.  
 D. Sulfite.  
 a) Basisch[?]: 289, 871.  
 b) Normal: 289, 871.  
 E. Sulfate.  
 E<sup>1</sup>. Pb<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 290.  
 E<sup>2</sup>. Blei(2)-Salze.  
 a) Basisch.  
 a<sup>1</sup>) Allgemeines, Verschiedenes: 290, 871.  
 a<sup>2</sup>) Einzelne Verbindungen.  
 α) 5PbO,SO<sub>3</sub>: 291.  
 β) 4PbO,SO<sub>3</sub>,xH<sub>2</sub>O.  
 β<sup>1</sup>) x=0: 291, 872.  
 β<sup>2</sup>) x=1: 291.  
 γ) 3PbO,SO<sub>3</sub>: 292, 872.  
 δ) 5PbO,2SO<sub>3</sub>: 292, 872.  
 ε) 2PbO,SO<sub>3</sub>,xH<sub>2</sub>O.  
 ε<sup>1</sup>) x=0: 292, 872.  
 ε<sup>2</sup>) x=1: 293, 872.  
 ζ) 7PbO,4SO<sub>3</sub>,3H<sub>2</sub>O: 873.  
 η) 5PbO,3SO<sub>3</sub>[?]: 293, 873.  
 θ) 3PbO,2SO<sub>3</sub>,xH<sub>2</sub>O.  
 θ<sup>1</sup>) x=0: 873.  
 θ<sup>2</sup>) x=1: 293, 873.  
 ι) 4PbO,3SO<sub>3</sub>: 873.  
 κ) 6PbO,5SO<sub>3</sub>: 293, 873.

b) PbSO<sub>4</sub>.

- α) Vorkommen: 293, 873.  
 β) Bildung, Darstellung.  
 β<sup>1</sup>) Amorph: 294, 873.  
 β<sup>2</sup>) Kristallinisch: 294, 873.  
 γ) Physikalisches.  
 γ<sup>1</sup>) Struktur, Aussehen: 295, 873.  
 γ<sup>2</sup>) Anderes: 296, 874.  
 δ) Chemisches. — Gegen:  
 1. Luft, Erhitzen, O: 297, 874.  
 2. H, H<sub>2</sub>O, Hydroxyde: 297, 874.  
 3. N-Verbb.: 299, 875.  
 4. S, S-Verbb.: 300, 875.  
 5. Halogenverbb.: 301.  
 6. B-Verbb.; C u. Verbb.: 303, 875.  
 7. Metalle u. Verbb.: 306, 875.  
 e) Zusammensetzung: 306, 875.  
 c) Kolloid: 307, 875.  
 d) PbH<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O: 307, 875.  
 E<sup>3</sup>. Blei(2)(4)-Verbb.: 875.  
 E<sup>4</sup>. Blei(4)-Salze.  
 a) Basisch.  
 α) 2PbO<sub>2</sub>,SO<sub>3</sub>(?): 307.  
 β) 3PbO<sub>2</sub>,2SO<sub>3</sub>(?): 307.  
 γ) PbOSO<sub>4</sub>,H<sub>2</sub>O: 307.  
 b) Pb(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: 308, 875.  
 c) H<sub>2</sub>Pb(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: 309.

F. Pyrosulfat. PbS<sub>2</sub>O<sub>7</sub>[?]: 309.

## G. Persulfat: 310, 875.

H. Thiosulfat. PbS<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 310, 876.

## J. Polythionate.

- a) Dithionate.  
 a<sup>1</sup>) Basisch.  
 α) 2PbO,PbS<sub>2</sub>O<sub>6</sub>,2<sup>1</sup>/<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O: 876.  
 β) PbO,PbS<sub>2</sub>O<sub>6</sub>,xH<sub>2</sub>O.  
 β<sup>1</sup>) x=2: 311, 876.  
 β<sup>2</sup>) x=10[?]: 311.  
 a<sup>2</sup>) PbS<sub>2</sub>O<sub>6</sub>,4H<sub>2</sub>O: 311, 876.  
 b) PbS<sub>3</sub>O<sub>6</sub>: 312.  
 c) PbS<sub>4</sub>O<sub>6</sub>,2H<sub>2</sub>O: 312.  
 d) Pentathionate.  
 α) Normal: 312.  
 β) PbH<sub>2</sub>(S<sub>5</sub>O<sub>6</sub>)<sub>2</sub>: 313.

## III. Mit Stickstoff.

- A. PbN<sub>2</sub>S<sub>2</sub>: 313.  
 B. Ammoniumbleisulfate.  
 a) (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Pb(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: 313, 877.  
 b) (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Pb(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>: 313.  
 C. Bleithiosulfat-Verbb.  
 a) 2(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,PbS<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,H<sub>2</sub>O: 314.  
 b) (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>Pb(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,3H<sub>2</sub>O: 314.  
 D. Salze substituierter Schwefelsäuren.  
 a) Amidosulfonat. Pb(NH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>,H<sub>2</sub>O: 314.

- b) Imidosulfonate.  
 b<sup>1</sup>) Allgemeines: 877.  
 b<sup>2</sup>) Einzelne Verb.  
 a) Basisch.  
 α<sup>1</sup>)  $\text{PbO}, \text{Pb}_3(\text{OH})_2\text{N}(\text{SO}_3)_2,$   
 $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ : 877.  
 α<sup>2</sup>)  $\text{Pb}(\text{OH})\text{N}[\text{Pb}(\text{OH})\text{SO}_3]_2$ :  
 314, 877.  
 β)  $\text{Pb}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2]_2$  (?): 315, 878.  
 γ)  $\text{Pb}(\text{NH})(\text{SO}_3)_2$  (?): 878.  
 c)  $\text{Pb}(\text{NO})(\text{SO}_3)_2$ : 315.

**Blei und Selen.**

- A. Selenide.  
 a) Allgemeines: 315.  
 b)  $\text{PbSe}$ : 315, 878.  
 B. Selenite.  
 a)  $\text{Pb}^{\text{II}}$ -Salze.  
 α) Basisch: 317.  
 β)  $\text{PbSeO}_3$ : 317, 879.  
 b)  $\text{Pb}^{\text{III}}$ -Salz.  $\text{Pb}_2\text{Se}_2\text{O}_7$ .  
 α) Gelb: 317.  
 β) Weiß: 318.  
 C. Selenate.  
 a) Basisch.  
 α)  $3\text{PbO}, \text{PbSeO}_4, \text{H}_2\text{O}$ : 318.  
 β)  $\text{PbO}, \text{PbSeO}_4$ : 318.  
 b)  $\text{PbSeO}_4$ : 318, 879.

**Blei und Fluor.**

- A. Fluoride u. mit H.  
 a)  $\text{PbF}_2$ : 319, 879.  
 b)  $\text{PbF}_3$  (?): 320.  
 c)  $\text{PbF}_4$  (?): 320.  
 d)  $\text{H}_2\text{PbF}_4$  (?): 321.  
 e) Fluorblei(4)-säuren.  
 α)  $\text{H}_2\text{PbF}_6$  (?): 321.  
 β)  $\text{H}_4\text{PbF}_8$ : 321.  
 B. Oxyfluoride: 322, 879.  
 C. Mit Stickstoff.  
 C<sup>1</sup>. Ammoniumbleifluoride.  
 a) Blei(2)-salz (?): 322.  
 b)  $(\text{NH}_4)\text{PbF}_4$  (?): 322.  
 c) Blei(4)-salze.  
 α) Unbestimmt: 322.  
 β)  $(\text{NH}_4)_3\text{HPbF}_6$ : 322.  
 C<sup>2</sup>. Nitratfluorid (?): 322.  
 D. Mit Schwefel.  
 a) Sulfidfluorid (?): 322.  
 b) Sulfatfluorid (?): 322.

**Blei und Chlor.**

- I. Chloride.  
 A. Monochlorid: 323.  
 B. Dichlorid.  
 a) Kristalloides.  
 Allgemeines: 879.  
 α) Vorkommen: 323, 880.  
 β) Bildung, Darst.: 323, 880.  
 γ) Physikalisches.  
 1. Mechanisch: 325, 880.  
 2. Thermisch: 326, 880.

3. Optisch, Strahlenwrkkg.: 328.  
 4. Magnetisch: 328.  
 5. Elektrisch: 328, 880.

- J) Chemisches Verhalten.—Gegen:  
 1. Licht, Wärme: 330, 880.  
 2. H,  $\text{H}_2\text{O}$ : 331, 881.  
 3. Hydroxyde: 333, 881.  
 4. N-Verbb.: 333, 881.  
 5. S, Se u. Verb.: 335, 881.  
 6. Halogene u. Verb.: 335, 881.  
 7. P- u. Si-Verbb.: 339.  
 8. Metalle u. Metalloxyde: 339.  
 9. C-Verbb.: 339, 881.  
 ε) Zusammensetzung: 341.

- b) Kolloides: 341.

## C. Trichlorid(?) 341.

## D. Tetrachlorid: 341.

## E. Bleichlorwasserstoffsäuren.

- a)  $\text{H}_2\text{PbCl}_4$ .  
 α) Säure: 342, 881.  
 β) Verbindungen: 342.  
 b)  $\text{HPbCl}_3$  oder  $\text{H}_2\text{PbCl}_3$ .  
 α) Säure: 343, 882.  
 β) Salze: 345.

**II. Mit Sauerstoff.**

## A. Oxychloride.

- a) Allgemein, Verschieden: 345, 882.  
 b)  $\text{PbO}, 3\text{PbCl}_2$  (?): 347.  
 c)  $\text{PbO}, 2\text{PbCl}_2, x\text{H}_2\text{O}$ .  
 α)  $x=0$ : 347.  
 β)  $x=1$ : 347.  
 γ)  $x=2$ : 347.  
 d)  $\text{PbO}, \text{PbCl}_2, x\text{H}_2\text{O}$ .  
 α)  $x=0$ : 348, 882.  
 β)  $x=1$ : 348, 882.  
 γ)  $x=1\frac{1}{2}$ : 350, 882.  
 δ)  $x=2\frac{1}{2}$ : 350.  
 e)  $2\text{PbO}, \text{PbCl}_2$ : 350, 882.  
 f)  $3\text{PbO}, \text{PbCl}_2, x\text{H}_2\text{O}$ .  
 α)  $x=0$ : 351.  
 β)  $x=\frac{1}{2}$ : 351.  
 γ)  $x=1$ : 352, 882.  
 δ)  $x=3$ : 352, 882.  
 ε)  $x=4$ : 352.  
 g)  $4\text{PbO}, \text{PbCl}_2, x\text{H}_2\text{O}$ .  
 α)  $x=0$ : 353.  
 β)  $x=2$ : 353.  
 h)  $5\text{PbO}, \text{PbCl}_2, x\text{H}_2\text{O}$  (?).  
 α)  $x=0$ : 353.  
 β)  $x=5$ : 353.  
 i)  $6\text{PbO}, \text{PbCl}_2, x\text{H}_2\text{O}$ .  
 α)  $x=0$ : 353, 882.  
 β)  $x=2$ : 353.  
 k)  $7\text{PbO}, \text{PbCl}_2$ : 353, 882.  
 l) [Ueberschüssiges Cl oder  $\text{PbO}_2$  enthaltende Verb. ?]  
 α)  $\text{Pb}_8\text{OCl}_{16}$ : 354.  
 β)  $\text{Pb}_6\text{OCl}_9$ : 354.  
 γ)  $\text{Pb}_4\text{OCl}_7$ : 354.  
 δ)  $\text{Pb}_{12}\text{O}_4\text{Cl}_{21}$ : 354.

## B. Bleiverbb. der Cl-O-Säuren.

- a) Chlorit.  $\text{Pb}(\text{ClO}_2)_2$ .  
 $\alpha$ ) Allein: 354.  
 $\beta$ )  $\text{PbCl}_2, 2\text{Pb}(\text{ClO}_2)_2$ : 355.  
 $\gamma$ )  $\text{PbO}, 4\text{PbCl}_2, 6\text{Pb}(\text{ClO}_2)_2$ : 355.
- b) Chlorate.  
 b<sup>1</sup>) Basisch [?].  
 $\alpha$ ) Verschiedenes: 355, 883.  
 $\beta$ )  $2\text{PbO}, \text{Pb}(\text{ClO}_3)_2, 2\text{H}_2\text{O}$ : 883.  
 $\gamma$ )  $\text{PbO}, \text{Pb}(\text{ClO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\gamma^1$ )  $x = 1/3$ : 355.  
 $\gamma^2$ )  $x = 2$ : 883.  
 b<sup>2</sup>)  $\text{Pb}(\text{ClO}_3)_2, \text{H}_2\text{O}$ : 355, 883.
- c) Perchlorate.  
 c<sup>1</sup>) Basisch.  
 $\alpha$ ) Von unbekannter Zus.: 356, 883.  
 $\beta$ )  $\text{PbO}, \text{Pb}(\text{ClO}_4)_2, x\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\beta^1$ )  $x = 2$ : 356, 883.  
 $\beta^2$ )  $x = 2 1/2$ : 884.  
 $\gamma$ )  $2\text{PbO}, \text{Pb}(\text{ClO}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}$ : 884.  
 c<sup>2</sup>)  $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2, 3\text{H}_2\text{O}$ : 357, 884.

## III. Mit Stickstoff.

## A. Bleichlorid-Ammoniak.

- A<sup>1</sup>. Mit  $\text{Pb}^{\text{II}}$ .  
 a) Allgemeines: 357, 884.  
 b)  $\text{PbCl}_2, \text{NH}_3$ : 884.  
 c)  $2\text{PbCl}_2, 3\text{NH}_3$ : 357, 884.  
 d)  $\text{PbCl}_2, 2\text{NH}_3$ : 357, 884.  
 e)  $4\text{PbCl}_2, 13\text{NH}_3$ : 884.  
 f)  $\text{PbCl}_2, 8\text{NH}_3$ : 884.

A<sup>2</sup>. Mit  $\text{Pb}^{\text{IV}}$ .

- a)  $\text{PbCl}_4, 2\text{NH}_3$ : 357.  
 b)  $\text{PbCl}_4, 4\text{NH}_3$ : 357.

## B. Ammoniumbleichloride.

- B<sup>1</sup>. Mit  $\text{Pb}^{\text{II}}$ .  
 a) Allgemeines, Verschiedenes: 358, 885.  
 b)  $(\text{NH}_4)_2\text{Pb}_2\text{Cl}_5$ .  
 $\alpha$ ) Wasserfrei: 358.  
 $\beta$ ) Mit  $3\text{H}_2\text{O}$ : 360.  
 c)  $(\text{NH}_4)_2\text{Pb}_5\text{Cl}_{13}$  (?): 360.  
 d)  $(\text{NH}_4)_2\text{PbCl}_3, 1/2\text{H}_2\text{O}$  (?): 360.  
 e)  $(\text{NH}_4)_2\text{PbCl}_4$  (?): 360.  
 f)  $(\text{NH}_4)_4\text{PbCl}_6, \text{H}_2\text{O}$ : 360, 885.  
 g)  $(\text{NH}_4)_6\text{Pb}_2\text{Cl}_{13}, 2 1/2\text{H}_2\text{O}$  (?): 361.  
 h)  $(\text{NH}_4)_{11}\text{Pb}_2\text{Cl}_{15}, 3 1/2\text{H}_2\text{O}$  (?): 361.  
 i)  $(\text{NH}_4)_6\text{PbCl}_6, \text{H}_2\text{O}$  (?): 361.  
 k)  $(\text{NH}_4)_6\text{PbCl}_{11}, 1 1/2\text{H}_2\text{O}$  (?): 361.  
 l)  $(\text{NH}_4)_{10}\text{PbCl}_{12}, \text{H}_2\text{O}$  (?): 361.  
 m)  $(\text{NH}_4)_{18}\text{PbCl}_{20}, 4\text{H}_2\text{O}$  (?): 362.

B<sup>2</sup>. Mit  $\text{Pb}^{\text{IV}}$ .

- a)  $(\text{NH}_4)_2\text{PbCl}_6$ : 362.  
 b)  $(\text{NH}_4)_6\text{Pb}_2\text{Cl}_{13}$  (?): 363.

## C. Bleinitratchlorid [?]: 364.

## IV. Mit Schwefel bzw. Selen.

## A. Sulfidchloride.

- a) System  $\text{PbS}-\text{PbCl}_2$ : 364.  
 b) Von zweifelhafter Zus.: 364.  
 c)  $\text{Pb}_2\text{SCl}_2$ : 365.  
 c<sup>a</sup>)  $\text{Pb}_4\text{S}_3\text{Cl}_2$ : 885.  
 d)  $\text{Pb}_4\text{SCl}_2$ : 365.

## B. Sulfatchlorid: 365, 885.

## C. Selenidchlorid: 365.

## V. Mit Fluor.

## A. Fluoridchloride.

- a) System: 366.  
 b)  $\text{PbFCl}$ : 366, 885.  
 c)  $\text{Pb}_2\text{F}_3\text{Cl}_2$ : 366.

B.  $\text{NH}_4$ -Pb-Fluoridchlorid (?): 366.

## Blei und Brom.

## I. Bromide.

## A. Monobromid: 366.

## B. Dibromid.

- a) Wasserfrei.  
 $\alpha$ ) Bildung, Darst.: 367, 885.  
 $\beta$ ) Physikalisches.  
 1. Mechanisch: 368, 885.  
 2. Thermisch: 368, 885.  
 3. Optisch, Magnet.: 369.  
 4. Elektrisch: 369.  
 $\gamma$ ) Chemisches.  
 1. Rk.; Licht; Wärme: 370.  
 2.  $\text{H}, \text{H}_2\text{O}$ , Alkalihydroxyde: 371, 886.  
 3. N- u. S-Verbb.: 371.  
 4. Halogenverbb.: 372.  
 5. Metallverbb.: 372.  
 6. Organ. Verbb.: 373, 886.  
 $\delta$ ) Zusammensetzung: 373.  
 b) Mit  $1 1/2\text{H}_2\text{O}$ : 373.  
 c) Kolloid: 373.

## C. Tetrabromid (?): 373, 886.

## D. Bleibromwasserstoffsäuren

- a)  $\text{H}_2\text{Pb}_5\text{Br}_{12}, 10\text{H}_2\text{O}$ : 373.  
 b)  $\text{Pb}^{\text{IV}}$ -Verb. (?): 373.

## II. Mit Sauerstoff.

## A. Oxybromide.

- A<sup>1</sup>.  $\text{Pb}^{\text{II}}$ -Verbb. allein.  
 a) Allgemeines: 373.  
 b)  $\text{PbO}, 5\text{PbBr}_2$ : 373.  
 c)  $\text{PbO}, 3\text{PbBr}_2$  [?]: 374.  
 d)  $\text{PbO}, 2\text{PbBr}_2$  [?]: 374.  
 e)  $\text{PbO}, \text{PbBr}_2, x\text{H}_2\text{O}$ .  
 Allgemeines: 374.  
 $\alpha$ )  $x = 0$ : 374.  
 $\beta$ )  $x = 1$ : 374, 886.  
 $\gamma$ )  $x = 1 1/2$ : 374.  
 $\delta$ )  $x = 3$ : 374.  
 f)  $2\text{PbO}, \text{PbBr}_2, x\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\alpha$ )  $x = 0$ : 375.  
 $\beta$ )  $x = 2$ : 886.  
 g)  $3\text{PbO}, \text{PbBr}_2, 3 1/2\text{H}_2\text{O}$ : 375.  
 h)  $4\text{PbO}, \text{PbBr}_2$ : 375.  
 i)  $6\text{PbO}, \text{PbBr}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ : 375.

A<sup>2</sup>.  $\text{Pb}^{\text{II}}$ -Verbb. mit Br. Oder  $\text{Pb}^{\text{IV}}$ -Verbb. [?].

## Verschiedenes: 375.

- a)  $\text{Pb}_7\text{O}_2\text{Br}_{11}$ : 375.  
 b)  $\text{Pb}_6\text{O}_2\text{Br}_7$ : 376.  
 c)  $\text{Pb}_2(\text{OH})_2\text{Br}_3$  (?): 376.  
 d)  $\text{Pb}_4\text{O}_2\text{Br}_5$ : 376.

## B. Bromate.

B<sup>1</sup>. Basisch.a)  $3\text{PbO}, \text{Pb}(\text{BrO}_3)_2, 2\text{H}_2\text{O}$ : 376, 886.b)  $2\text{PbO}, \text{Pb}(\text{BrO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$ .α)  $x=1$ : 886.β)  $x=2$ : 886.c)  $3\text{PbO}, 2\text{Pb}(\text{BrO}_3)_2, 3\text{H}_2\text{O}$ : 887.d)  $\text{PbO}, \text{Pb}(\text{BrO}_3)_2, \text{H}_2\text{O}$ : 887.B<sup>2</sup>.  $\text{Pb}(\text{BrO}_3)_2, \text{H}_2\text{O}$ : 376, 887.

## III. Mit Stickstoff.

## A. Bleibromid-Ammoniake.

a) Allgemeines: 887.

b)  $\text{PbBr}_2, \text{NH}_3$ : 887.c)  $\text{PbBr}_2, 2\text{NH}_3$ : 376, 887.d)  $\text{PbBr}_2, 3\text{NH}_3$ : 887.e)  $2\text{PbBr}_2, 11\text{NH}_3$ : 887.f)  $\text{PbBr}_2, 8\text{NH}_3$ : 887.

## B. Ammoniumbleibromide.

a) Allgemeines: 377, 887.

b)  $(\text{NH}_4)\text{Pb}_2\text{Br}_5$ : 377.c)  $(\text{NH}_4)_2\text{Pb}_3\text{Br}_8, \text{H}_2\text{O}$  [?]: 377.d)  $(\text{NH}_4)_{12}\text{Pb}_7\text{Br}_{26}, 7\text{H}_2\text{O}$  [?]: 377.e)  $(\text{NH}_4)_x\text{PbBr}_4, x\text{H}_2\text{O}$ .α)  $x=0$ : 377.β)  $x=1$ : 377.f)  $(\text{NH}_4)_6\text{PbBr}_9, \text{H}_2\text{O}$  [?]: 378.g)  $(\text{NH}_4)_x\text{PbBr}_9, 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  [?]: 378.

## C. Bleinitratbromid [?]: 378.

## IV. Mit Schwefel.

 $\text{Pb}_2\text{SBr}_2$ : 378.

## V. Mit den übrigen Halogenen.

## A. Mit Fluor.

a) System: 378.

b)  $\text{PbFBr}$ : 378.c)  $\text{NH}_4\text{-Pb-FI-Br}$  (?): 378.

## B. Mit Chlor.

B<sup>1</sup>. Allein.

a) System: 378, 888.

b) Allgemeine Darst.: 379, 888.

c)  $\text{PbClBr}$ .

α) Hüttenerzeugnis: 379.

β) Künstlich: 379.

d)  $\text{Pb}_2\text{Cl}_3\text{Br}$ : 379.B<sup>2</sup>. Mit Stickstoff.a)  $\text{NH}_4\text{Cl}, 2\text{PbBr}_2$ : 380.b)  $x\text{NH}_4\text{Br}, y\text{PbCl}_2$ .α)  $\text{NH}_4\text{Br}, 2\text{PbCl}_2$ : 380.β)  $2\text{NH}_4\text{Br}, \text{PbCl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$ : 380.

## Blei und Jod.

## I. Jodide.

A. Monojodid: 380.

## B. Dijodid.

a) Kristalloides.

Natürliches: 888.

α) Bildung, Darst.: 380, 888.

β) Physikalisches.

1. Mechanisch: 382, 888.

2. Thermisch: 382, 888.

3. Optisch, Magnet.: 383, 888.

4. Elektrisch: 383.

## γ) Chemisches.

1. Beständigkeit; Licht; Wärme; Luft: 384.

2.  $\text{H}, \text{H}_2\text{O}$  u. Alkalihydroxyde: 384, 888.

3. N-Verbb.: 385, 888.

4. S-Verbb.: 386.

5. Halogene u. Verbb.: 386, 888.

6. Metalle u. Salze: 387.

7. C-Verbb.: 388.

δ) Zusammensetzung: 389.

b) Kolloides: 389, 888.

C. Tetrajodid (?): 389.

D. Bleijodidjodwasserstoffe.

a) PbII-Verbb.

α) Unbestimmte: 390

β)  $\text{PbJ}_2, \text{HJ}, 5\text{H}_2\text{O}$ : 390.

b) PbIV-Verb. [?]: 390.

## II. Mit Sauerstoff.

## A. Oxyjodide.

A<sup>1</sup>. Unbestimmte: 390.A<sup>2</sup>. PbII-Verbb. allein.

a) Allgemein, Verschieden: 390.

b)  $\text{PbO}, \text{PbJ}_2$ .

α) Wasserfrei: 391.

β) Mit  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ : 391.γ) Mit  $1\text{H}_2\text{O}$ : 392.c)  $2\text{PbO}, \text{PbJ}_2$ : 392.d)  $\text{Pb}_{11}\text{O}_7\text{J}_5$  [?]: 393.e)  $\text{Pb}_9\text{O}_8\text{J}_4$  [?]: 393.f)  $3\text{PbO}, \text{PbJ}_2, x\text{H}_2\text{O}$ .α)  $x=1$ : 393.β)  $x=2$ : 393.g)  $9\text{PbO}, 2\text{PbJ}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ : 393.h)  $5\text{PbO}, \text{PbJ}_2$ .

α) Wasserfrei: 393.

β) Wasserhaltig.

β<sup>1</sup>)  $x\text{H}_2\text{O}$ : 393.β<sup>2</sup>)  $7\text{H}_2\text{O}$ : 394.i)  $6\text{PbO}, \text{PbJ}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ : 394.k)  $\text{Pb}_9\text{O}_8\text{J}_4$  [?]: 394.A<sup>3</sup>. Mit Jod.a)  $\text{PbO}, \text{PbJ}_2, \text{J}_3$  oder  $\text{Pb}_2(\text{OH})_2\text{J}_5$ : 394.b)  $\text{Pb}_{11}\text{O}_7\text{J}_5$  [?]: 395.

## B. Jodate.

a)  $3\text{PbO}, \text{Pb}(\text{JO}_3)_2, 2\text{H}_2\text{O}$ : 395.b)  $\text{Pb}(\text{JO}_3)_2$ : 396.

## C. Perjodate.

C<sup>1</sup>. Basisch.a)  $\text{PbO}, \text{Pb}(\text{OH})\text{JO}_4$ : 396.b)  $3\text{PbO}, \text{J}_2\text{O}_7, x\text{H}_2\text{O}$ .α)  $x=0$ : 397.β)  $x=1$ : 397.γ)  $x=2$ : 397.c)  $2\text{PbO}, \text{J}_2\text{O}_7, x\text{H}_2\text{O}$ .α)  $x=0$ : 398.β)  $x=1$ : 398.γ)  $x=2$ : 398.C<sup>2</sup>.  $\text{Pb}(\text{JO}_4)_2$  [?]: 398.

## III. Mit Stickstoff.

A.  $\text{Pb}(\text{NJ}_2)_2$  (?): 398.B.  $\text{PbJ}_2, x\text{NH}_3$ .

- a)  $x$  unbekannt, Allgemein: 398, 889.  
 b)  $x = \frac{1}{2}$ : 889.  
 c)  $x = 1$ : 398, 889.  
 d)  $x = 2$ : 398, 889.  
 e)  $x = 4$ : 399, 889.  
 f)  $x = 5$ : 889.  
 g)  $x = 8$ : 889.
- C.  $Pb_2NJ, xNH_3$ .  
 a)  $x = 1$ : 399.  
 b)  $x = 2$ : 399.
- D.  $xNH_4J, yPbJ_2$ .  
 a) Allgemeines u. von unbekannter Zus.: 399.  
 b)  $(NH_4)_xPbJ_3, 2H_2O$ : 399.  
 c)  $(NH_4)_xPb_3J_{10}$ .  
 $\alpha$ ) Wasserfrei: 400.  
 $\beta$ ) Mit  $6H_2O$ : 400.  
 d)  $(NH_4)_2PbJ_4, 4H_2O$  [?]: 401.
- IV. Mit Schwefel.  
 A. Sulfidjodide.  
 Verschiedenes: 401.  
 a)  $Pb_2SJ_2$ : 401.  
 b)  $Pb_2SJ_2$  [?]: 402.  
 c)  $Pb_2S_4J_2$ : 402.  
 B.  $PbSO_4, J_2$  [?]: 402.
- V. Mit den übrigen Halogenen.  
 A. Mit Fluor: 402.  
 B. Mit Chlor.  
 B.<sup>1</sup> Allein.  
 a) System, Verschiedenes: 403, 889.  
 b)  $PbClJ$ .  
 $\alpha$ ) Wasserfrei: 404.  
 $\beta$ ) Mit  $\frac{1}{3}H_2O$  [?]: 404.  
 $\gamma$ ) Mit  $\frac{1}{2}H_2O$  [?]: 404.  
 $\delta$ ) Mit ungewissem  $H_2O$ -Gehalt [?]: 404.  
 c)  $2PbCl_2, PbJ_2$ : 405.  
 d)  $3PbCl_2, PbJ_2$  [?] u.  $5PbCl_2, PbJ_2$  [?]: 405.  
 B.<sup>2</sup> Mit Sauerstoff.  
 a) Oxychloridjodide (?): 405.  
 b)  $3Pb_3O_2Cl_2, Pb(JO_3)_2$ : 405.  
 B.<sup>3</sup> Mit Stickstoff.  $xNH_4Cl, yPbJ_2$ .  
 a) Allgemeines: 405.  
 b)  $NH_4Cl, PbJ_2, 2H_2O$ : 405.  
 c)  $3NH_4Cl, PbJ_2$  (?): 406.  
 d)  $4NH_4Cl, PbJ_2, 2H_2O$  (?): 406.
- C. Mit Brom.  
 C.<sup>1</sup> Bromidjodide.  
 a) System, Allgemein: 406, 889.  
 b)  $PbBrJ$ : 406.  
 c)  $Pb_2Br_4J_2$ : 406.  
 d)  $Pb_2Br_2J$ : 407.  
 e)  $Pb_7Br_{12}J_2$ : 407.  
 C.<sup>2</sup> Mit Sauerstoff: 407.  
 C.<sup>3</sup> Mit Stickstoff.  
 a)  $NH_4Br, 2PbJ_2$ : 407.  
 b)  $NH_4Br, PbJ_2, 2H_2O$ : 407.  
 C.<sup>4</sup> Mit Chlor: 407, 890.
- Blei und Phosphor.**  
 I. Phosphide.  
 A. Verschiedene.  
 a) Auf trockenem Wege: 408.  
 b) Auf nassem Wege: 408, 890.  
 B.  $Pb_3P_2$ : 890.  
 C.  $PbP_5$ : 408.
- II. Mit Sauerstoff.  
 A. Hypophosphite.  
 a) Verschiedenes: 408.  
 b)  $Pb(H_2PO_2)_2$ : 408.  
 B. Phosphite.  
 a) Basisch.  
 $\alpha$ )  $4PbO, P_2O_3, 2H_2O$ : 409.  
 $\beta$ )  $3PbO, P_2O_3, H_2O$  [?]: 409.  
 b)  $PbHPO_3$ : 409, 890.  
 c)  $Pb(H_2PO_3)_2$ : 409.  
 C. Pyrophosphit: 410.  
 D. Snbphosphat: 410.  
 E. Phosphate.  
 E.<sup>1</sup> Systeme.  
 a)  $PbO-P_2O_5$ : 410.  
 b)  $PbO-Pb_3(PO_4)_2$ : 890.  
 E.<sup>2</sup> Blei(2)-orthophosphate.  
 1. Basisch.  
 a) Unbestimmt: 411.  
 b)  $8PbO, P_2O_5$ : 411, 890.  
 c)  $6PbO, P_2O_5$  (?): 411.  
 d)  $5PbO, P_2O_5$  (?): 411.  
 e)  $4PbO, P_2O_5$ : 411, 891.  
 2. Normal.  
 a)  $Pb_3(PO_4)_2, xH_2O$ .  
 $\alpha$ )  $x = 0$ : 411, 891.  
 $\beta$ )  $x = 3$  bis 4: 412.  
 b)  $PbHPO_4(H_2O)$ : 412, 891.  
 c)  $Pb(H_2PO_4)_2$ : 413.  
 E.<sup>3</sup> Blei(4)-orthophosphate.  
 a) Von nicht angegebener Zus.: 414.  
 b)  $Pb(H_2PO_4)_4$ : 414.  
 c)  $Pb(HPO_4)_2$ : 414.  
 d) Plumbiphosphorsäure (?): 414.  
 E.<sup>4</sup>  $5PbO, 2P_2O_5$ : 415.  
 E.<sup>5</sup> Pyrophosphate.  
 a)  $Pb(OH)_2, 3Pb_2P_2O_7, H_2O$ : 415.  
 b)  $Pb_2P_2O_7$ : 415, 891.  
 E.<sup>6</sup> Metaphosphate.  
 a) Allgemeines u. unbestimmte: 416.  
 b)  $Pb(PO_3)_2, xH_2O$ .  
 $\alpha$ )  $x = 0$ : 416.  
 $\beta$ )  $x = 1.5$ : 416.  
 c) Trimetaphosphate.  
 c<sup>1</sup>)  $2PbO, Pb_3[(PO_3)_3]_2$  (?): 416.  
 c<sup>2</sup>)  $Pb_3[(PO_3)_3]_2, 3H_2O$ : 416.  
 d) Tetrametaphosphate.  
 d<sup>1</sup>)  $[PbO, Pb_3(PO_3)_4]_2$ : 417.  
 d<sup>2</sup>)  $Pb_2(PO_3)_4$ .  
 $\alpha$ ) Wasserfrei: 417.  
 $\beta$ ) Mit  $8H_2O$ : 418.  
 e)  $Pb_3(PO_3)_6$ .  
 $\alpha$ ) Wasserfrei: 418.  
 $\beta$ ) Wasserhaltig: 418.

- f) Utraphosphate.  
 f<sup>1</sup>) Allgemeines: 418.  
 f<sup>2</sup>)  $PbO, 3P_2O_5$ : 419.
- III. Mit Stickstoff.
- A.  $Pb(NO_3)(H_2PO_3)$ : 419.  
 B.  $Pb_2(NO_4)_2(HPO_3)$ : 419.  
 C. Nitratphosphate.  
 a)  $Pb_2(NO_3)(PO_4)_2, H_2O$ : 419.  
 b)  $Pb_3(NO_3)_2(H_2PO_4)_2$ : 420.  
 D. Amidophosphate.  
 D.<sup>1</sup> Orthophosphatverb.  
 a) Normal[?]: 420.  
 b) Sauer(?): 420.  
 D.<sup>2</sup> Pyrophosphatverb.  
 a) Diamidopyrophosphat: 420.  
 b) Triamidopyrophosphate.  
 b<sup>1</sup>)  $Pb_3(H_4P_2N_3O_4)_2$ : 420.  
 b<sup>2</sup>)  $PbH_5P_2N_3O_4$ : 420.  
 b<sup>3</sup>)  $Pb(H_6P_2N_3O_4)_2$ : 420.  
 E. Pentazotetraphosphate: 420.  
 F. Nitrilotrimetaphosphat: 420.  
 G. Ammoniumbleiphosphate.  
 a) Pyrophosphat(?): 421.  
 b)  $(NH_4)_2Pb(PO_3)_4$ : 421.
- IV. Mit Schwefel.
- A. Sulfidphosphid(?): 421.  
 B. Salze S-haltiger Säuren.  
 a)  $Pb_2P_2S_6$ : 421.  
 b)  $3(2)PbO, P_2OS_2, 3H_2S, xH_2O$ : 421.  
 c)  $Pb_3(PS_4)_2$ : 421.  
 d)  $Pb_2P_2S_7$ : 422.  
 C. Mit O und mit N.  
 a)  $Pb_3(POS_3)_2$ : 422.  
 b)  $PbPNS_2$ (?): 422.  
 c) Amidothiophosphate.  
 c<sup>1</sup>)  $P(NH_2)PO_2S$ : 422.  
 c<sup>2</sup>) Diamidverb.: 423.
- V. Mit Halogenen.
- A.  $PbF_2, 3Pb_3(PO_4)_2$ : 423, 891.  
 B. Chloridphosphite.  
 a) Unbestimmt: 423.  
 b)  $PbCl_2, PbHPO_3, H_2O$ : 891.  
 C. Chloridphosphate.  
 C<sup>1</sup>. System: 891.  
 C<sup>2</sup>. Einzelne Verb.  
 a)  $PbCl_2, 3Pb_3(PO_4)_2, xH_2O$ .  
 α)  $x=0$ : 423, 891.  
 β)  $x=1$ : 425.  
 b)  $PbCl_2, 2Pb_3(PO_4)_2$ : 426.  
 c)  $PbCl_2, 2PbHPO_4$ [?]: 426.  
 C<sup>3</sup>. Fluoridchloridphosphat: 892.  
 D.  $2PbBr_2, PbHPO_3, H_2O$ : 892.  
 D<sup>1</sup>.  $PbBr_2, 3Pb_3(PO_4)_2$ : 426, 892.  
 E.  $PJ_3, 3PbJ_2$ .  
 α) Wasserfrei: 426.  
 β) Mit  $12H_2O$ : 426.  
 F.  $PbJ_2, Pb_3(PO_4)_2$ : 426.
- Blei und Bor.
- A. Borid[?]: 427.  
 B. Borate.  
 a) Allgemeines u. Verschiedenes: 427.  
 b) Basisch: 427.
- c)  $Pb(BO_2)_2, H_2O$ : 427, 893.  
 d) Sauer. Polyborate.  
 d<sup>1</sup>)  $3PbO, 4B_2O_3, xH_2O$ : 428.  
 d<sup>2</sup>)  $2PbO, 3B_2O_3, 4H_2O$ : 428.  
 d<sup>3</sup>)  $PbO, 2B_2O_3, 4H_2O$ : 428, 893.  
 d<sup>4</sup>)  $3PbO, 8B_2O_3, xH_2O$ : 428.  
 d<sup>5</sup>)  $PbO, 3B_2O_3$ : 428.  
 C. Borbleifluoride. Bleifluorborate.  
 a)  $2BF_3, PbF_2$ : 428.  
 b) Sauer: 429.  
 c) Basisch: 429.  
 D.  $PbCl_2, PbO, B_2O_3, H_2O$ : 429.
- Blei und Kohlenstoff.
- I. Allein(?): 429, 893.  
 II. Mit Wasserstoff: 429.  
 III. Mit Sauerstoff.
- A. Carbonate.
- A<sup>1</sup>. Allgemeines über Kristalloide: 429, 893.  
 A<sup>2</sup>. Basisch.  
 a) Allgem.; unbest. Verb.: 430.  
 b)  $4PbO, CO_2, H_2O$ : 431.  
 c)  $2PbO, CO_2, H_2O$ (?): 431.  
 d)  $7PbO, 4CO_2, 2H_2O$ : 432.  
 e)  $5PbO, 3CO_2, xH_2O$ .  
 α)  $x=1$ : 432.  
 β)  $x=2$ : 433.  
 f)  $8PbO, 5CO_2, 2H_2O$ : 433.  
 g)  $3PbO, 2CO_2, H_2O$ .  
 g<sup>1</sup>) Allgemeines: 434.  
 g<sup>2</sup>) Hydrocerussit: 434.  
 g<sup>3</sup>) Im Labor. dargestellt.  
 α) Künstl. Hydrocerussit: 434, 893.  
 β) Andere Präparate: 435.  
 g<sup>4</sup>) Bleiweiß.  
 α) Geschichte, Verw., Natur: 436, 893.  
 β) Darstellung.  
 β<sup>1</sup>) Allgemeines: 437.  
 β<sup>2</sup>) Holländ. Verf.: 438.  
 β<sup>3</sup>) Kammerverrf.: 438.  
 β<sup>4</sup>) Andere Nichtniederschlagsverf.: 441, 893.  
 β<sup>5</sup>) Niederschlagsverf.: 444.  
 Nachbehandlung: 447.  
 β<sup>6</sup>) Elektrochem. Verf.: 447.  
 Andersfärbung: 450.  
 γ) Eigenschaften: 451, 893.  
 δ) Zusammensetzung: 452.  
 h) Zwischen g) u.  $PbCO_3$  liegende Körper[?]: 453.
- A<sup>3</sup>. Normal.  $PbCO_3$ .  
 a) Kristalloid.  
 Allgemein: 453.  
 α) Vorkommen: 454, 893.  
 β) Bildung u. Darst.: 454, 893.  
 γ) Physikalisches: 456, 893.



- j) Chemisches: 458, 894.  
 e) Zusammensetzung: 461.  
 Bleierde: 461.
- b) Kolloid: 462.
- A<sup>4</sup>. Sauer.  
 a)  $4\text{PbO}, 5\text{CO}_2$  [?]: 462, 894.  
 b)  $\text{Pb}(\text{HCO}_3)_2$  [?]: 462.
- B. Acetate.
- B<sup>1</sup>. PbI-Verb.  $\text{PbC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ .  
 α) Wasserfrei: 462.  
 β) Mit  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (?): 463.
- B<sup>2</sup>. PbII-Verbb.  
 a) Basisch.  
 a<sup>1</sup>) Allgemein: 463.  
 a<sup>2</sup>)  $5\text{PbO}, \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  (?): 463.  
 a<sup>3</sup>)  $3\text{PbO}, \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2, \text{H}_2\text{O}$ :  
 464, 894.  
 a<sup>4</sup>)  $2\text{PbO}, \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2, x\text{H}_2\text{O}$ .  
 α)  $x=0$ : 464.  
 β)  $x=1$ : 465.  
 γ)  $x=4$ : 467.  
 δ)  $\text{Pb}_3\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$  [?]: 467.  
 a<sup>6</sup>)  $\text{PbO}, \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2, x\text{H}_2\text{O}$ .  
 α)  $x=0$ : 467.  
 β)  $x=1$ : 467.  
 γ)  $x=2$ : 467.  
 δ) Lösungen.  
 δ<sup>1</sup>) Bleiessig: 468.  
 δ<sup>2</sup>) Andere; unbest. Körper: 470.  
 a<sup>6</sup>)  $2\text{PbO}, 3\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  [?]: 470.  
 a<sup>7</sup>)  $\text{PbO}, 2\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2, x\text{H}_2\text{O}$ .  
 α)  $x=0$ : 470.  
 β)  $x=1$ : 470.  
 γ)  $x=2$ : 470.  
 δ) Lösung: 471.  
 a<sup>8</sup>)  $\text{PbO}, 3\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2, 3\text{H}_2\text{O}$ :  
 471.  
 a<sup>9</sup>)  $\text{PbO}, 4\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2, 19\text{H}_2\text{O}$   
 [?]: 471.
- b) Normal.  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2, x\text{H}_2\text{O}$ .  
 α)  $x=0$ : 471, 894.  
 β)  $x=3$ .  
 Allgemein: 473, 895.  
 β<sup>1</sup>) Darstellung: 473,  
 895.  
 β<sup>2</sup>) Eigenschaften: 474,  
 895.  
 γ)  $x=10$ : 475.  
 δ) Wss. Lösungen.  
 Natur: 895.  
 δ<sup>1</sup>) Physikalisches: 475,  
 895.  
 δ<sup>2</sup>) Chemisches: 478.
- c) Sauer [?]: 481.
- B<sup>3</sup>. PbIV-Verb.  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4$ : 481,  
 896.
- C. Oxalate.
- C<sup>1</sup>. Basisch.  
 a) Unbestimmt: 483.  
 b)  $7\text{PbO}, 3\text{PbC}_2\text{O}_4, \text{H}_2\text{O}$  (?): 483.  
 c)  $2\text{PbO}, \text{PbC}_2\text{O}_4$ : 483.
- C<sup>2</sup>.  $\text{PbC}_2\text{O}_4$ : 484, 896.

## D. Tartrate.

Verschiedenes: 485.

D<sup>1</sup>. Basisch.D<sup>1,a</sup>. Gewöhnliche.

- a)  $2\text{PbO}, \text{PbH}_4\text{C}_4\text{O}_6$ : 485.  
 b)  $\text{Pb}_2\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_6$ : 485.  
 c)  $\text{PbO}, \text{PbH}_4\text{C}_4\text{O}_6$ : 486.  
 d)  $\text{Pb}_3(\text{H}_3\text{C}_4\text{O}_6)_2$ : 486.

D<sup>1,b</sup>. Racemat.  $\text{Pb}_2\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_6$ : 486.D<sup>2</sup>. Normale PbII-Verbb. $\text{PbH}_4\text{C}_4\text{O}_6$ .

## a) Rechts-Tartrate.

- a<sup>1</sup>) Natur: 486.  
 a<sup>2</sup>) Gewöhnliches.  
 α) Wasserfrei: 486.  
 β) Mit  $2\text{H}_2\text{O}$  [?]: 487.

a<sup>3</sup>) Metatartrat: 487.

## b) Mesotartrat.

## α) Wasserfrei: 487.

β) Mit  $1\text{H}_2\text{O}$ : 487.c) Racemat.  $(\text{PbH}_4\text{C}_4\text{O}_6)_2$ .

Verschiedenes: 487.

## α) Wasserfrei: 487.

β) Mit  $4\text{H}_2\text{O}$ : 488.D<sup>3</sup>. PbIV-Tartrat [?]: 488.D<sup>4</sup>. Sauer [?]: 488.D<sup>5</sup>. Tartralat oder Ditartrylat. $\text{PbH}_3\text{C}_4\text{O}_{11}$ : 488.D<sup>6</sup>. Tartrelat.  $\text{Pb}(\text{H}_3\text{C}_4\text{O}_5)_2$ : 488.

## E. Acetat tartrat [?]: 489.

## IV. Mit Stickstoff.

A. Allein.  $\text{Pb}(\text{CN})_2$ : 489.

## B. Mit Sauerstoff.

a)  $\text{Pb}_3\text{O}(\text{CN})_2$ .

## α) Wasserfrei: 489.

β) Mit  $1\text{H}_2\text{O}$ : 489.b)  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO.NH}_2)_2$ : 490.c)  $\text{NH}_4$ -Pb-Acetat: 490.c<sup>a</sup>) Nitratacetate.

Allgemeines: 896.

α)  $[\text{Pb}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4](\text{NO}_3)_2, \text{H}_2\text{O}$ :  
896.β)  $[\text{Pb}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3](\text{NO}_3), \text{H}_2\text{O}$ : 896.γ)  $[\text{Pb}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2](\text{NO}_3)_4$ : 896.d)  $\text{NH}_4$ -Pb-Oxalat: 490.e)  $\text{NH}_4$ -Pb-Tartrat: 490.

## f) Nitratoxalate.

f<sup>1</sup>)  $2\text{PbO}, 3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2, \text{PbC}_2\text{O}_4, 3\text{H}_2\text{O}$ :  
490.f<sup>2</sup>)  $\text{Pb}_2(\text{NO}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4), 2\text{H}_2\text{O}$ : 490, 897.

## g) Acetatpikrat: 897.

## V. Mit Schwefel oder Selen.

## A. Mit Schwefel allein oder mit O.

## a) Thiocarbonate.

a<sup>1</sup>) Unbestimmt: 491.a<sup>2</sup>)  $\text{PbCS}_3$ : 491.a<sup>3</sup>) (S:C(N.N<sub>2</sub>)(S.pb): 897.b)  $\text{Pb}(\text{OH})_2, \text{PbS}, 4\text{PbCO}_3$  (?): 491.c)  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COS})_2$ : 491.

## d) Sulfatcarbonate.

d<sup>1</sup>)  $\text{PbSO}_4, 3\text{PbCO}_3$  und  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ,  
 $\text{PbSO}_4, 2\text{PbCO}_3$ .

Allgemeines: 492, 897.

## α) Künstlich: 492, 897.

- $\beta$ ) Leadhillit: 492.  
 $\gamma$ ) Susannit: 493.  
 d<sup>2</sup>)  $\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbCO}_3$  (?): 493.  
 e) Sulfatacetate.  
 e<sup>1</sup>) Basisch (?): 493.  
 e<sup>2</sup>)  $\text{Pb}(\text{HSO}_4)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ : 493.  
 f) Bleithiosulfat mit organischen Bleisalzen.  
 f<sup>1</sup>) Allgemeines: 493.  
 f<sup>2</sup>)  $\text{Pb}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ : 493.  
 g)  $\text{Pb}_3\text{S}_2\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ : 897.  
 B. Rhodanide.  
 B.<sup>1</sup> PbII-Verbb.  
 a) Normal.  
 a<sup>1</sup>)  $\text{Pb}(\text{SCN})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\alpha$ )  $x = 0$ : 494, 898.  
 $\beta$ )  $x = 1/2$ : 898.  
 a<sup>2</sup>)  $\text{Pb}(\text{SCN})_6$  (?): 495.  
 b) Basisch.  
 b<sup>1</sup>)  $\text{PbO} \cdot \text{Pb}(\text{SCN})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\alpha$ )  $x = 0$ : 495.  
 $\beta$ )  $x = 1$ : 495.  
 b<sup>2</sup>)  $6\text{PbO} \cdot \text{Pb}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (?): 495.  
 b<sup>3</sup>) Pseudo.  $\text{Pb}(\text{OH})(\text{SCN})_2$  (?): 495.  
 B.<sup>2</sup> PbIV-Verb. (?): 898.  
 B.<sup>3</sup>  $\text{NH}_4$ -Pb-Rhodanid (?): 898.  
 C. Selencyanid.  $\text{Pb}(\text{SeCN})_2$ : 496.  
 VI. Mit Halogenen.  
 Halogenidacetate: 496, 898.  
 VI.<sup>a</sup> Mit Chlor.  
 A. Chloridcarbonate.  
 a)  $\text{Pb}_2\text{Cl}_2(\text{CO}_3)_2$ : 496.  
 b)  $\text{Pb}_2\text{Cl}_2\text{CO}_3$ .  
 Vorkommen: 496, 898.  
 b<sup>1</sup>) Natürlich: 496, 898.  
 b<sup>2</sup>) Künstlich: 497, 898.  
 c) Basisch [?]: 497, 898.  
 B. Chloridacetate.  
 a)  $\text{PbCl}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ .  
 $\alpha$ ) Allein [?]: 497.  
 $\beta$ ) Mit  $1\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ : 498.  
 b)  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{PbCl}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ .  
 $\alpha$ ) Mit  $2\text{H}_2\text{O}$  (?): 498.  
 $\beta$ ) Mit  $3\text{H}_2\text{O}$  [?]: 498.  
 $\gamma$ ) Mit  $1/2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ : 498.  
 c)  $5\text{PbO} \cdot \text{PbCl}_2 \cdot 5\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ : 499.  
 C. Chlorat- u. Perchloratacetate.  
 Vorläufiges: 499.  
 C.<sup>1</sup> Chloratacetate. Basisch.  
 a)  $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{ClO}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ : 898.  
 b)  $\text{Pb}_2(\text{OH})(\text{ClO}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2 1/2\text{H}_2\text{O}$ : 899.  
 C.<sup>2</sup> Perchloratacetate.  
 a) Allgemeines: 899.  
 b)  $\text{Pb}_2(\text{ClO}_4)_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : 899.  
 c)  $\text{Pb}_4(\text{ClO}_4)_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 899.  
 d)  $\text{Pb}_2(\text{ClO}_4)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 900.  
 e)  $\text{Pb}_3(\text{ClO}_4)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_5$ : 900.  
 C.<sup>a</sup> Perchloratoxalate.  
 a)  $\text{Pb}_4(\text{ClO}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ : 900.  
 b)  $\text{Pb}_2(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ : 900.  
 D.  $\text{Pb}_3\text{Cl}_3(\text{CN})_4$ : 499.  
 E.  $\text{PbCl}(\text{SCN})$ : 499.  
 VI.<sup>b</sup> Mit Brom.  
 A.  $\text{Pb}_2\text{Br}_2\text{CO}_3$ : 500.  
 B.  $\text{PbBr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ : 500.  
 C.  $\text{Pb}(\text{BrO}_3)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ : 900.  
 D. Bromidrhodanide.  
 a)  $\text{PbBr}(\text{SCN})$ : 500.  
 b)  $\text{Pb}_2\text{Br}_{16}(\text{SCN})_2$ : 500.  
 VI.<sup>c</sup> Mit Jod.  
 A.  $\text{Pb}_2\text{J}_2\text{CO}_3$ : 500.  
 B. Jodidacetate.  
 a)  $\text{PbJ}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ : 500.  
 b)  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{PbJ}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) \cdot 1/2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ : 500.  
 c)  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 5\text{PbJ}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ : 501.  
 C.  $(\text{NH}_4)\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot \text{PbJ}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ : 501.  
 D.  $\text{Pb}_2\text{J}(\text{SCN})_3$ : 502.  
 VII. Mit Phosphor.  
 $\text{Pb}_3[(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{P}_2\text{O}_7]_2$ : 502.  
 VIII. Bleisalze mit organischen Verbindungen.  
 Allgemeines: 502.  
 VIII.<sup>a</sup> Bleinitrat.  
 A. Allgemeines: 502.  
 Mit  
 B. Aethylamin [?]: 502.  
 C. Anilin [?]: 502.  
 D. Pyridin.  
 D.<sup>1</sup>  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ .  
 $\alpha$ ) Allgemeines: 502.  
 $\beta$ )  $x = 2/3$ : 503.  
 $\gamma$ )  $x = 2$ : 503.  
 $\delta$ )  $x = 3$ : 503.  
 $\epsilon$ )  $x = 4$ : 503.  
 D.<sup>2</sup>  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ : 503.  
 E. Thioharnstoff: 503.  
 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{CS} \cdot \text{N}_2\text{H}_4$ .  
 $\alpha$ )  $x = 2$ : 901.  
 $\beta$ )  $x = 5/2$ : 901.  
 VIII.<sup>b</sup> Bleisulfate.  
 A.  $\text{PbSO}_4$  mit Anilin (?): 503.  
 B. Von  $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ .  
 $\alpha$ )  $(\text{C}_5\text{H}_5 \cdot \text{NH}_3)_2 \text{Pb}(\text{SO}_4)_3$ : 503.  
 $\beta$ ) Alkylanilinverbb.: 503.  
 VIII.<sup>c</sup> Bleichloride.  
 VIII.c.<sup>1</sup> Blei(2)-chlorid.  
 Mit  
 A. Alkyl- u. Alkylenaminen: 503.  
 B. Anilin.  $\text{PbCl}_2 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$ : 503.  
 C. Pyridin u. Homologen.  
 C.<sup>1</sup>  $\text{PbCl}_2 \cdot x\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ .  
 $\alpha$ ) Allgemeines: 504.  
 $\beta$ )  $x = 3/4$  [?]: 504.  
 $\gamma$ )  $x = 1$  [?]: 504.  
 $\delta$ )  $x = 1 1/3$  [?]: 504.  
 $\epsilon$ )  $x = 2$ : 504.

- C.<sup>2</sup> Chlorhydraten.
- a) Pyridinchlorhydrat.  
 a<sup>1</sup>)  $C_5H_5N.HCl, 2PbCl_2, 2H_2O$ : 504.  
 a<sup>2</sup>)  $C_5H_5N.HCl, PbCl_2$ : 505.  
 a<sup>3</sup>)  $4C_5H_5N.HCl, 3PbCl_2$ : 505.
- b) Picolinchlorhydrat.  
 b<sup>1</sup>)  $C_6H_7N.HCl, 2PbCl_2$ : 505.  
 b<sup>2</sup>)  $C_6H_7N.HCl, PbCl_2$ : 505.
- c)  $C_7H_9N.HCl, 2PbCl_2$ : 505.
- D. Chinolinchlorhydrat.  
 a) Von nicht angegeb. Zus.: 505.  
 b)  $C_9H_7N.HCl, PbCl_2$ : 505.
- E. Diäthylphenylbenzylammonium.  
 $N(C_2H_5)_2(C_6H_5)(C_7H_7)Cl, PbCl_2$ : 505.
- F. Formamid.  
 $PbCl_2, H.CO.NH_2$ : 505.
- G. Thioharnstoff.  
 $PbCl_2, 2CS.N_2.H_4$ : 505, 901.
- VIII.c.<sup>2</sup> Blei(4)-chlorid.
- A. Allgemeines über die Amin-Verbb.: 506.  
 Mit
- B. Alkylaminen u. Alkylsowie Alkylenammoniumchloriden.
- a) Methylverbb.  
 a<sup>1</sup>) Monomethylamin.  
 α)  $PbCl_4, 4CH_3.NH_2$ : 506.  
 β)  $[CH_3.NH_2]_2PbCl_4$ : 506.  
 a<sup>2</sup>)  $[(CH_3)_2.NH_2]_2PbCl_4$ : 506.  
 a<sup>3</sup>)  $[(CH_3)_3.NH]_2PbCl_4$ : 506.  
 a<sup>4</sup>)  $[(CH_3)_4.N]_2PbCl_4$ : 506.
- b) Aethylverbb.  
 b<sup>1</sup>) Monoäthylamin.  
 α)  $PbCl_4, 4C_2H_5.NH_2$ : 506.  
 β)  $[C_2H_5.NH_2]_2PbCl_4$ : 506.  
 b<sup>2</sup>)  $[(C_2H_5)_2.NH_2]_2PbCl_4$ : 507.  
 b<sup>3</sup>)  $[(C_2H_5)_3.NH]_2PbCl_4$ : 507.  
 b<sup>4</sup>)  $(C_2H_5)_4.N]_2PbCl_4$ : 507.
- c) Propylverbb.  
 c<sup>1</sup>) Monopropylamin.  
 α)  $PbCl_4, 4C_3H_7.NH_2$ : 507.  
 β)  $[C_3H_7.NH_2]_2PbCl_4$ .  
 β<sup>1</sup>) n-Verb.: 507.  
 β<sup>2</sup>) i-Verb.: 507.  
 c<sup>2</sup>)  $[(C_3H_7)_2.NH_2]_2PbCl_4$ : 507.
- c<sup>2</sup>)  $[(C_3H_7)_3.NH]_2PbCl_4$ : 507.
- d) Butylverbb.  
 d<sup>1</sup>)  $[C_4H_9.NH_2]_2PbCl_4$ .  
 α) n-Verb.: 507.  
 β) i-Verb.: 507.  
 d<sup>2</sup>)  $[(C_4H_9)_2.NH_2]_2PbCl_4$ : 508.  
 d<sup>3</sup>)  $[(C_4H_9)_3.NH]_2PbCl_4$ : 508.
- e) Amylverbb.  
 e<sup>1</sup>)  $[C_5H_{11}.NH_2]_2PbCl_4$ : 508.  
 e<sup>2</sup>)  $[(C_5H_{11})_2.NH_2]_2PbCl_4$ : 508.  
 e<sup>3</sup>)  $[(C_5H_{11})_3.NH]_2PbCl_4$ : 508.
- f) Allylamin.  
 $[C_3H_5.NH_2]_2PbCl_4$ : 508.
- g) Aethylendiammonium.  
 $[C_2H_4(NH_2)_2]PbCl_4$ : 508.
- h) Propylendiammonium.  
 $[C_3H_6(NH_2)_2]PbCl_4$ : 508.
- i) Hexamethylenetetramin: 901.
- C. Anilin und Homologen.
- a)  $PbCl_4, 3C_6H_5.NH_2$ : 508.  
 b) Monomethylanilin: 508.  
 c) Toluidin[?]: 508.
- D. Pyridin u. Homologen.
- a) Pyridin.  
 a<sup>1</sup>)  $PbCl_4, 2C_5H_5N$ : 508.  
 a<sup>2</sup>)  $x C_5H_5N.HCl, PbCl_4$ .  
 α) x = 2: 508.  
 β) x = 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub>: 509.
- b) Picolin.  
 b<sup>1</sup>)  $2C_6H_7N.HCl, PbCl_4$ .  
 α) α-Verb.: 509.  
 β) β-Verb.: 509.  
 b<sup>2</sup>)  $7C_6H_7N.HCl, 3PbCl_4$ : 509.
- c) Lutidin.  
 c<sup>1</sup>)  $2C_7H_9N.HCl, PbCl_4$ : 509.  
 c<sup>2</sup>)  $5C_7H_9N.HCl, 2PbCl_4$ : 510.
- d) Collidin.  
 $[C_5H_2(C_6H_5)_3.NH]_2PbCl_4$ : 510.
- E. Chinolin.  
 a)  $PbCl_4, 2C_9H_7N$ : 510.  
 b)  $2C_9H_7N.HCl, PbCl_4$ .  
 α) Mit gewöhnl. Chinolin: 510.  
 β) Mit i-Chinolin: 510.
- F. β-Naphthylamin.  
 $PbCl_4, C_{10}H_7.NH_2$ : 510.
- VIII.<sup>a</sup> Bleibromide.
- VIII.d.<sup>1</sup> Blei(2)-bromid.  
 Mit
- A. Alkylaminen.
- a)  $3N(CH_3)_4.Br, 2PbBr_2$ : 511.  
 b) Aethylverbb.  
 b<sup>1</sup>) Base: 511.  
 b<sup>2</sup>)  $3N(C_2H_5)_4.Br, 2PbBr_2$ : 511.

- B. Anilin.  $\text{PbBr}_2, x\text{C}_6\text{H}_5, \text{NH}_2$ .  
 a)  $x = 2\frac{1}{3}$ : 511.  
 b)  $x = 2$ : 511.  
 c)  $x = 3$  (?): 511.
- C. Pyridin.  $\text{PbBr}_2, x\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ .  
 a) Allgemeines: 511.  
 b)  $x = 1$  (?): 511.  
 c)  $x = 1\frac{1}{5}$  (?): 511.  
 d)  $x = 2$ : 511.  
 e)  $x = 3$ : 512.
- D. Picolin.  $\text{C}_6\text{H}_7\text{N.HBr, PbBr}_2$ : 512.
- E. Chinolin.  
 $\text{C}_9\text{H}_7\text{N.HBr, xPbBr}_2$ .  
 a)  $x = 4$  (?): 512.  
 b)  $x = 1$ : 512.  
 c)  $2\text{C}_9\text{H}_7\text{N.HBr, PbBr}_2, \text{Br}_2$ : 512.  
 d)  $\text{C}_9\text{H}_7\text{N.HBr, PbBr}_2, \text{C}_9\text{H}_7\text{N.Br}_2, \text{HBr}$  (?): 512.
- F. Thioharnstoff.  
 $\text{PbBr}_2, 2\text{CS.N}_2\text{H}_4$ : 512.
- VIII.d.2 Blei(4)-bromid.  
 $2\text{C}_9\text{H}_7\text{N.HBr, PbBr}_4$ : 512.
- VIII.d.3 Bleibromidchlorid.  
 $3\text{PbCl}_2, \text{PbBr}_2, 12\text{C}_6\text{H}_5, \text{NH}_2$ : 512.
- VIII.e. Bleijodide.
- VIII.e.1 Blei(2)-jodid.  
 Mit
- A. Alkylaminen u. Tetraalkylammoninjodiden.  
 A.<sup>1</sup>  $4\text{N}(\text{CH}_3)_3, \text{J}, 3\text{PbJ}_2$ : 512.  
 A.<sup>2</sup> Aethylverb.  
 a) Amin: 513.  
 b)  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4, \text{J}, x\text{PbJ}_2$ .  
 b<sup>1</sup>)  $x = \frac{3}{4}$ : 513.  
 b<sup>2</sup>)  $x = \frac{2}{3}$ : 513.  
 A.<sup>3</sup> Propylverb.  
 $\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4, \text{J}, \text{PbJ}_2$ : 513.  
 A.<sup>4</sup> Phenylverb.  
 $4\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_3, \text{J}, \text{PbJ}_2$ : 513.  
 A.<sup>5</sup> Trimethyl-p-Tolylverb.  
 $3\text{N}(\text{CH}_3)_3, \text{C}_7\text{H}_7, \text{J}, 2\text{PbJ}_2$ : 513.
- B. Anilin.  
 a)  $\text{PbJ}_2, \text{C}_6\text{H}_5, \text{NH}_2$ : 513.  
 b)  $\text{PbJ}_2, 2\text{C}_6\text{H}_5, \text{NH}_2$  (?): 514.
- C. Pyridin.  
 a)  $\text{PbJ}_2, x\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ .  
 a<sup>1</sup>) Allgemeines: 514.  
 a<sup>2</sup>)  $x = 2$ : 514.  
 a<sup>3</sup>)  $x = 3$ : 514.  
 b)  $2\text{C}_5\text{H}_5\text{N.HJ, PbJ}_2$ : 514.
- C.<sup>4</sup> Piperidin.  
 $\text{PbJ}_2, 2\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$ : 901.
- D. Chinolin.  
 D.<sup>1</sup> Allein.  
 a)  $\text{PbJ}_2, 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ : 514.  
 b) Jodhydrat.  
 α)  $2\text{C}_9\text{H}_7\text{N.HJ, PbJ}_2$ : 514.  
 β)  $2\text{C}_9\text{H}_7\text{N.HJ, PbJ}_2, \text{J}_2$ : 515.  
 D.<sup>2</sup>  $\text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_9\text{H}_7\text{N.J, PbJ}_2$ : 515.
- E. Thioharnstoff.  
 $\text{PbJ}_2, 2\text{CS.N}_2\text{H}_4$ : 515.
- VIII.e.2 Blei(4)-jodid.  
 A. Mit Pyridinjodhydrat (?): 515.  
 B. Mit Chinolinjodhydrat.  
 $2\text{C}_9\text{H}_7\text{N.HJ, PbJ}_4$ : 515.
- VIII.e.3 Bleijodidchlorid.  
 Mit Anilin (?): 515.
- VIII.e.4 Bleijodidbromid.  
 Mit Anilin.  
 a) Allgemeines: 515.  
 b) Von  $3\text{PbBr}_2, \text{PbJ}_2$ .  
 b<sup>1</sup>) Mit 2 Mol. Anilin: 515.  
 b<sup>2</sup>) Mit 8 Mol. Anilin: 515.  
 c) Von  $6\text{PbBr}_2, \text{PbJ}_2$ .  
 c<sup>1</sup>) Mit 4 Mol. Anilin: 515.  
 c<sup>2</sup>) Mit 14 Mol. Anilin: 516.
- VIII.f Bleirhodanid. Mit  
 A. Pyridin.  $\text{Pb}(\text{SCN})_2, 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ : 516.  
 B. Thioharnstoff.  $\text{Pb}(\text{SCN})_2, 4\text{CS.N}_2\text{H}_4$ : 516.
- Blei und Kalium.
- I. Allein und mit O.
- A. Bleikalium.  
 a) Darstellung: 516.  
 b) System: 516, 901.  
 c) Verbindungen.  
 α)  $\text{Pb}_4\text{K}$  (?): 517.  
 β)  $\text{Pb}_2\text{K}$ : 517, 901.  
 γ)  $\text{PbK}$ : 517.  
 δ)  $\text{PbK}_2$  (?): 517.  
 d) Verschiedene Legier.: 517.
- B. Kaliumplumbite.  
 $\text{K}_2\text{PbO}_2$  oder  $\text{Pb}(\text{OH})(\text{OK})$ .  
 a) Fest: 517.  
 b) In Lsg.: 518, 901.
- C. Kaliumplumbate.  
 a)  $2\text{K}_2\text{O}, 3\text{PbO}_2$  (?): 519.  
 b)  $\text{K}_2\text{PbO}_3$ .  
 α) Wasserfrei (?): 519.  
 β) Mit  $3\text{H}_2\text{O}$ : 519.  
 c)  $\text{K}_4\text{PbO}_4$ : 521.  
 d) Von nicht angegeb. Art: 522.
- II. Mit Stickstoff.
- A. Allein u. mit Wasserstoff.  
 a)  $\text{KPbN}$ : 522.  
 b)  $\text{KPbN}, x\text{NH}_3$ .  
 b<sup>1</sup>)  $x = 1$ : 522.  
 b<sup>2</sup>)  $x = 2$ : 522.  
 b<sup>3</sup>)  $x = 2\frac{1}{2}$ : 522.
- B. Nitrite.  
 B.<sup>1</sup> Basisch.  
 $\text{KNO}_2, \text{PbO}, 2\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$  (?): 523.  
 B.<sup>2</sup> Normal.  
 Verschiedenes: 523.  
 a)  $\text{K}_2\text{Pb}_2(\text{NO}_2)_7$ : 523.  
 b)  $\text{K}_2\text{Pb}(\text{NO}_2)_4, \text{H}_2\text{O}$ : 524.
- C. Nitritnitrate.  
 a) Allgemeines: 524.  
 b)  $\text{K}_6\text{Pb}_3(\text{NO}_2)_6(\text{NO}_3)_4, 3\text{H}_2\text{O}$ : 524.  
 c)  $\text{K}_2\text{Pb}(\text{NO}_2)_2(\text{NO}_3)_2, \text{H}_2\text{O}$  (?): 524.  
 d)  $2\text{KNO}_3, \text{Pb}(\text{NO}_2)_2, \text{H}_2\text{O}$ : 525.

D. Nitrate.

- a) Im Schmelzfluß: 902
- b) In Lösung: 525, 902.

III. Mit Schwefel.

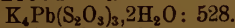
A. Sulfate.

A.<sup>1</sup> PbII-Verbb.

- a) System: 526.
- b)  $K_2Pb_2(SO_4)_3$ : 527.
- c)  $K_2Pb(SO_4)_3$ .  
Verschiedenes: 902.  
α) Natürlich: 527.  
β) Aus Schmelzen: 527.  
γ) Aus Lsgg.: 527.

A.<sup>2</sup>  $K_2Pb(SO_4)_3$ : 528.

B. Thiosulfat.



C. Mit Stickstoff.

- C.<sup>1</sup> Nitratsulfat: 902.
- C.<sup>2</sup> Hydroxylaminidisulfonate, Oximidisulfonate.  
a)  $H_2K_6(HO.Pb)_4N_4O_4(SO_3)_8$ : 529.  
b)  $HK_4(OPb)_2N_2O_3(SO_3)_6$ : 529.  
c)  $K_4Pb.N_2O_2(SO_3)_4$ (?): 529.

IV. Mit Halogenen.

Allgemeines: 529.

IV.<sup>a</sup> Mit Fluor.

A. Normale Fluoride.

- a) PbII-Salz: 529.
- b)  $K_3PbF_7$ : 529.
- B. Sauer.  $K_3PbHfF_6$ : 530.

C. Kaliumfluoxyperplumbat(?): 531.

IV.<sup>b</sup> Mit Chlor.

A. Chloride.

A.<sup>1</sup> PbII-Salze.

- a) System, Verschiedenes.  
α) Ohne Wasser: 531.  
β) Mit Wasser: 533.
- b)  $KPb_2Cl_5$ : 533.
- c)  $KPbCl_3$ .  
c<sup>1</sup>) Wasserfrei: 534.  
c<sup>2</sup>) Mit  $\frac{1}{3}H_2O$ : 534.
- d)  $K_2PbCl_4$ : 534.
- e)  $K_4PbCl_6$ (?): 535.

A.<sup>2</sup>  $K_2PbCl_6$ : 535.

B. Chlorat[?]: 536.

C. Perchlorat. Basisch: 536, 902.

D.  $NH_4$ -K-Pb-Chlorid(?): 536.

E.  $Pb, K, Cl, F$ : 536.

IV.<sup>c</sup> Mit Brom.

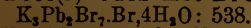
A. Kaliumblei(2)-bromide.

A.<sup>1</sup> Verschiedenes: 536.

A.<sup>2</sup> Bestimmte Verbb.

- a)  $KPb_2Br_5$ ? 537.
- b)  $K_2Pb_3Br_8$ (?): 537.
- c)  $KPbBr_3 \cdot xH_2O$ .  
α)  $x = \frac{1}{3}$ : 537.  
β)  $x = 1$ : 537.
- d)  $K_2PbBr_4 \cdot xH_2O$ .  
α)  $x = 0$ : 538.  
β)  $x = 1$ : 538.
- e)  $K_4PbBr_6$ (?): 538.

B. Blei(2)-Salz mit Brom.



C. Blei(4)-Salz(?): 539.

D. Nitritbromid[?]: 539.

IV.<sup>a</sup> Mit Jod.

A. Kaliumblei(2)-jodide.

- a) Allgemeines: 539.
- b)  $KPbJ_3 \cdot xH_2O$ .  
α)  $x = 0$ : 539.  
β)  $x = 1$ : 540.  
γ)  $x = 2$ : 540, 903.
- c)  $K_4Pb_3J_{10} \cdot xH_2O$ .  
α)  $x = 0$ : 542.  
β)  $x = 6$ : 543.
- d)  $K_3Pb_2J_7 \cdot 4H_2O$ (?): 543.
- e)  $K_2PbJ_4 \cdot xH_2O$ .  
Allgemeines: 543.  
α)  $x = 0$ : 543.  
β)  $x = 2$ : 544.  
γ)  $x = 2\frac{1}{2}$ : 544.  
δ)  $x = 4$ : 544.
- f)  $K_3PbJ_5 \cdot xH_2O$ : 545.
- g)  $K_2PbJ_7$ : 545.

B. Blei(2)-Salze mit Jod.

- a)  $K_3Pb_2J_7 \cdot 4H_2O$ : 545.
- b)  $K_2PbJ_{17} \cdot J_2 \cdot 10H_2O$ : 545.

C. Blei(4)-Salz[?]: 545.

D. Nitritjodid[?]: 545.

E. Mit Jod und Brom.

- a) Mischkristalle: 545.
- b)  $K_3Pb_2(Br, J)_8 \cdot 4H_2O$ : 546.

V. Mit Phosphor.

Phosphate.

A. Orthophosphat.  $KPbO_4$ : 546.

B. Pyrophosphate.

- a)  $K_2Pb_{13}(P_2O_7)_7 \cdot xH_2O$ .  
α)  $x = 0$ : 546.  
β)  $x = 3$ : 546.
- b)  $K_3Pb_{11}(P_2O_7)_7 \cdot xH_2O$ .  
α)  $x = 0$ : 546.  
β)  $x = 8$ : 546.

C. Metaphosphate(?): 547.

VI. Mit Kohlenstoff.

A. Sauerstoffverbb.

- a)  $K_2Pb_2(CO_3)_3$ : 547.
- b) Acetate.  
b<sup>1</sup>)  $4KC_2H_3O_2 \cdot 2PbO, Pb(C_2H_3O_2)_2$ : 547.  
b<sup>2</sup>)  $K_2Pb(C_2H_3O_2)_4$ (?): 547.
- c)  $K_2Pb(C_2O_4)_2 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$ : 547.
- d) Tartrate: 547.

B. Stickstoffverbb.

- a) Cyanide[?]: 548.
- b) Nitritacetat[?]: 548.

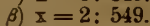
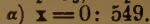
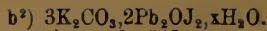
C. Schwefelhaltige Verbb.

- Rhodanide.  
a)  $KPb(SCN)_3$ : 548
- b)  $K_2Pb(SCN)_3 \cdot 2H_2O$ : 548.

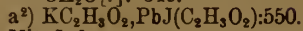
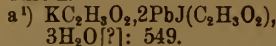
D. Jodhaltige Verbb.

D.<sup>1</sup> Jodidcarbonate.

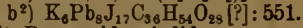
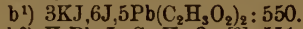
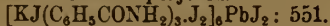
- a)  $K_2CO_3 \cdot K_2PbJ_4 \cdot xH_2O$ .  
α)  $x = 0$ : 549.  
β)  $x = 3$ : 549.
- b) Oxyjodidcarbonate.  
b<sup>1</sup>)  $K_2CO_3 \cdot Pb_2OJ_2 \cdot xH_2O$ .  
α)  $x = 0$ : 549.  
β)  $x = 2$ : 549.

D.<sup>2</sup> Jodidacetate.

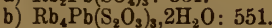
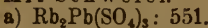
## a) Allein.



## b) Mit Jod.

D.<sup>3</sup> Mit Benzamidperjodid.**Blei und Rubidium.**

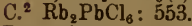
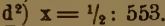
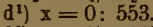
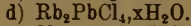
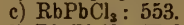
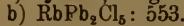
## A. Mit Schwefel.



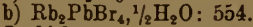
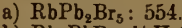
## B. Fluorid.



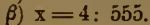
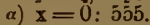
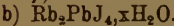
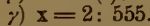
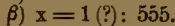
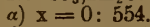
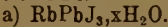
## C. Chloride.

C.<sup>1</sup> PbII-Verbb.

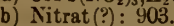
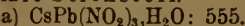
## D. Bromide.



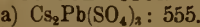
## E. Jodide.

**Blei und Cäsium.**

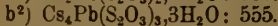
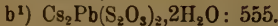
## A. Mit Stickstoff.



## B. Mit Schwefel.



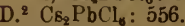
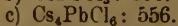
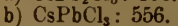
## b) Thiosulfate.



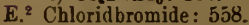
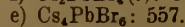
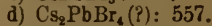
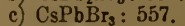
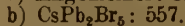
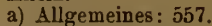
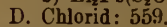
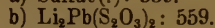
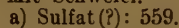
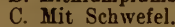
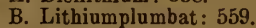
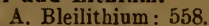
## C. Fluorid.



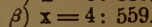
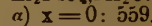
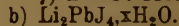
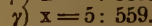
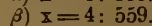
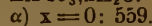
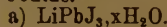
## D. Chloride.

D.<sup>1</sup> PbII-Verbb.

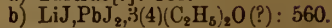
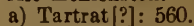
## E. Bromide.

E.<sup>1</sup> Allein.**Blei und Lithium.**

## E. Jodide.

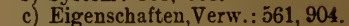
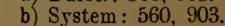
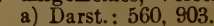
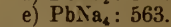
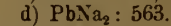
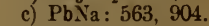
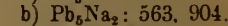
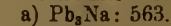


## F. Mit Kohlenstoff.

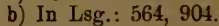
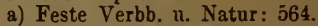
**Blei und Natrium.**

## I. Allein und mit Sauerstoff.

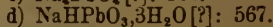
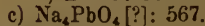
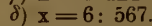
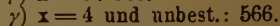
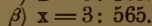
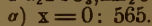
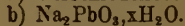
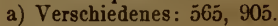
## A. Bleinatrium.

A.<sup>1</sup> Allgemeines, Verschiedenes.A.<sup>2</sup> Bestimmte Verbb.

## B. Natriumplumbite.

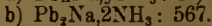
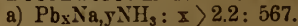


## C. Natriumplumbate.

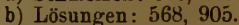
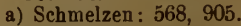


## II. Mit Stickstoff.

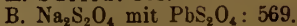
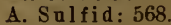
## A. Bleinatrium-Ammoniak.



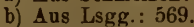
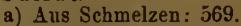
## B. Nitrate.



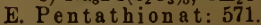
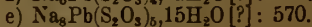
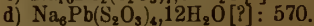
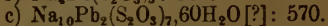
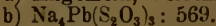
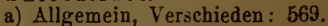
## III. Mit Schwefel.



## C. Sulfat.



## D. Thiosulfate.



## IV. Mit Halogenen.

- A. Fluoride.  
 a) Mit PbII. System: 571.  
 b)  $\text{Na}_2\text{PbF}_6$ : 571.
- B. Chloride.  
 a) Mit  $\text{PbCl}_2$ .  
 $\alpha$ ) Feste Gemische: 571.  
 $\beta$ ) Schmelzen: 571.  
 $\gamma$ ) Lsgg. u. Abscheidungen daraus: 572, 905.
- b) Mit  $\text{PbCl}_4$ : 572.
- C.  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$ : 572.
- D. Bromide.  
 a)  $\text{NaPbBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [?]: 572.  
 b)  $\text{Na}_2\text{PbBr}_4$ : 572.
- E. NaCl mit  $\text{PbBr}_2$ : 573.
- F. Jodide.  
 a) Unbestimmte: 573.  
 b)  $\text{NaPbJ}_3$ : 573.  
 c)  $\text{Na}_2\text{PbJ}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\alpha$ )  $x = 0$ : 573.  
 $\beta$ )  $x = 4$ : 573.  
 $\gamma$ )  $x = 6$ : 574.  
 d)  $\text{Na}_4\text{PbJ}_6$  [?]: 574.

## V. Mit Phosphor.

- A. Phosphate.  
 a)  $\text{NaPbPO}_4$ : 574.  
 b) Pyrophosphate.  
 $\alpha$ )  $\text{Na}_2\text{Pb}_{13}(\text{P}_2\text{O}_7)_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\alpha^1$ )  $x = 0$ : 574.  
 $\alpha^2$ )  $x = 2$ : 574.  
 $\beta$ )  $\text{Na}_6\text{Pb}_7(\text{P}_2\text{O}_7)_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\beta^1$ )  $x = 0$ : 574.  
 $\beta^2$ )  $x = 5$ : 575.  
 $\gamma$ )  $\text{Na}_{16}\text{Pb}_{10}(\text{P}_2\text{O}_7)_9$ : 575.  
 $\delta$ )  $\text{Na}_2\text{PbP}_2\text{O}_7$ : 575.  
 c)  $\text{Na}_4\text{Pb}_5\text{P}_5\text{O}_{27} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ : 575.
- B. Chlorophosphat.

## VI. Mit Kohlenstoff.

- A. Carbonate.  
 a) Normal.  
 $\alpha^1$ )  $\text{Na}_4\text{Pb}_4(\text{CO}_3)_5$ : 575.  
 $\alpha^2$ )  $\text{Na}_2\text{Pb}_2(\text{CO}_3)_3$ : 575.  
 b)  $\text{NaPb}_2(\text{OH})(\text{CO}_3)_2$ : 575.
- B. Acetate.  
 B.<sup>1</sup> PbII-Verbb.  
 a) Wasserfrei. System: 576.  
 b) Mit Wasser.  
 $b^1$ ) Lösungen: 576.  
 $b^2$ )  $\text{NaPb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ : 576.
- B.<sup>2</sup>  $\text{NaPb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6$  [?]: 576.
- C. Tartrat [?]: 576.
- D. Chlorhaltige Acetate.  
 a)  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ -Lsgg. von  $\text{PbCl}_2$ : 576.  
 b)  $2\text{Na}_2\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4 \cdot \text{Pb}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 576.  
 c) Chloracetate: 577.
- E. Jodhaltige Carbonate und Acetate.  
 a) Jodicarbonat: 577.  
 b) Oxyjodicarbonate: 577.  
 c) Jodacetate.  
 $c^1$ )  $\text{NaAc} \cdot \text{PbJ} \cdot \text{Ac} \cdot \frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ : 577.  
 $c^2$ )  $3\text{NaAc} \cdot \text{PbJ} \cdot \text{Ac} \cdot \frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ : 577.

## VII. Mit Kalium.

- A. Nitrate: 578.  
 B. Sulfate.  
 a) Natürlich: 578, 905  
 b) Künstlich: 905.  
 C. Chloride: 578.

## Blei und Baryum.

- A. Bleibaryum.  
 a) System: 579, 905.  
 b) Darst., Eigensch.: 579, 906.
- B. Mit Sauerstoff.  
 B.<sup>1</sup>  $\text{BaPbO}_2$  (?): 580.  
 B.<sup>2</sup> Plumbate.  
 a) Unbestimmt: 580.  
 b)  $\text{BaPbO}_3$ : 580.  
 c)  $\text{Ba}_2\text{PbO}_4$ : 580, 906.
- C. Mit Stickstoff.  
 Nitrat: 581, 906.
- D. Mit Schwefel.  
 a) Sulfid: 581.  
 b)  $3\text{BaSO}_4 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$  [?]: 581.  
 c) Sulfat: 581, 906.  
 d) Dithionat [?]: 581.
- E. Mit Selen.  
 Bleihaltiges BaSe: 582.
- F. Mit Fluor: 582.
- G. Mit Chlor.  
 a) Chloride.  
 $\alpha^1$ ) Schmelzen: 582.  
 $\alpha^2$ )  $\text{BaPbCl}_4$  [?]: 582.  
 b) Oxychlorid (?): 582.  
 c) Chlorat: 582.
- H. Mit Jod.  $\text{BaPbJ}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\alpha$ )  $x = 0$ : 582.  
 $\beta$ )  $x = 7$ : 582.
- H.<sup>\*</sup> Mit Phosphor.  
 $3(\text{Ba},\text{Pb})\text{O} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ : 907.
- J. Mit Kohlenstoff.  
 $3\text{BaCO}_3 \cdot 2\text{Pb}(\text{OH})_2$  (?): 583.
- K. Mit Alkalimetallen.  
 a) K: 583.  
 b) Na: 583.

## Blei und Strontium.

- A. Bleistrontium: 583, 907.
- B. Mit Sauerstoff.  
 B.<sup>1</sup> Plumbite (?): 583.  
 B.<sup>2</sup> Plumbate.  
 a)  $\text{SrPbO}_3$ : 583.  
 b)  $\text{Sr}_2\text{PbO}_4$ : 583.
- C. Nitrat: 583, 907.
- D. Mit Schwefel.  
 a) Thiosulfat: 584.  
 b)  $(\text{Sr},\text{Pb})\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ : 584, 907.
- E. Mit Selen: 584.
- F. Mit Chlor.  
 a) Chlorid: 584.  
 b)  $\text{SrPb}_2\text{O}_2\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ : 584.
- G.  $\text{SrPb}_2\text{J}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\alpha$ )  $x = 0$ : 584.  
 $\beta$ )  $x = 7$ : 584.
- H.  $(\text{Sr},\text{Pb})\text{CO}_3$ : 585.
- J. Mit andern Metallen.  
 a) Alkalimetallen: 585.  
 b) Baryum: 585.

**Blei und Calcium.****I. Allein.**

- A. Allgemeines, Verschiedenes.  
 a) Darst.: 585, 907.  
 b) System: 586, 907.  
 c) Eigenschaften: 586, 908.

**B. Einzelne Verbb.**

- a)  $Pb_2Ca$ : 587.  
 b)  $Pb_2Ca_2$ : 587.  
 c)  $PbCa$ : 908.  
 d)  $PbCa_2$ : 909.

**II. Mit Sauerstoff.****II.<sup>a</sup> Allein.**

- A. Plumbite (?) : 587.  
 B. Plumbate.  
 a) Unbestimmt: 587, 909.  
 b)  $CaPb(PbO_4)$ : 587.  
 c)  $3CaO, 4PbO_2$  (?): 587.  
 d)  $CaPbO_3, xH_2O$ .  
 $\alpha$ )  $x = 0$ : 587.  
 $\beta$ )  $x =$  unbekannt: 588.  
 $\gamma$ )  $x = 2$ : 588.  
 $\delta$ )  $x = 4$ : 588.  
 e)  $Ca_2PbO_3, xH_2O$ .  
 $\alpha$ )  $x = 0$ : 589.  
 $\beta$ )  $x = 4$ : 590.  
 $\gamma$ )  $x =$  unbestimmt: 590.

**C. Polyplumbate.**

- a) Allgemeines: 590.  
 b)  $Ca_2Pb_4O_{10}$ : 590.

**D. Perplumbat.**

- $CaPb_2O_6$  oder  $Ca_2Pb_2O_7$ : 590.

**II.<sup>b</sup> Mit Wasserstoff.**

- A. Plumbit, sauer: 591.  
 B. Polyplumbate, saure.  
 a) Allgemeines: 591.  
 b)  $Ca_2H_2Pb_4O_{11}$ : 591.  
 c)  $CaH_2Pb_3O_8$ : 591.  
 d)  $CaH_2Pb_3O_6$ : 591.

**III. Mit Schwefel.**

- A. Sulfid (?) : 592.  
 B. Sulfate.  
 a)  $CaPb_2(SO_4)_3, 2H_2O$ : 592.  
 b)  $(Ca, Pb)SO_4$ : 592.  
 C.  $Ca_2Pb(S_2O_3)_3, 4H_2O$ : 592.  
 D.  $(Ca, Pb)S_2O_6, 4H_2O$ : 592, 909.

**IV. Mit Halogenen.**

- A.  $CaFl_2$  mit  $PbSO_4$ : 592.  
 B. Chloride.  
 a) Mit  $Pb^{II}$ .  
 $a^1$ ) Feste Gemenge: 592.  
 $a^2$ ) System: 592.  
 $a^3$ )  $Ca_2PbCl_6, xH_2O$  (?): 593.  
 b)  $16CaCl_2, PbCl_4$ : 593.  
 c)  $Ca_2Pb_2O_3Cl_2, 4H_2O$ : 593.  
 C.  $Ca_2Pb_2J_6, xH_2O$ .  
 $\alpha$ )  $x = 0$ : 593.  
 $\beta$ )  $x = 7$ : 593.

**V. Mit Phosphor sowie Kohlenstoff.**

- A. Chloridphosphate.  
 a)  $(Ca, Pb)_2Cl(PO_4)_2$ : 593.  
 b) Nussierit: 594.  
 B. Carbonate.  
 a)  $(Ca, Pb)CO_3$ .  
 $\alpha$ ) Plumbocalcit: 594, 909.  
 $\beta$ ) Plumboaragonit: 594, 909.

- b)  $2CaCO_3, Pb(OH)_2$ : 594.  
 c) Cyanid (?) : 594.

**VI. Mit andern Metallen.**

- A. K u. Na: 594.  
 B. Baryum.  
 a) Allein.  
 $a^1$ ) System: 594, 909.  
 $a^2$ ) Einzelne Legier.: 594, 909.  
 b)  $CaSO_4$  u.  $CaFl_2$  mit  $BaSO_4$  u.  $PbSO_4$ : 595.  
 c) Mit Na: 595.  
 C. Strontium.  
 a) Allein: 595.  
 b) Dithionat: 910.  
 c) Mit Ba: 595, 910.

**Blei und Magnesium.**

- A. Allein.  
 a) Allgemein, Verschieden.  
 $\alpha$ ) Darst.: 595, 910.  
 $\beta$ ) System: 595, 910.  
 $\gamma$ ) Physikalisches: 596, 911.  
 $\delta$ ) Chemisches: 596, 911.  
 b)  $PbMg_2$ : 597, 911.  
 B. Mit Sauerstoff.  
 a)  $2MgO, PbO, 3H_2O$ : 597.  
 b) Plumbate: 597.  
 C. Mit Halogenen.  
 a) Chlorid.  
 $a^1$ ) System: 597.  
 $a^2$ )  $Mg_2PbCl_6, xH_2O$ .  
 $\alpha$ )  $x = 0$ : 598.  
 $\beta$ )  $x = 13$ : 598.  
 b) Oxychlorid (?) : 598.  
 c)  $Mg_2PbBr_6, 16H_2O$ : 598.  
 d)  $Mg_2PbJ_6, xH_2O$ .  
 $\alpha$ )  $x = 0$ : 598.  
 $\beta$ )  $x = 16$ : 599.

**D. Mit Kohlenstoff: 599.****E. Mit andern Metallen.**

- a) K: 599.  
 b) Na: 599.  
 c) Ba.  
 $c^1$ ) Allein: 599.  
 $c^2$ ) Mit K oder Na: 599.  
 d) Sr und K (Na): 599.  
 e) Ca und Sr, Ba: 599.

**Blei und Beryllium.**

- $BePbJ_4, 3\frac{1}{3}H_2O$ : 600.

**Blei und Aluminium.**

- A. Allein.  
 a) Darst., Natur: 600, 911.  
 b) Eigenschaften: 601, 912.  
 B. Mit Sauerstoff.  
 Bleialuminate: 601.  
 C. Mit Schwefel.  
 $Al_2Pb_2(SO_4)_6, 20H_2O$ : 601.  
 D. Mit Halogenen.  
 a) Fluorid: 601.  
 b)  $Al_2Pb_3J_{12}, xH_2O$ .  
 $\alpha$ )  $x = 0$ : 601.  
 $\beta$ )  $x = 10$ : 601.



- E. Phosphate.  
 E.<sup>1</sup> Allein.  
 a)  $3\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{PbO}, 2\text{P}_2\text{O}_5, x\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\alpha) x = 7: 602.$   
 $\beta) x = 10: 602.$   
 b)  $12\text{Al}(\text{OH})_3, 3\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2: 602.$   
 c)  $2\text{Al}_2\text{O}_3, \text{PbO}, \text{P}_2\text{O}_5, 9\text{H}_2\text{O}: 602.$   
 E.<sup>2</sup> Mit Sulfat.  
 $3\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{PbO}, 2\text{SO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, 6\text{H}_2\text{O}: 602.$   
 E.<sup>3</sup> Mit Chlorid: 602.  
 F. Carbonate.  
 a)  $2\text{Al}(\text{OH})_3, \text{Pb}(\text{HCO}_3)_2: 603.$   
 b)  $9\text{Al}_2\text{O}_3, 5\text{PbO}, 4\text{P}_2\text{O}_5, 2\text{CO}_2, 24\text{H}_2\text{O}: 603.$   
 G. Mit andern Metallen.  
 G.<sup>1</sup> Mit Ca.  
 a) Legierung: 603.  
 b)  $(\text{Ca}, \text{Pb})_2\text{Al}_2\text{O}_6: 603.$   
 G.<sup>2</sup> Mit Mg: 603.

**Blei und Titan.**

- A. Hydroxyd: 603.  
 B. Fluoride.  
 a)  $\text{PbTiFl}_6, 3\text{H}_2\text{O}: 604.$   
 b) Sauer: 604.  
 c) Basisch: 604.

**Blei und Silicium.**

- A. Silicide: 604.  
 B. Silikate.  
 B.<sup>1</sup> Allgemein, Verschieden.  
 a) Vorkommen, Darst.: 604, 912.  
 b) System  $\text{PbO-SiO}_2: 605, 912.$   
 c) Physikalisches: 607.  
 d) Chemisches: 607.  
 B.<sup>2</sup> Einzelne Verbb. u. Schmelzen.  
 Allgemeines: 608.  
 a)  $6\text{PbO}, \text{SiO}_2: 608.$   
 b)  $5\text{PbO}, \text{SiO}_2: 609.$   
 c)  $4\text{PbO}, \text{SiO}_2: 609.$   
 d)  $3\text{PbO}, \text{SiO}_2: 609.$   
 e)  $5\text{PbO}, 2\text{SiO}_3: 609.$   
 f)  $2\text{PbO}, \text{SiO}_2: 609.$   
 g)  $7\text{PbO}, 4\text{SiO}_3 [?]: 610.$   
 h)  $3\text{PbO}, 2\text{SiO}_3: 610, 912.$   
 i)  $4\text{PbO}, 3\text{SiO}_2: 611.$   
 k)  $\text{PbO}, \text{SiO}_2, x\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\alpha) x = 0: 611, 912.$   
 $\beta) x = 1: 912.$   
 B.<sup>3</sup>  $\text{PbSiO}_3, \text{H}_2\text{O}, \frac{1}{2}\text{NH}_3: 912.$   
 C. Sulfosilikate.  
 a) Allgemeines: 612.  
 b)  $3\text{PbS}, \text{SiS}_2: 612.$   
 c)  $2\text{PbS}, \text{SiS}_2: 612.$   
 d)  $3\text{PbS}, 2\text{SiS}_2: 612.$   
 D. Fluoride.  
 a) Lagg. u. Verschiedenes: 612.  
 b)  $\text{PbSiFl}_6, x\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\alpha) x = 2: 612.$   
 $\beta) x = 4: 613.$   
 c) Sauer: 613.  
 d) Basisch: 613.  
 E. Boratsilikate: 613.  
 F. Kaliumbleisilikate (auch Na).  
 F.<sup>1</sup> Allein.  
 a) Gewöhnliche Bleigläser: 614, 913.  
 b) K-reiche Körper: 615.

- F.<sup>2</sup> Mit Phosphat: 615.  
 F.<sup>3</sup> Mit Borat: 615.  
 G. Calciumbleisilikate.  
 a) Allein.  
 a<sup>1</sup>) Mineralien.  
 $\alpha)$  Ganomalith: 615, 913.  
 $\beta)$  Margarosanit: 913.  
 a<sup>2</sup>) Glasuren: 615.  
 b) Mit Sulfat. Rößlingit: 616.  
 c) Mit Chlorid. Nasonit: 616, 914.  
 d) Mit Baryum. Hyalotekit: 616.  
 H. Magnesiumbleisilikat.  
 Molybdophyllit: 616.  
 J. Aluminiumbleisilikate.  
 J.<sup>1</sup> Allein.  
 a) Bleifeldspäte: 617.  
 b) Glasuren: 617.  
 c) Bleipermutit: 914.  
 J.<sup>2</sup> Mit Na und S.  
 Bleiultramarine.  
 a) Vom Blau: 617, 914.  
 b) Vom Rot: 617.  
 c) Vom Violett: 617.

**Blei und Chrom.****I. Allein und mit O.**

- A. Bleichrom: 617.  
 B. Chromit: 617.  
 C. Chromate.  
 C.<sup>1</sup> PbII-Verbb.  
 C.<sup>1.a</sup> Allgemeines.  
 a) Darstellung: 914.  
 b) Systeme.  
 b<sup>1</sup>)  $\text{PbO-CrO}_3: 618.$   
 b<sup>2</sup>)  $\text{PbO-PbCrO}_4: 618.$   
 b<sup>3</sup>)  $\text{Pb-PbCrO}_4: 914.$   
 C.<sup>1.b</sup> Basisch.  
 a) Allgemein; Unbestimmt: 618, 914.  
 b)  $5\text{PbO}, \text{CrO}_3: 618.$   
 c)  $4\text{PbO}, \text{CrO}_3, \text{H}_2\text{O}: 618.$   
 d)  $7\text{PbO}, 2\text{CrO}_3: 619.$   
 e)  $2\text{PbO}, \text{CrO}_3$ .  
 Bezeichnung, Natur: 619, 915.  
 $\alpha)$  Darstellung: 619, 915.  
 $\beta)$  Eigensch.: 620, 915.  
 f)  $3\text{PbO}, 2\text{CrO}_3: 621, 915.$   
 g)  $\text{Pb}_2\text{CrO}_6$  mit  $\text{PbCrO}_4: 622.$   
 C.<sup>1.c</sup>  $\text{PbCrO}_4$ .  
 a) Kristalloid.  
 Verschiedenes: 622.  
 $\alpha)$  Darstellung: 622, 915.  
 $\beta)$  Physikalisches.  
 $\beta^1)$  Struktur, Aussehen: 626, 915.  
 $\beta^2)$  Andere Eigensch.: 628, 915.  
 $\gamma)$  Löslichkeit: 629, 916.  
 $\delta)$  Chemisches: 630, 916.  
 $\epsilon)$  Zusammensetzung: 632.  
 b) Kolloides: 632.  
 C.<sup>1.d</sup> Chromreichere Verbb.  
 a)  $\text{Pb}_4\text{Cr}_5\text{O}_{16} [?]: 633.$   
 b)  $\text{PbCrO}_4, \text{PbCr}_2\text{O}_7 (?): 633.$   
 c)  $\text{Pb}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, x\text{H}_2\text{O}.$

- $\alpha$ )  $x = 0$ : 633.  
 $\beta$ )  $x = 2$ : 634.  
 C.<sup>2</sup> PbIV-Verbb.  
 a)  $\text{Pb}(\text{CrO}_4)_2$ : 634.  
 b)  $\text{Pb}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ : 634.
- II. Mit Metalloiden.**
- A. Mit Stickstoff.**  
 a)  $(\text{NH}_4)_2\text{Pb}(\text{CrO}_4)_2$ : 634.  
 b)  $(\text{NH}_4)_2\text{Pb}[\text{Cr}(\text{NH})\text{O}_3]_2$ : 635.
- B. Mit Schwefel.**  
 a)  $\text{PbCr}_2\text{S}_4$ : 635.  
 b) Sulfatchromate.  
 $\alpha$ ) Aus Schmelzen: 635.  
 $\beta$ ) Aus Lsgg. (?): 635.
- C. Mit Halogenen.**  
 a)  $\text{PbCl}_2, \text{PbCrO}_4$ : 636.  
 b)  $\text{Cr}_2\text{PbJ}_6, x\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\alpha$ )  $x = 0$ : 636.  
 $\beta$ )  $x = 3$ : 636.
- D. Mit Kohlenstoff.**  
 a) Carbonatchromate.  
 $a^1$ )  $2\text{PbO}, \text{PbCO}_3, 3\text{PbCrO}_4$ : 637.  
 $a^2$ )  $\text{PbO}, 2\text{PbCO}_3, 2\text{PbCrO}_4$ : 637.  
 $a^3$ ) Normal[?]: 637.  
 b) Chrom(3)-bleioxalate.  
 $b^1$ )  $\text{Cr}_2\text{Pb}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_6, 15\text{H}_2\text{O}$ : 637.  
 $b^2$ )  $\text{Cr}_2\text{Pb}_3(\text{OH})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_4, x\text{H}_2\text{O}$ : 637.  
 $b^3$ )  $\text{Cr}_2\text{Pb}(\text{C}_2\text{O}_4)_4, 4\text{H}_2\text{O}$ : 637.  
 c) Chrom(3)-bleitartrat: 637.  
 d) Chrombleicyanide.  
 $d^1$ )  $\text{Cr}^{\text{III}}$ -Verb.: 637.  
 $d^2$ )  $\text{Cr}^{\text{III}}$ -Verbb.  
 $\alpha$ ) Unbestimmt: 637.  
 $\beta$ )  $\text{Cr}_2\text{Pb}_3(\text{CN})_{12}, 30\text{H}_2\text{O}$ : 638.  
 $\gamma$ ) Basisch.  
 $\gamma^1$ ) Allgemeines: 638.  
 $\gamma^2$ )  $9\text{Pb}(\text{OH})_2, \text{Cr}_2\text{Pb}_3(\text{CN})_{12}$ [?]: 638.  
 $\gamma^3$ )  $5\text{PbO}, \text{Cr}_2\text{Pb}_3(\text{CN})_{12}$ : 638.  
 e) Chrombleirhodanide. Basisch.  
 $e^1$ )  $\text{Cr}_2\text{Pb}_7(\text{OH})_8(\text{SCN})_{12}, 4\text{H}_2\text{O}$ : 638.  
 $e^2$ )  $\text{CrPb}_3(\text{OH})_4(\text{SCN})_6, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ : 639.  
 f) Bleinitrat-Bleichromicyanid(?): 639.  
 g)  $\text{PbCrO}_4$  mit Thioharnstoff(?): 639.
- III. Mit den übrigen Metallen.**
- A. Mit Kalium.**  
 A.<sup>1</sup> Chromate.  
 a)  $\text{K}_2\text{CrO}_4, 2\text{PbO}, \text{PbCrO}_4$ : 639.  
 b) Normal.  
 $b^1$ ) Verschiedenes: 639.  
 $b^2$ )  $\text{K}_2\text{Pb}_2(\text{CrO}_4)_3, \text{H}_2\text{O}$ : 639.  
 $b^3$ )  $\text{K}_2\text{Pb}(\text{CrO}_4)_2$ : 639.  
 A.<sup>2</sup> Kaliumbleichromicyanid(?): 640.
- B. Mit Lithium.**  
 $\text{Li}_2\text{Pb}(\text{CrO}_4)_2$ : 640.
- C. Mit Natrium.**  
 a)  $\text{Na}_2\text{CrO}_4, 2\text{PbO}, \text{PbCrO}_4$ : 640.  
 b)  $\text{Na}_2\text{Pb}(\text{CrO}_4)_2$ : 640.
- D. Mit Erdalkalimetallen:** 640.
- Blei und Wolfram.**
- A. Wolframblei:** 640, 916.
- B. Wolframate.**  
 a) Allgem., Verschieden: 641.  
 b)  $\text{Pb}_2\text{WO}_5$ : 641.  
 c)  $\text{PbWO}_4$ : 641, 916.
- $d$ )  $11\text{PbO}, 12\text{WO}_3, \text{H}_2\text{O}$ [?]: 642.  
 $e$ )  $3\text{PbO}, 4\text{WO}_3$ : 642.  
 $f$ )  $\text{PbO}, 2\text{WO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ : 643.  
 $g$ )  $3\text{PbO}, 7\text{WO}_3, x\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\alpha$ )  $x = 0$ : 643.  
 $\beta$ )  $x = 3$ : 643.  
 $\gamma$ )  $x = 10$ : 643.  
 $h$ )  $\text{PbO}, 3\text{WO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ : 643.  
 $i$ )  $\text{PbO}, 4\text{WO}_3, x\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\alpha$ ) Allgemeines: 643.  
 $\beta$ )  $x = 0$ : 643.  
 $\gamma$ )  $x = 5$ : 643.  
 $\delta$ )  $x = 6$ : 644.
- C.**  $\text{Pb}_2(\text{NO}_3)_2(\text{W}_4\text{O}_{13}), 10\text{H}_2\text{O}$ : 644.
- D. Schwefelhalt. Verbb.**  
 a) Sulfowolframate.  
 $a^1$ )  $\text{PbWS}_4$ : 644.  
 $a^2$ )  $\text{PbWO}_4\text{S}_2$ [?]: 644.  
 b) Sulfatwolframat: 644.
- E.** Perjodatwolframat: 644.
- F. Phosphorwolframate.**  
 a)  $2\text{PbO}, \text{P}_2\text{O}_5, 12\text{WO}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ : 644.  
 b) Salze der  $16\text{WO}_3$ -Säuren.  
 $b^1$ )  $[\text{Pb}_5(\text{PW}_6\text{O}_{20})_2, x\text{H}_2\text{O}]$ : 645.  
 $b^2$ )  $[\text{Pb}_3(\text{PW}_6\text{O}_{20})_2, x\text{H}_2\text{O}]$ : 645.  
 c)  $[3\text{PbO}, \text{P}_2\text{O}_5, 18\text{WO}_3, x\text{H}_2\text{O}]$ : 645.  
 d)  $2\text{PbO}, \text{P}_2\text{O}_5, 20\text{WO}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ [?]: 645.  
 e)  $[3\text{PbO}, \text{P}_2\text{O}_5, 24\text{WO}_3, x\text{H}_2\text{O}]$ : 645.
- G. Borwolframate.**  
 a)  $2\text{PbO}, \text{B}_2\text{O}_3, 9\text{WO}_3, 12\text{H}_2\text{O}$ : 645.  
 b) Von anderer Zus.: 645.
- G.<sup>a</sup>** Mit Kalium: 916.
- H. Mit Natrium.**  
 $4\text{Na}_2\text{O}, \text{PbO}, 12\text{WO}_3, 29\text{H}_2\text{O}$ : 646.
- J. Mit Calcium.**  
 $\text{CaPb}(\text{WO}_4)_2$ : 646.
- K. Kieselwolframate.**  
 Verschiedenes: 646.  
 a)  $4\text{PbO}, 12\text{WO}_3, \text{SiO}_2, 20\text{H}_2\text{O}$ : 646.  
 b)  $2\text{PbO}, 12\text{WO}_3, \text{SiO}_2, 21\text{H}_2\text{O}$ : 646.
- L. Chromatwolframat:** 646.
- Blei und Molybdän.**
- A. Molybdänblei:** 647.
- B. Molybdate.**  
 a) Allgemeines: 647.  
 b) Verschiedenes: 647.  
 c)  $\text{Pb}_2\text{MoO}_5$ : 647.  
 d)  $\text{PbMoO}_4$ .  
 $d^1$ ) Kristalloid.  
 $\alpha$ ) V. u. Darst.: 647, 916.  
 $\beta$ ) Struktur, Farbe: 648, 916.  
 $\gamma$ ) Sonstiges Physikal.: 649, 916.  
 $\delta$ ) Chemisches; Zus.: 649, 917.  
 $d^2$ ) Kolloid: 651.  
 $e$ )  $2\text{PbO}, 5\text{MoO}_3$ : 651.  
 $f$ ) Mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ : 917.
- C.**  $(\text{NH}_4)_2\text{Pb}[\text{Mo}(\text{NH})\text{O}_3]_2$ : 651.
- D. Schwefelhaltige Verbb.**  
 a) Sulfomolybdate.  
 $a^1$ ) Vollständig geschwefelt.  
 $\alpha$ )  $\text{PbMoS}_4$ : 651.  
 $\beta$ ) Persulfomolybdat: 651.  
 $a^2$ ) Teilweise geschwefelt: 651.  
 b) Sulfatmolybdat: 651.

- E. Jodhaltige Verbb.  
 a)  $2\text{PbO}, \text{J}_2\text{O}_5, 2\text{MoO}_3, 4\text{H}_2\text{O}$ : 651.  
 b) Perjodatmolybdate.  
 $\alpha$ ) von  $5\text{H}_2\text{O}, \text{J}_2\text{O}_7, 12\text{MoO}_3$ : 652.  
 $\beta$ ) von  $5\text{H}_2\text{O}, \text{J}_2\text{O}_7, 2\text{MoO}_3$ : 652.
- F. Phosphorhaltige Verbb.  
 F.<sup>1</sup> Hypophosphoromolybdate.  
 a)  $\text{Pb}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2, \text{PbO}, 2\text{H}_3\text{PO}_4,$   
 $\text{Mo}_7\text{O}_{20}, 4\text{H}_2\text{O}$ : 652.  
 b)  $\text{PbO}, 2\text{H}_3\text{PO}_2, \text{Mo}_7\text{O}_{20}, x\text{H}_2\text{O}$ : 652.
- F.<sup>2</sup> Phosphormolybdate.  
 a) Mit 18 und 24  $\text{MoO}_3$  (?): 652.  
 b) Mit 25  $\text{MoO}_3$ : 652.  
 c)  $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, 30\text{PbO}, \text{P}_2\text{O}_5,$   
 $30\text{MoO}_3$  [?]: 652.
- G. Cyan-Verbb.: 652.  
 H. Kaliumbleimolybdat: 652.  
 J. Calcium-Verbb.  
 a) Molybdate: 653.  
 b) Phosphatmolybdat: 653.
- K. Aluminium-Verb.  
 $4\text{PbO}, [\text{Al}_2\text{O}_3, 12\text{MoO}_3]_2, 21\text{H}_2\text{O}$ : 653.
- L. Chrom-Verbb.  
 a)  $\text{Cr}_2\text{O}_3, 4\text{PbO}, 12\text{MoO}_3, x\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\alpha$ )  $x = 22$ : 653.  
 $\beta$ )  $x = 24$ : 653.  
 b) Chromatmolybdate: 653.
- M. Wolframtmolybdate.  
 a) Allgemeines: 653.  
 b) Chillagit: 653.

## Blei und Uran.

- A. Mit Sauerstoff.  
 A.<sup>1</sup> Uranate.  
 a<sup>1</sup>)  $3\text{PbO}, 2\text{UO}_3$ : 917.  
 a)  $\text{PbUO}_4$ : 654.  
 b)  $\text{Pb}_4\text{U}_5\text{O}_{19}, x\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\alpha$ )  $x = 0$ : 654.  
 $\beta$ )  $x = 4$ : 654.  
 c)  $\text{Pb}_5\text{U}_9\text{O}_{32}, x\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\alpha$ )  $x = 0$ : 654.  
 $\beta$ )  $x = 10$ : 654.  
 d)  $\text{PbU}_2\text{O}_7, x\text{H}_2\text{O}$ .  
 Verschiedenes: 654.  
 $\alpha$ )  $x = 0$ : 655.  
 $\beta$ )  $x = 2\frac{1}{2}$ : 655.  
 e)  $\text{Pb}_2\text{U}_5\text{O}_{17}, 4\text{H}_2\text{O}$ : 655.  
 f)  $\text{PbU}_3\text{O}_{10}$ : 655.
- A.<sup>2</sup> Uranyluranate: 655.  
 A.<sup>3</sup>  $\text{PbUO}_4, (\text{PbO})_2\text{UO}_4$ : 655.
- B. Phosphatnuranate.  
 a)  $2\text{PbO}, \text{P}_2\text{O}_5, \text{UO}_3, \text{H}_2\text{O}$ .  
 Parsonsit: 917.  
 b)  $4\text{PbO}, 3\text{P}_2\text{O}_5, 8\text{UO}_3, 12\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\alpha$ ) Dewindtit: 656.  
 $\beta$ ) Stasit: 917.
- C. Mit Kohlenstoff.  
 a)  $(\text{UO}_2)\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4, x\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\alpha$ )  $x = 0$ : 656.  
 $\beta$ )  $x = 3$ : 656.  
 $\gamma$ )  $x = 4$ : 656.  
 $\delta$ )  $x = 6$ : 657.  
 b)  $3\text{UO}_3, \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2, 2\text{H}_2\text{O}, x\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\alpha$ )  $x = 0$ : 657.  
 $\beta$ )  $x = 3$ : 657.

- D. Mit Silicium.  
 a)  $\text{PbO}, \text{SiO}_2, \text{UO}_3, 1\frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ : 657.  
 b)  $(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Pb})(\text{UO}_2)_3\text{SiO}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ : 657.
- E. Mit Chrom: 917.

## Blei und Vanadium.

- A. Mit Sauerstoff.  
 A.<sup>1</sup>  $\text{PbV}_2\text{O}_5$ : 658.  
 A.<sup>2</sup> Vanadate.  
 A.<sup>2,a</sup> Syst.  $\text{PbO}-\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ : 917.  
 A.<sup>2,b</sup> Einzelne Verbindungen.  
 a)  $8\text{PbO}, \text{V}_2\text{O}_5$ : 658.  
 b)  $4\text{PbO}, \text{V}_2\text{O}_5$ : 658.  
 c)  $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ : 658, 917.  
 d)  $\text{PbO}, 2\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$ : 658.  
 e)  $2\text{PbO}, \text{V}_2\text{O}_5, x\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\alpha$ )  $x = 0$ .  $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$ : 658.  
 $\beta$ )  $x = 1$ .  $\text{Pb}(\text{OH})\text{VO}_3$ : 917.  
 f)  $3\text{PbO}, 2\text{V}_2\text{O}_5$ : 658.  
 g)  $\text{Pb}(\text{VO}_3)_2$ : 659.  
 h)  $\text{PbO}, 2\text{V}_2\text{O}_5$ : 659.
- A.<sup>3</sup>  $\text{Pb}(\text{VO}_4)_2$ : 659.
- B. Mit Schwefel.  
 $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_5\text{S}_2$ : 659.
- C. Mit Halogenen.  
 a)  $\text{PbF}_2, 3\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ : 660, 918.  
 b) Chloridvanadate.  
 $\alpha$ ) Allein.  
 $\alpha^1$ )  $\text{PbCl}_2, 3\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ : 660, 918.  
 $\alpha^2$ )  $\text{PbCl}_2, \text{Pb}(\text{VO}_3)_2$ : 918.  
 $\beta$ ) Mit Fluor: 661.  
 c)  $\text{PbBr}_2, 3\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ : 662.
- D. Mit Phosphor.  
 a) Phosphatvanadat: 918.  
 b) Flunridphosphatvanadat: 918.  
 c) Chloridphosphatvanadat: 662, 918.
- E. Rhodanid[?]: 662.
- F. Mit Calcium: 662.
- G. Mit Molybdän.  
 G.<sup>1</sup> Molybdatvanadat: 662.  
 G.<sup>2</sup> Phosphorvanadinmolybdate.  
 a) 15-Reihe: 662.  
 b) 16-Reihe.  
 $\alpha$ )  $4\text{V}_2\text{O}_5, 12\text{MoO}_3$ : 662.  
 $\beta$ )  $3\text{V}_2\text{O}_5, 13\text{MoO}_3$ : 662.  
 c) 17-Reihe: 662.  
 d) 18-Reihe.  
 $\alpha$ )  $7\text{V}_2\text{O}_5, 11\text{MoO}_3$ : 662.  
 $\beta$ )  $4\text{V}_3\text{O}_5, 14\text{MoO}_3$ : 662.  
 e) 19-Reihe: 662.

## Blei und Mangan.

- A. Bleimangan: 662, 918.
- B. Mit Sauerstoff.  
 B.<sup>1</sup> Plumbate.  
 a)  $\text{MnPbO}_3$ : 663.  
 b)  $4\text{MnO}_2, \text{PbO}_2$ : 663.
- B.<sup>2</sup> Verbb. der Mangansäuren.  
 a) Manganite.  
 $a^1$ ) Unbestimmt: 663, 918.  
 $a^2$ )  $\text{PbMnO}_3, \text{H}_2\text{O}$ : 663.  
 $a^3$ )  $\text{PbMn}_3\text{O}_7$ : 663.  
 $a^4$ )  $\text{PbMn}_3\text{O}_{11}$ : 663.  
 b)  $\text{PbMnO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ : 663.  
 c) Permanganat: 664.
- B.<sup>3</sup> Mangan(2)-bleisalz: 918.

- C. Mit Schwefel.
  - a)  $3\text{Mn}_2\text{S}_3, \text{PbS}[\text{?}]$ : 664.
  - b)  $\text{MnS}$  mit  $\text{PbS}$ : 664.
- D. Mit Halogenen.
  - a)  $\text{MnCl}_2$  mit  $\text{PbCl}_2$ : 664.
  - b)  $\text{Mn}_2\text{PbJ}_6, x\text{H}_2\text{O}$ .
    - $\alpha$ )  $x = 0$ : 664.
    - $\beta$ )  $x = 3$ : 664.
- E. Mit Kohlenstoff.
  - a)  $\text{Pb}_2[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ : 664.
  - b)  $\text{Pb}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6]_2$ : 664.
- F. Mit Silicium.
  - a) Allein.
    - a<sup>1</sup>)  $(\text{Mn}, \text{Pb})_3\text{Si}_2\text{O}_7$ : 664.
    - a<sup>2</sup>)  $\text{Mn}_2\text{O}_3, 2\text{PbO}, 2\text{SiO}_2$  oder  $\text{PbO}, \text{MnO}_2, \text{SiO}_2$ : 664.
  - b) Mit Calcium: 665, 918.
  - c) Mit Mg und Ca: 665.
- G. Mit Vanadium.
  - $7\text{MnO}, 4\text{PbO}, 2\text{V}_2\text{O}_5, 3\text{H}_2\text{O}$ : 665.

**Blei und Arsen.**

**I. Allein und mit O.**

- A. Arsenblei.
  - A.<sup>1</sup> Allgemein, Verschieden.
    - Bleischrot: 665, 919.
    - a) Darstellung: 666.
    - b) System: 666.
    - c) Eigenschaften: 666, 919.
  - A.<sup>2</sup> Einzelne Legierungen nach
    - a)  $\text{Pb}_9\text{As}$ : 667.
    - b)  $\text{Pb}_2\text{As}$ : 667.
    - c)  $\text{Pb}_3\text{As}_2$ : 667.
    - d)  $\text{PbAs}$ : 667.
    - e)  $\text{Pb}_3\text{As}_4$ : 667.
- B. Arsenite.
  - B.<sup>1</sup> Kristalloid.
    - a) Unbestimmt; Allgem.: 667.
    - b)  $\text{Pb}_3(\text{AsO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$ .
      - $\alpha$ )  $x = 0$ : 667.
      - $\beta$ )  $x = 1$ : 668.
    - c)  $\text{Pb}_2\text{As}_2\text{O}_5$ : 668.
    - d)  $\text{Pb}_3\text{H}_6(\text{AsO}_3)_4$  (?): 669.
    - e)  $\text{Pb}(\text{AsO}_2)_2$ : 669.
  - B.<sup>2</sup> Kolloid: 669.

**C. Arsenate.**

- C.<sup>1</sup> PbII-Salze.
  - C.<sup>1,a</sup> Kristalloid.
    - a) Allgemeines: 669, 919.
    - b)  $8\text{PbO}, \text{As}_2\text{O}_5, x\text{H}_2\text{O}$ .
      - $\alpha$ )  $x = 0$ : 670.
      - $\beta$ )  $x = 1/2$ : 670.
    - c)  $15\text{PbO}, 2\text{As}_2\text{O}_5$  (?): 671.
    - d)  $4\text{PbO}, \text{As}_2\text{O}_5$ : 671.
    - e)  $7\text{PbO}, 2\text{As}_2\text{O}_5, \text{H}_2\text{O}$ : 671.
    - f)  $10\text{PbO}, 3\text{As}_2\text{O}_5, 1(3)\text{H}_2\text{O}$ : 671.
    - g)  $65\text{PbO}, 21\text{As}_2\text{O}_5, 12\text{H}_2\text{O}$ : 672.
    - h)  $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2, x\text{H}_2\text{O}$ .
      - $\alpha$ )  $x = 0$ : 672, 919.
      - $\beta$ )  $x = 1/2$ : 673.
    - i)  $\text{Pb}_2(\text{AsO}_4)_2 - \text{PbHAsO}_4$ -Gemenge: 674.

- k)  $2\text{PbO}, \text{As}_2\text{O}_5, x\text{H}_2\text{O}$ .
  - k<sup>1</sup>)  $x = 0$ :  $\text{Pb}_2\text{As}_2\text{O}_7$ : 675.
  - k<sup>2</sup>)  $x = 1$ :  $\text{PbHAsO}_4$ .
    - $\alpha$ ) Darstellung: 675.
    - $\beta$ ) Erzeugung von Kristallen: 676.
    - $\gamma$ ) Eigenschaften: 676.
- l)  $\text{PbO}, \text{As}_2\text{O}_5, x\text{H}_2\text{O}$ .
  - l<sup>1</sup>)  $x = 0$ :  $\text{Pb}(\text{AsO}_4)_2$ : 677.
  - l<sup>2</sup>)  $x = 1$ :  $\text{PbH}_2\text{As}_2\text{O}_7$ : 678.
  - l<sup>3</sup>)  $x = 2$ :  $\text{Pb}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2$ : 678.
- C.<sup>1,b</sup> Kolloid: 678.
- C.<sup>2</sup> PbIV-Verb.  $\text{Pb}(\text{HAsO}_4)_2$ : 678.

**II. Mit N sowie mit S.**

- A.  $(\text{NH}_4)_2\text{Pb}[\text{As}_2(\text{NH})\text{O}_4]_2$ : 679.
- B. Bleisulfarsenite.
  - a) Allgemein, Verschieden: 679, 919.
  - b)  $4\text{PbS}, \text{As}_2\text{S}_3$ .
    - $\alpha$ ) Jordanit: 679.
    - $\beta$ ) Künstlich (?): 680.
  - c)  $7\text{PbS}, 2\text{As}_2\text{S}_3$ : 680.
  - d)  $10\text{PbS}, 3\text{As}_2\text{S}_3$  oder 3:1: 680.
  - e)  $2\text{PbS}, \text{As}_2\text{S}_3$  ( $\text{Pb}_2\text{As}_2\text{S}_5$ ).
    - $\alpha$ ) Dufrenoyisit: 680.
    - $\beta$ ) Künstlich: 681.
  - f)  $3\text{PbS}, 2\text{As}_2\text{S}_3$ : 681, 919.
  - g)  $4\text{PbS}, 3\text{As}_2\text{S}_3$ : 681.
  - g<sup>2</sup>)  $5\text{PbS}, 4\text{As}_2\text{S}_3$ : 920.
  - h)  $\text{PbS}, \text{As}_2\text{S}_3$  [ $\text{Pb}(\text{AsS}_2)_2$ ].
    - $\alpha$ ) Sartorit: 682.
    - $\beta$ ) Künstlich (?): 682.
- C. Bleisulfarsenate: 682.
- D. Arsenbleisulfat.
  - $\text{As}_2\text{O}_5, \text{SO}_3, \text{PbSO}_4$ : 682.

**III. Mit Halogenen.**

- A. Fluorverb.
  - a) Fluoride.
    - a<sup>1</sup>) Mit AsIII: 683.
    - a<sup>2</sup>) Mit AsV: 683.
  - b) Fluoridarsenate.
    - $\alpha$ ) Allgemein: 920.
    - $\beta$ )  $\text{PbF}_2, 3\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$ : 683, 920.
- B. Chlorverb.
  - B.<sup>1</sup> Chloridarsenite.
    - a)  $5\text{PbO}, 2\text{PbCl}_2, \text{As}_2\text{O}_3$ : 683.
    - b)  $9\text{PbO}, 4\text{PbCl}_2, 2\text{As}_2\text{O}_3$ : 683.
    - c)  $4\text{PbO}, 2\text{PbCl}_2, \text{As}_2\text{O}_3$ : 683.
  - B.<sup>2</sup> Chloridarsenate.
    - a) Verschieden, Allgemein: 683, 920.
    - b)  $\text{PbCl}_2, 3\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$ : 684, 920.
    - c)  $\text{PbCl}_2, 2\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$ : 686.
    - d)  $3\text{PbCl}_2, \text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$ : 686.
    - e)  $\text{PbO}, 2\text{PbCl}_2, \text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$  [?]: 687.
    - f)  $\text{Pb}(\text{F}, \text{Cl})_2, 3\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$ : 687.
- C. Bromverb.
  - $\text{PbBr}_2, 3\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$ : 687.
- D. Jodverb.
  - a)  $\text{AsPb}_3\text{J}_6, x\text{H}_2\text{O}$ .
    - $\alpha$ )  $x = 0$ : 687.
    - $\beta$ )  $x = 12$ : 687.
  - b)  $\text{PbJ}_2, 3\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$ : 687.

## IV. Mit P, C, Metallen.

- A. Mit Phosphor.  
 a) Phosphatarsenat: 920.  
 b)  $\text{PbFl}_2, 3\text{Pb}_3[(\text{P, As})\text{O}_4]_2$ : 687, 920.  
 c)  $\text{PbCl}_2, 3\text{Pb}_3[(\text{P, As})\text{O}_4]_2$ .  
 c<sup>1</sup>) Kampylit: 688.  
 c<sup>2</sup>) Künstlich: 688, 920.
- B. Mit Kohlenstoff.  
 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{AsPb}_3$ : 688.
- C. Mit Kalium.  
 a) Pb-As-K: 688.  
 b)  $\text{KPbAsO}_4$ : 688.
- D. Mit Natrium.  
 Arsenate.  
 a)  $\text{NaPbAsO}_4$ : 689.  
 b)  $\text{Na}_4\text{Pb}_4(\text{As}_2\text{O}_7)_3$ : 689.
- E. Mit Calcium.  
 a)  $\text{PbCl}_2, 3(\text{Ca, Pb})_3(\text{AsO}_4)_2$ : 689.  
 b) Noch mit Ba.  
 b<sup>1</sup>) Hedyphan: 689.  
 b<sup>2</sup>) Pleonektit: 689.
- F. Mit Chrom.  
 $\text{PbCl}_2, 3\text{Pb}_3[(\text{Cr, As})\text{O}_4]_2$ : 689.
- G. Mit Wolfram.  
 Arsenwolframate: 690.
- H. Mit Molybdän.  
 Arsenmolybdate: 690.
- J. Mit Vanadium.  
 a) Vanadatarsenat: 920.  
 b)  $\text{PbFl}_2, 3\text{Pb}_3[(\text{V, As})\text{O}_4]_2$ : 690, 920.  
 c)  $\text{PbCl}_2, 3\text{Pb}_3[(\text{V, As})\text{O}_4]_2$ .  
 c<sup>1</sup>) Allgemeines: 690, 920.  
 c<sup>2</sup>)  $\text{Pb}_{10}\text{Cl}_2(\text{VO}_4)_3(\text{AsO}_4)_2$ : 690.
- K. Mit Mangan.  
 $\text{MnPb}_3\text{H}(\text{AsO}_4)_3$ : 690.

## Blei und Antimon.

- A. Antimonblei.  
 Verschiedenes: 690.  
 a) B. u. Darst.: 690.  
 b) System: 691, 921.  
 c) Physikalisches: 692, 921.  
 d) Chem. u. Zus.: 697, 923.
- B. Sauerstoffverbindungen.  
 B.<sup>1</sup>) Antimonit[?]: 698.  
 B.<sup>2</sup>) Antimonate.  
 a) Unbest. u. wechselnde Zus.  
 a<sup>1</sup>) Natürlich: 698.  
 a<sup>2</sup>) Künstlich.  
 $\alpha$ ) Im Laboratorium: 698.  
 $\beta$ ) Technisch: 698.  
 b)  $3\text{PbO}, \text{Sb}_2\text{O}_6, 0 \text{ u. } 4\text{H}_2\text{O}$ : 699.  
 c)  $2\text{PbO}, \text{Sb}_2\text{O}_5, 3\text{H}_2\text{O}$ : 699.  
 d)  $3\text{PbO}, 2\text{Sb}_2\text{O}_5, 4 \text{ bis } 11\text{H}_2\text{O}$ : 699.  
 e)  $\text{PbO}, \text{Sb}_2\text{O}_5, 1 \text{ bis } 9\text{H}_2\text{O}$ : 699.
- C. Schwefelverbindungen.  
 C.<sup>1</sup>)  $\text{xPbS}_y\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Sulfantimonite.  
 a) System, Allgem.: 700, 923.  
 $x : y =$   
 b) 23 : 3: 700.  
 c) 6 : 1: 701.  
 d) 5 : 1: 701.  
 e) 4 : 1: 701.  
 f) 10 : 3: 700.  
 g) 3 : 1.

- a) Natürlich: 702.  
 $\beta$ ) Künstlich: 702.
- h) 5 : 2.  
 $\alpha$ ) Allgemeines: 703.  
 $\beta$ ) Boulangerit: 703, 923.  
 $\gamma$ ) Mullanit: 703.  
 i) 7 : 3 oder 9 : 4 oder 21 : 10.  
 Semseyit: 703, 923.
- k) 2 : 1.  
 $\alpha$ ) Allgemeines: 704.  
 $\beta$ ) Jamesonit (Plumosit): 704.  
 $\gamma$ ) Künstlich: 704.
- l) 11 : 6 oder 7 : 4.  
 Heteromorphit: 705.
- m) 3 : 2.  
 $\alpha$ ) Domingit: 705.  
 $\beta$ ) Künstlich: 705.
- n) 4 : 3: 705, 923.  
 o) 9 : 7: 706.  
 p) 5 : 4.  
 $\alpha$ ) Plagionit: 706.  
 $\beta$ ) Künstlich: 706.
- q) 6 : 5: 706.  
 r) 1 : 1.  
 $\alpha$ ) Zinckenit: 706.  
 $\beta$ ) Künstlich: 706.

C.<sup>2</sup> Sulfantimonitantimonate.

- a)  $\text{Pb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{17}$ : 707.  
 b)  $\text{Pb}_8\text{Sb}_4\text{S}_{15}$ : 707.

C.<sup>3</sup>  $3\text{PbS}, \text{Sb}_2\text{S}_5$ : 707.

## D. Halogenverbindungen.

- a) Fluoride: 708.  
 b) Chloridantimonate.  
 b<sup>1</sup>)  $2\text{PbCl}_2, \text{Pb}_4\text{S}_2\text{O}_7$ : 708.  
 b<sup>2</sup>)  $\text{PbSbO}_2\text{Cl}$ .  
 $\alpha$ ) Nadorit: 708.  
 $\beta$ ) Künstlich: 708.
- c)  $\text{SbPb}_3\text{J}_9, \text{xH}_2\text{O}$ .  
 $\alpha$ )  $x = 0$ : 708.  
 $\beta$ )  $x = 12$ : 708.

## E. Kohlenstoffverbb.

- ( $\text{SbO}_2$ ) $\text{Pb}(\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6)_2, \text{xH}_2\text{O}$ .  
 a) Allein.  
 $\alpha$ )  $x = 0$ : 708.  
 $\beta$ )  $x = 4$ : 709.

b) Mit  $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$  (?): 709.

## F. Pb u. Sb mit den übrigen Metallen.

- a) Mit Kalium.  
 a<sup>1</sup>) Pb-Sb-K: 709.  
 a<sup>2</sup>)  $\text{KPbSbS}_3$ : 709.  
 a<sup>3</sup>)  $\text{KNO}_3, (\text{SbO})_2\text{Pb}(\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6)_2$ : 709.
- b) Li-Legierung: 709.  
 c) Na-Legierung: 710.  
 d) Mit Baryum: 710.  
 e) Ca-Pb-Antimonat: 710.  
 f) Al-Legierung: 710.  
 g) Silikatantimonat (?): 710.  
 h) Mit Arsen.  
 h<sup>1</sup>) Legierungen: 710.  
 h<sup>2</sup>)  $5\text{PbS}, (\text{As}, \text{Sb})_2\text{S}_3$ : 710.  
 h<sup>3</sup>) Bleichloridarsenitantimonit: 711.

**Blei und Tellur.**

- A. Bleitelluride.  
 a) Allgemeines.  
 $\alpha$ ) Herstellung: 711.  
 $\beta$ ) System: 711.  
 $\gamma$ ) Eigenschaften: 711.  
 b)  $PbTe$ .  
 $\alpha$ ) Altait: 712.  
 $\beta$ ) Künstlich: 712.  
 c)  $Pb_2Te_3, 4H_2O$ : 713.  
 B. Sauerstoffverbindungen.  
 B.<sup>1</sup> Tellurite.  
 a) Basisch: 713.  
 b)  $PbTeO_3, xH_2O$ .  
 $\alpha$ )  $x = 0$ : 713.  
 $\beta$ )  $x = \frac{2}{3}$ : 713.  
 B.<sup>2</sup> Tellurate.  
 a) Basisch: 713.  
 b)  $PbTeO_4$ : 713.  
 c)  $PbO, 2TeO_3$ : 713.  
 d)  $PbO, 4TeO_3$ : 713.  
 C. Nitrattellurat[?]: 713.  
 D. Sulfotellurit: 713.  
 E. Cs-Te-Pb-Chlorid: 713.  
 F. Antimonlegierung: 714.

**Blei und Wismut.**

- A. Wismutblei.  
 A.<sup>1</sup> Allgemeines.  
 a) Herstellung: 714.  
 b) System: 714, 923.  
 c) Physikalisches.  
 $\alpha$ ) Mechanisches: 716, 924.  
 $\beta$ ) Thermisches: 717, 925.  
 $\gamma$ ) Magnet. u. Elektr.: 719, 925.  
 d) Chemisches: 721, 925.  
 A.<sup>2</sup> Einzelne Legierungen: 721.  
 A.\* Sauerstoffverb. b. b.: 925.  
 B. Sulfobismutite.  $xPbS, yBi_2S_3$ .  
 Allgemein: 721, 926.  
 $x : y =$   
 a) 6 : 1. Beegerit: 721.  
 b) 3 : 1. Lillianit: 721.  
 c) 2 : 1.  
 $\alpha$ ) Cosalit: 722.  
 $\beta$ ) Bjelkit: 722.  
 c\*) 5 : 4. Wismutplagonit: 926.  
 d) 1 : 1. Pb-Bi-Glanz: 722, 926.  
 e) 4 : 5. Rezbanyit: 722.  
 f) 2 : 3. Chiviatit: 723.  
 C. Selenverbindungen.  
 a)  $Bi_2Se_2, PbS$ . Platinit: 723.  
 b)  $Bi_4Pb_2S_5Se_3$ . Weibullit: 723.  
 D. Halogenverbindungen.  
 D.<sup>1</sup> Fluoride.  
 a)  $Bi^{III}$ -Verb.: 723.  
 b)  $Bi^V$ -Verb.: 723.  
 D.<sup>2</sup> Chlorverbindungen.  
 a)  $BiCl_3-PbCl_2$ .  
 $\alpha$ ) Schmelze: 723.  
 $\beta$ ) Lösung: 723.  
 b)  $2BiSCl, PbBi_2S_4$ : 723.  
 D.<sup>3</sup> Bromverbindungen.  
 a)  $BiBr_3-PbBr_2$ .

- $\alpha$ ) Schmelze: 724.  
 $\beta$ ) Lösung: 724.  
 b)  $2BiSBr, PbBi_2S_4$ : 724.  
 D.<sup>4</sup> Jodverbindungen.  
 a)  $BiPb_3J_6, xH_2O$ .  
 $\alpha$ )  $x = 0$ : 724.  
 $\beta$ )  $x = 12$ : 724.  
 b)  $2BiSJ, PbBi_2S_4$ : 724.  
 E. Pb u. Bi mit C sowie den Metallen.  
 a) Rhodanid(?): 724.  
 Mit:  
 b) Ba: 724, 926.  
 c) Ca: 724.  
 d) Al: 725.  
 e) W: 725.  
 f) Mo: 725.  
 g) Sb.  
 $g^1$ ) Allein: 725, 926.  
 $g^2$ ) Mit S. Kobellit.  
 $\alpha$ )  $Pb_3SbBiS_6$ : 725.  
 $\beta$ )  $2PbS, (Sb, Bi)_2S_3$ : 725.  
 $g^3$ ) Mit Se. Lillianit: 725.

**Blei und Zink.**

- A. Zinkblei.  
 a) Herstellung: 726.  
 b) System: 726, 926.  
 c) Physikalisches: 728, 926.  
 d) Chemisches. Verw.: 730.  
 B. Sauerstoffverbindungen.  
 a) Plumbit(?): 730.  
 b) Plumbate.  
 $\alpha$ ) Verschiedenes: 730.  
 $\beta$ )  $ZnPbO_3, 2H_2O$ : 730.  
 C. Sulfide.  
 a)  $ZnPb_4S_5$ : 731.  
 b) Zn-haltiger Bleiglanz: 731.  
 c) Huascolith: 731.  
 d) Youngit: 731.  
 D. Chlorverbindungen.  
 a) Chloride: 731.  
 b)  $Zn_3PbO_4Cl_4, 14H_2O$ : 731.  
 c)  $ZnCl_2, PbS$ : 732.  
 E. Jodid.  $Zn_2PbJ_4$ : 732.  
 F. Bor- u. Kohlenstoff-Verb. b.  
 a) Borat: 732.  
 b) Carbonate.  
 b<sup>1</sup>)  $Zn_2(OH)_2CO_3, 3Pb(OH)_2$ (?): 732.  
 b<sup>2</sup>) Normal.  
 $\alpha$ ) Iglesiasit: 732.  
 $\beta$ ) Bleihalt. Zinkspat: 732.  
 c) Acetate: 732.  
 d)  $Zn_2Pb(CN)_6$ (?): 732.  
 G. Leichtmetalle neben Pb u. Zn.  
 a) K(Na): 732.  
 b) Ba: 732, 926.  
 c) Ca.  
 c<sup>1</sup>) Legierung: 927.  
 c<sup>2</sup>) Carbonat: 732.  
 d) Mg.  
 d<sup>1</sup>) Allein: 732.  
 d<sup>2</sup>) Mit Ba: 927.  
 d<sup>3</sup>) Mit Ca: 927.

- e) Al.  
 e<sup>1</sup>) Allein.  
 α) Allgemeines: 733.  
 β) Zn mit Pb + Al: 733.  
 e<sup>2</sup>) Mg-haltig: 733.
- H. Silicium bzw. Chrom neben Pb u. Zn.  
 a) Zinkbleisilikate: 733.  
 b) Alkali-Zn-Pb-Silikate: 733.  
 c) Chromat: 733.
- J. Vanadate.  
 a)  $\text{ZnPb(OH)VO}_4$  (Descloizit): 733, 927.  
 b)  $\text{Zn}_3\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_4$  (Eusynchit): 734.  
 c) Aehnli. Mineralien: 734.
- K. Sonstige Metalle neben Pb und Zn.  
 a) Mn-Verbb.  
 a<sup>1</sup>) Sulfid (Youngit): 735.  
 a<sup>2</sup>) Vanadat: 735.  
 b) Vanadatarsenate (Araeoxen): 735.  
 c) Sb-haltige Legierungen: 735.  
 d) Bi-haltige Legier.: 736, 927.
- Blei und Cadmium.**
- A. Cadmiumblei.  
 a) Herstellung: 736, 927.  
 b) System: 736, 927.  
 c) Physikalisches: 737, 928.  
 d) Chemisches; Verw.: 738.
- B. Metalloidverb.  
 a) Chloride: 739.  
 b)  $\text{Cd}_2\text{Pb}_6$ : 739.  
 c) Cyanide.  
 c<sup>1</sup>)  $\text{CdPb}_4(\text{CN})_{10}$ : 739.  
 c<sup>2</sup>)  $\text{CdPb}(\text{CN})_4$ : 739.
- C. Mit andern Metallen.  
 a) Na: 739.  
 b) Ba: 739.  
 c) Ca: 739.  
 d) Mg: 739.  
 e) Al: 740.  
 f) Mn: 740.  
 g) As: 740.  
 h) Bi.  
 h<sup>1</sup>) Pb-Cd-Bi.  
 α) System: 740, 928.  
 β) Einzelnes: 740, 929.  
 h<sup>2</sup>) Mit Ca: 741.  
 i) Zn.  
 i<sup>1</sup>) Pb-Cd-Zn: 741.  
 i<sup>2</sup>) Mit Sb: 742.
- Blei und Indium.**  
 Indiumblei: 742, 929.
- Blei und Zinn.**
- A. Bleizinn.  
 A.<sup>1</sup> Kristalloid.  
 a) Geschichte: 742, 929.  
 b) B. u. Herst.: 743, 929.  
 c) Konstitution.  
 Einleitendes: 744.  
 α) Therm. Analyse: 744.  
 β) Nichttherm.: 748, 929.
- d) Physikalisches.  
 α) Mech.: 749, 930.  
 β) Thermisches: 752.  
 γ) Magnet. u. Elektr.: 755.  
 e) Chem. Verhalten: 759.  
 f) Verwendung: 761, 931.  
 A.<sup>2</sup> Kolloid: 761.
- B. Sauerstoff mit Pb, Sn.  
 a) Bleistannit, Zinnplumbit(?): 761, 931.  
 b) Mit Pb<sup>II</sup> und Sn<sup>IV</sup>.  
 b<sup>1</sup>) Oxydgemenge: 761.  
 b<sup>2</sup>) Bleistannat.  
 α)  $\text{PbSnO}_3$ (?): 761.  
 β)  $\text{PbSn(OH)}_6$ : 761.
- C. Schwefel mit Pb, Sn.  
 a) SnS mit PbS.  
 α) Hüttenerzeugnis: 762.  
 β) System: 762.  
 γ)  $\text{SnPbS}_2$ : 762.  
 b)  $\text{SnPb(SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ : 762.
- D. Halogene mit Pb, Sn.  
 a) Zinnbleifluoride.  
 a<sup>1</sup>) Sn<sup>II</sup>-Verb.: 762.  
 a<sup>2</sup>) Sn<sup>IV</sup>-Verb.  
 α)  $\text{PbSnF}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ : 763.  
 β) In Lösung: 763.  
 b)  $\text{SnCl}_2$  mit  $\text{PbCl}_2$ : 763.  
 c)  $\text{SnPbJ}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .  
 α)  $x = 0$ : 763.  
 β)  $x = 8$ : 763.
- E. Phosphor mit Pb, Sn: 764.
- F. Leichtmetalle mit Pb, Sn.  
 a) K: 764.  
 b) Na: 764.  
 c) Ba: 764.  
 d) Ca: 765.  
 e) Mg.  
 e<sup>1</sup>) Allein: 765.  
 e<sup>2</sup>) Mit Na: 765.  
 f) Al: 765.
- G. Silicium mit Pb, Sn.  
 K-Pb-Silikatstannat: 766.
- H. Arsen mit Pb, Sn: 766.
- J. Antimon mit Pb, Sn.  
 a) Pb-Sn-Sb.  
 α) Herst., Gießen: 766, 931.  
 β) Konstitution: 766, 931.  
 γ) Farbe, Gefüge, D.: 767, 931.  
 δ) Mechanisches: 768, 931.  
 ε) Thermisches: 770.  
 ζ) Chemisches: 771.  
 η) Anwendung: 771, 932.  
 b) S-Verbb.  
 b<sup>1</sup>)  $\text{Pb}_6(\text{SbS}_3)_2(\text{SnS}_3)_2$ : 772.  
 b<sup>2</sup>)  $\text{Pb}_6(\text{SbS}_3)_2(\text{Sn}_2\text{S}_5)_2$ : 772.  
 c) P-halt. Pb-Sn-Sb: 773.  
 d) Alkali- u. Erdalkalimetallhaltige Legierungen: 773.  
 e) Al-halt. Pb-Sn-Sb: 773.  
 f) As-halt. Pb-Sn-Sb: 773.
- K. Tellur mit Pb, Sn: 773.

## L. Wismut mit Pb,Sn.

- a) Pb-Sn-Bi.
  - a<sup>1</sup>) Allgem., Vergleichendes.
    - $\alpha$ ) Herst.: 773.
    - $\beta$ ) Konstitution: 773.
    - $\gamma$ ) Eigenschaften.
      - $\gamma^1$ ) Mechanisches: 775.
      - $\gamma^2$ ) Thermisches: 776, 932.
      - $\gamma^3$ ) Chemisches: 773.
    - $\delta$ ) Verwendung: 778.
  - a<sup>2</sup>) Einzelangaben: 779.
- b) K mit Pb-Sn-Bi: 779.
- c) Al mit Pb-Sn-Bi: 779.
- d) Sb mit Pb-Sn-Bi: 780, 932.

## M. Zink mit Pb,Sn.

- a) Pb-Sn-Zn.
  - $\alpha$ ) Herst.: 780.
  - $\beta$ ) System: 780.
  - $\gamma$ ) Eigensch.: 781.
  - $\delta$ ) Verw.: 782.
- b) Al mit Pb-Sn-Zn.
  - $\alpha$ ) Allein: 782.
  - $\beta$ ) Mit P: 783.
- c) Sb mit Pb-Sn-Zn: 783, 932.
- d) Bi mit Pb-Sn-Zn-Sb.
  - $\alpha$ ) Allein: 783.
  - $\beta$ ) Mit Al: 783.
  - $\gamma$ ) Mit Cr: 783.

## N. Cadmium mit Pb,Sn.

- a) Pb-Sn-Cd.
  - $\alpha$ ) Allgemeines: 783.
  - $\beta$ ) Verwendung: 784.
- b) Sb mit Pb-Sn-Cd: 784.
- c) Bi mit Pb-Sn-Cd.
  - c<sup>1</sup>) Allein.
    - $\alpha$ ) Arten: 784.
    - $\beta$ ) Herst.: 784.
    - $\gamma$ ) System: 785.
    - $\delta$ ) Eigenschaften des festen: 785.
    - $\epsilon$ ) Schmelzen: 787, 932.
    - $\zeta$ ) Verwendung: 788.

c<sup>2</sup>) Mit Sb: 788.

d) Zn und Al mit Pb-Sn-Cd: 788.

## Blei und Thallium.

## A. Thalliumblei.

- a) Allgemeines.
  - $\alpha$ ) Herstellung: 789, 932.
  - $\beta$ ) Konstitution: 789, 932.
  - $\gamma$ ) Physikalisches: 790, 932.
  - $\delta$ ) Chemisches: 792.
- b) PbTl<sub>2</sub>(?): 792.

## B. Sauerstoff mit Pb,Tl.

Tl<sub>2</sub>PbO<sub>3</sub>, 3H<sub>2</sub>O: 792.

## C. Stickstoff mit Pb,Tl.

Tl<sub>2</sub>Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O: 792.

## D. Schwefel mit Pb,Tl.

Dithionat-Mischkrist.: 792.

## E. Halogene mit Pb,Tl.

a) Fluoride: 792.

b) Chloride von Tl<sup>I</sup> u. Pb<sup>II</sup>.b<sup>1</sup>) Allgemeines. $\alpha$ ) Schmelzen: 793. $\beta$ ) Lösungen: 793.b<sup>2</sup>) TlPb<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>: 793.b<sup>3</sup>) TlPb<sub>4</sub>Cl<sub>11</sub>(?): 793.b<sup>4</sup>) TlPbCl<sub>2</sub>: 793.b<sup>5</sup>) Tl<sub>4</sub>Pb<sub>3</sub>Cl<sub>10</sub>(?): 794.b<sup>6</sup>) Tl<sub>3</sub>PbCl<sub>4</sub>(?): 794.b<sup>7</sup>) Tl<sub>3</sub>PbCl<sub>3</sub>: 794.c) NH<sub>4</sub>-Tl<sup>III</sup>-Pb-Chlorid[?]: 794.d) Bromide von Tl<sup>I</sup> u. Pb.d<sup>1</sup>) Allgemeines: 794.d<sup>2</sup>) TlPbBr<sub>2</sub>: 794.e) NH<sub>4</sub>-Tl<sup>III</sup>-Pb-Bromid[?]: 794.f) Jodide von Tl<sup>I</sup> u. Pb.f<sup>1</sup>) Allgemeines: 794.f<sup>2</sup>) TlPbJ<sub>3</sub>: 794.

## F. Silicium mit Pb,Tl.

Silikate, Tl-Pb-Gläser: 794.

## G. Wismut mit Pb-Tl: 794.

## H. Zinn mit Pb-Tl: 794.







# BLEI.

## Grundlegende und zusammenfassende Arbeiten.

- ARCHE. *Gewinnung der Metalle*. Heft 1. Leipzig 1888.  
AUSTIN, L. S. *Metallurgy of the common metals*. London 1908.  
BERZELIUS. *Gilb.* 40, (1812) 166, 186; 46, (1814) 131; *Schw.* 7, (1813) 71.  
BUCHHOLZ. *Bleioxyd und Salze desselben*. *Gehl.* 5, (1805) 253.  
GUILLAUME. *La metallurgie du plomb au Laurium*. Paris 1909.  
HOFMANN, H. O. *The metallurgy of lead*. 5. Aufl. New York 1899.  
INGALLS, J. R. *Lead smelting and refining; with some notes on lead mining*. New York 1906.  
KERL, B. *Die Oberharzer Hüttenprozesse*. Clausthal 1852.  
LAMBERT, TH. *Lead and its compounds*. London 1902.  
PERCY. *Die Metallurgie des Bleis*. (Aus dem Englischen.) Braunschweig 1872.  
RICHTER, K. *Zinn und Blei. Ausführliche Darstellung ihrer Eigenschaften und ihre Verarbeitung auf physikalischem und chemischem Wege*. 2. Aufl. Wien 1909.  
RIVOT. *Rapport du jury international de l'exposition univers. de 1867*. Paris 1868, 5, 604.  
SCHNABEL, C. *Handbuch der Metallhüttenkunde*. 2. Aufl. Berlin 1901. Bd. 1.  
THOMSON. *Bleioxyde*. *Gehl.* 4, (1804) 92.  
WALDECK. *Streifzüge durch die Blei- und Silberhütten des Oberharzes*. Halle 1907.  
WINKELBLECH. *Bleioxyde*. *Ann.* 21, (1837) 21; *J. prakt. Chem.* 10, (1837) 227.

## Das Metall.

*Übersicht.* I. *Namc*, S. 1. — II. *Geschichte*, S. 2. — III. *Vorkommen*. A. Mineralien und Erze, S. 5. — B. Sonstige Vorkommen, S. 22. — IV. *Bildung und Darstellung*. A. Bildung und Darstellung im Kleinen, S. 25. — B. Gewinnung im Großen, S. 28. — V. *Arten und Nebenprodukte*, S. 46. — VI. *Eigenschaften*. A. Atom, Molekül und Wertigkeit, S. 58. — B. Physikalische Eigenschaften, S. 59. — C. Chemisches Verhalten, S. 72.

Spezialübersichten, so weit notwendig, im Text.

**I. Name.** — Dunklen Ursprungs; stammt nach SRRADER (*Sprachvergl.* 2, 314; *Reallexikon* 3, 96) wohl aus einer spanischen (oder nördlicheren?) Quelle. Mittelhochdeutsch *blī* (gen. *blīwes*), althochdeutsch *blīo* (für *blīw*) = altnordisch *blīy*, germanisch *blīwa*. Ist nach PERSON (*Bezz.-Beitr.* 19, 273) mit litauisch *blaiwas* „licht, klar“ verwandt. KLUGE (*Etymolog. Wörterbuch der deutschen Sprache*, 6. Aufl., 1899, 48); WALDE (*Latein. Etymolog. Wörterbuch* 1906); s. a. GRIMM (*Wörterb.* II, 87). BRAUNE (*Beitr. z. Gesch. der deutschen Sprache u. Lit.* 24, 195) stellt es in Beziehung zu blau, HIRT (*Beitr.* 23, 354) führt es auf *mlīwom* zurück und denkt dabei an einen durch Entlehnung vermittelten Zusammenhang mit dem griechischen *μολύβδος* und dem lateinischen *plumbum*. Siehe FR. L. U. WEIGAND (*Deutsches Wörterbuch*, 5. Aufl., herausgeb. von HIRT, 1907). — *Plumbum* war bei den Römern lange Zeit sowohl die Bezeichnung für Blei wie für Zinn. Bei J. CAESAR (102 bis 44 v. Chr.) (*Bellum gallicum* V, 12) finden wir zum ersten Mal den Namen *plumbum album* für Zinn. Später unterscheidet dann Plinius (23 bis 79 n. Chr.) scharf zwischen dem *plumbum album*, *candidum* (Zinn) und dem *plumbum nigrum* (Blei). — Das *bedil* der Juden ist in der ältesten griechischen Uebersetzung des alten Testaments im 3. Jahrh. v. Chr. meist durch *κασιτερος* wiedergegeben,

das man dann später mit Zinn übersetzte. Doch findet sich zuweilen in dieser Uebersetzung auch *μόλιβος*, was bei den Griechen zweifellos unser heutiges Blei bedeutete. — Die Alchimisten gaben dem Blei das Zeichen des Saturnus. Wie dieser ernst, finstern, traurig und langsam, so ist auch das Blei aschefarbig, traurig und träge in seinem chemischen Verhalten. Wie der Saturn seine Söhne verschlingt, so zerstört und benagt das Blei alle Metalle. Nach ZIPPE (*Geschichte d. Metalle*, Wien 1857); MUSPRATT (*Techn. Chemie*, 4. Aufl., Braunschweig 1888, I, 1487).

**II. Geschichte.** — Das Blei war den ältesten Kulturvölkern — den Aegyptern, Indern und Juden — schon frühzeitig bekannt. So wird es in den Hieroglyphen, Lertus (*Ber. Berl. Akad.* [I] 1871, 112) erwähnt, z. B. in den Tributlisten und Beuteverzeichnissen des größten der Pharaonen, Thutmes (Thutmosis) III. (1515—1461 v. Chr.). — Bei den Indern wird das Blei zuerst im Aetharvaveda genannt (*sisa*). Es diente zu Amuletten, wegen seiner Schwere zum Spannen der Fäden beim Weben, zum Reinigen des Ag (daher sein Name *tāracuddhikara*) und zur Darstellung von Mennige als Schminke. In späterer Zeit fand es in der Medizin Anwendung, unter anderem sonderbarerweise als ein die Verdauung förderndes Mittel. Auch wurde es von Zaubernern benutzt, woher einer seiner 16 Namen (*jogishta*) herrührt. — Die Juden erwähnen das Blei wiederholt in den heiligen Büchern (*ophereh, bedil*), so 2. Mos. 15, 10). — Auch andere Völker Vorderasiens gebrauchten das Blei frühzeitig. Die Keilschriften erwähnen es. Beck (*Geschichte des Eisens*, I, 127). Herodot berichtet, Königin Nitokris habe die Quadern einer Brücke in Babylon „mit Eisen und Blei“ verbunden. — Gewonnen wurde das Blei an zahlreichen Stellen der alten Welt. Umfassende Kunde davon geben uns die Werke der Griechen und Römer. Die Griechen gewannen das Blei als Nebenprodukt des Ag aus Bleiglanz. Die wichtigsten und ausgedehntesten Bergwerke waren die in Laurion (Arist. oecon., 1353 a). Ein Terrain von 20000 ha war durch 2000 Schächte und geneigte Stellen unterminiert. Nach CORDELLA's neuesten Berechnungen haben die Griechen bei einer 300jährigen Tätigkeit 2100000 t Werkblei erzeugt, entsprechend einem totalen Erzwert von 4 Billionen Francs. Hofmann (*Das Blei bei den Völkern des Altertums*, Berlin 1885). Nach neueren Analysen betrug der Gehalt der aufbereiteten Erze im Mittel höchstens 30% Pb und 2000 g Ag in 1 t Blei, während Roherze kaum 15% Pb aufweisen mochten. A. Gobantz (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* 42, (1894) 123; *N. Jahrb. Miner.* 1896, I, 68). — Auch Blei von Makedonien wird erwähnt. [Literatur bei Blümner (*Technologie u. Terminologie der Gewerbe und Künste bei Griechen und Römern*, Leipzig 1887, IV, 89).] Ebenso dürften sich Kypern und Rhodos (Plinius XXXIV, 170, 175), Puteoli und Sicilien (Diosc. Mat. med. V, 102), Kilikien (Diosc. V, 100; Plinius XXXIV, 173), Pergamon (Bleigruben bei Egasteria, Galen *simpl. med.* IX, 3, 22; XII, 230 K) mit der Bleigewinnung beschäftigt haben. Alle diese Orte waren Bezugsquellen für die Nebenprodukte des Bleis: Bleiglätte, PbS, Bleiweiß usw. Andere Bleilager in Griechenland waren auf Seriphos, Siphnos, Anaphe. Fiedler (*Reise durch Griechenland*, II, 111, 336, 557) bei Blümner. Auf Siphnos (Siphanto) fand man altes Treibherdmaterial und Bleiplatten. *Berg- u. Hüttenm. Ztg.* 35, (1876) 95; Hofmann; Blümner. — War die Bleigewinnung bei den Griechen lokalisiert, so deckte Rom seinen Bedarf durch die Produktion aller Blei liefernden Länder. Die Hauptmenge wurde aus Spanien, Gallien und England bezogen. In Spanien (Hispania Terraconensis) steht obenan der kantabrische Distrikt (Plinius IV, 112; XXXIV, 138). Schon vor der Eroberung durch die Römer betrieben hier die Karthager in ausgedehntem Maße den Bergbau. Noch heute sieht man z. B. bei Constantine karthagische Bleigruben. Hofmann. In Hispania Baetica werden besonders erwähnt die Bleibergwerke bei Castulo am Baetis (Strabo III, 148), ferner (Plinius XXXIV, 164, b) die von Oleastro, die Ovetanischen (vom heutigen Oviedo). Auch auf der Insel Capraria (einer Insel der Balearen nahe bei Maiorica) wurde (Plinius XXXIV, 164) Blei gewonnen. Blümner. In Gallien waren die Hauptorte der Bleigewinnung: l'Argentière (Dep. Ardèche), Macôt (Dep. Savoie), Vialas (Logère, Dep. du Gard), St. Girons (Dep. Argère), Pontgibaud (Puy de Dôme), Saint-Avold (Moselle). Daubrée (*Rev. archéol.* [2] 17, 300) bei Blümner. Bei Evreux, Lillebonne und Châlon fand man Blöcke feinen Bleis mit den Namen des Nero, Hadrian und Septimius Severus. die wahrscheinlich aus kaiserlichen Gießereien stammen. — In Britannien (Plinius XXXIV, 150) sind die Reste römischer Gruben (Bleiföden und Bleibarren mit Inschriften von Britannicus bis Verus) noch an verschiedenen Orten kenntlich, so in Somerseshire, an den Mendighills, in West-Riding in Yorkshire und in Derbyshire. Hofmann. Auch in Cumberland und Northumberland, ebenso in Schottland gab es römische Gruben. Chalmers (*Caledonia* III, (1824) 1, 55) bei Hübner; Blümner. — In Deutschland sind Bleibergwerke im Lahn- und Siegtal, in Comern in der Eifel, am Franzberg bei Cull, in Wiesloch bei Heidelberg von den Römern betrieben worden. In den Bleischlackenhalden am Franzberg fand man römische Ziegel, Geräte und eine Münze von Claudius Gothicus. Hofmann; Frantz (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* 28, (1880) 450); Haupt (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 42, (1883) 290); Daubrée (*Rev. archéol.* [2] 17, 200); Guret (*Rhein. Jahrb.* 79, 252); sämtlich bei Blümner (*Technologie* IV, 91). — Auch im eigenen Lande haben die Römer den Bleibergbau betrieben. Reste alter Gruben sind auf

Sardinien gefunden worden, namentlich teilweise in der Provinz Iglesias. BLÜMNER (*Technologie* IV, 90; nach *Berg- u. hüttenm. Ztg.* 20, (1861) 435). — In den alten sardinischen Bleigruben soll man nach LEON GOVIN (*Notice sur les mines de l'île de Sardaigne*, 8), BLÜMNER, karthagische Münzen gefunden haben. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Karthager auch im eigenen Lande bereits den Bleibergbau betrieben haben. HAUPT; BLÜMNER.

Ueber die Gewinnung des Bleis aus seinen Ag-haltigen Erzen ist uns eine dürftige Nachricht bei Plinius erhalten: *metalla plumbaria* (Plinius XXXIII, 119); *officinae plumbariae* (Plinius XXXIII, 86; XXXIV, 175; CILVI, 8461). Nach Plinius (XXXIV, 159) wurde zuerst das sogen. stagnum, Werkblei, gewonnen, hieraus das Silber ausgeschieden und aus der zurückbleibenden galena, Bleiglätte, das Blei ausgeschmolzen. BLÜMNER bei PAULY-WISSOWA (*Real-Encyclopädie der klass. Altertumswissenschaft* 1897, V, 561). — Das Blei wurde nach BLÜMNER [bei PAULY-WISSOWA (dort auch für das folgende die Original-Literatur)] für künstlerische Zwecke nur selten verwendet: In Figuren als Votivgaben für Aermere; vielleicht auch zu Kinderspielzeug, Reiterfiguren; der kleine bleierne Höcker; zu Aschenurnen; zu Sarkophagen; zu verschiedenen anderen Gefäßen [vgl. a. OVERBECK (*Pompeji* 4, 621, Fig. 317); BAUMEISTER (*Denkmäler des klass. Altertums* 1885)]; in der Landwirtschaft; in der Medizin und Kosmetik, zur Aufbewahrung von Salben und Fetten, zu Büchsen und Gefäßdeckeln. Weitans die größte Menge des Bleis verwandten die Römer zu Wasserleitungsröhren („fistulae“, im Gegensatz zu „tubuli“, den tönernen Röhren). Man stellte die Röhren aus Platten her, welche um einen Kern gebogen wurden. Die Ränder hämmerte man aufeinander und verlötete sie dann äußerlich. HOFMANN (*Das Blei bei den Völkern des Altertums*). Blei diente ferner als Beschwerungsmittel für Angeln und Netze (Kugeln oder Gewichte); zu Schiffsschrauben; als Bleilot der Zimmerleute und Maurer (*σκάδρον*). BLÜMNER (*Technol.* II, 234; mit Original-Literatur); zu Schleuderbleien [vgl. HENZEN (*Ann. d. Inst.* 1853, 122); VISCHER (*Kl. Schriften* II, 241); DROYSSEN (*Griech. Kriegsaltert.*, 20); Schleuderblei (molybdis) bei den Griechen, Schleudereichel (glans missilis) bei den Römern], BLÜMNER, HOFMANN [beide auch mehr oder weniger Quelle für das folgende]; zu Hanteln, zu Bleigeißeln (plumbatae), zu Gebrauchsmarken (Spielmarken, Eintrittsmarken zu öffentlichen Schauspielen, kaufmännischen Stempel- und Warenmarken), den sogen. piombi (Kollektivbezeichnung tesserae), zu Schreibstiften (in runder Scheibenform, mit denen man sich die Linien vorzog; zu Schreibtafeln, besonders für Orakelfragen und -Antworten (in Dodona in reicher Zahl gefunden), für Verwünschungen, Beschwörungen usw. („Katadesmen, Fluchtafeln“); zur Befestigung von Tonfässern (Bleireifen), zum Flickenzerbrochener Tongefäße (Bleigelecht), zum Zusammenhalten einzelner Teile bei Bauten (bleierne Dübel), BLÜMNER (*Technol.* III, 96, mit Original Literatur); zum Löten, entweder rein oder mit Eisen legiert, besonders für Gegenstände aus „Erz“ und Silber (Plinius XXXIII, 94; XXXIV, 158). BLÜMNER (*Technol.* IV, 290). Plinius kennt zwei Arten von Pb-Sn-Legierungen: Stannum tertiarium, aus 2 T. Pb und 1 T. Sn, zum Löten und Dichten der Bleiröhren; stannum argentarium, aus gleichen Teilen Pb und Sn zusammengesetzt, als Lot für Bronze und Silber. HOFMANN. Zum Reinigen von Gold und Silber („Abtreiben“) (nach Theogn. 417; Luc. hist. conser. 34; Plinius XXXIII, 60), BLÜMNER (*Technol.* IV, 133), HOFMANN, wahrscheinlich auch von Kupfer. So enthalten z. B. in England gefundene Kupferblöcke, die aus römischen Gießereien stammen, Blei. HOFMANN. Als Zusatz zur Bronze. Die Münzen der römischen Republik bis Augustus enthalten (neben Zinn) 4% bis 29% Pb. Auch verschiedene andere römische Bronzen (z. B. Spiegel, Schnallen, Nadeln, Statuen, Schwertklingen) weisen bis zu 24% Pb auf. BLÜMNER (*Technol.* IV, 182); HOFMANN. [Vgl. a. *ds. Handb.* V, 1, 1309 ff.] In der Medizin, als Heilmittel, auch als Sympthiemittel (Pb-Platten oder -Bleche, die auf dem Körper getragen wurden). BLÜMNER (*Technol.* I, 51). Die Bleiglätte (molybditis) wurde zu Salben verwendet. BLÜMNER (*Technol.* IV, 154, 159); HOFMANN; auch als Zusatz zum Glase (griechische Gläser enthalten Pb z. T. in beträchtlichen Mengen). HOFMANN. Das Bleiweiß (*ψυμθρον*, cerussa) fand Anwendung in der Tafelmalerei. BLÜMNER. Im Gemisch mit Gips und fl. Pech diente es als Rostschutz-Anstrich für Eisenteile. HOFMANN. Starke Verwendung fand Bleiweiß als Schminke. Die besten Sorten kamen aus Rhodos, Korinth und Lakedaimon, geringere von Dikaiarchia (Puteoli). [Als zusammenfassende Darstellung vgl. neben HOFMANN besonders BLÜMNER bei PAULY-WISSOWA (*Real-Encyclopädie der klass. Altertumswissenschaft*, Stuttgart 1897, V, 561 bis 564) und BAPST (*Rev. archéol.* [3] 1, 100); s. a. BAUMEISTER (*Denkmäler des klass. Altertums*, München und Leipzig 1885).]

Nach der Völkerwanderung wurde zunächst in Spanien der Bergbau wieder aufgenommen, wahrscheinlich von den Arabern. In Deutschland wurden jedenfalls zuerst die alten römischen Gruben wieder in Betrieb gesetzt, so Markkirch im Elsaß 635, im Münster-, Schönau-, Todtnauer- und Oberrieder Tale und bei Hofgrund im Schwarzwald 1028, Ems und Holzappel an der Lahn 1158, Bleialf in der Eifel im 11. Jahrhundert, Mechernich, Stolberg und Bensberg im 13. Jahrhundert. Blömecke (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 48, (1889) 14). 1583 beginnt der bergmännische Betrieb der Bleiberge von Comern.

Im Harz wird 968, in Schlesien bei Beuthen und Scharley 1230 der Bergbau eröffnet. Die Blütezeit des Bergbaues bei Altenberg in Niederschlesien, woselbst arsenhaltige Erze abgebaut wurden, fällt in die Mitte des 13. Jahrhunderts. 1526 wird mit dem Bleierzbergbau bei Tarnowitz begonnen. 1786 läßt Friedrich II. daselbst die Friedrichshütte errichten. 1162 bis 1170 wurden die kiesigen Bleierzgänge im Freiburger Reviere fündig. H. ERMISCH (*Das sächs. Bergrecht*, Leipzig 1857, XVI). Der Aufschwung des Freiburger Bergbaues beginnt mit dem Jahre 1181. Ueber ein eigenartiges Bleivorkommen im sächsischen Erzgebirge berichtet P. ALBINUS (*Meysenische Bergchronik* 1589). Ueber den Stand der Metallurgie des Bleis am Anfang des 16. Jahrh. gibt GEORG AGRICOLA (*De re metallica*) [übers. von BECHTUS (*Vom Bergwerk* XII Bücher, 1557)] ausführlichen Bericht. 1795 bis 1870 ist die letzte große Blütezeit des Freiburger Bergbaues. — In Böhmen bei Przibram und jedenfalls auch in Mähren bei Iglau wird seit 753 Blei-Silberbergbau betrieben. — Der älteste Bergbau im mittleren Europa ist der zu Schemnitz (Ungarn). Er soll schon um Christi Geburt herum unter den Quaden zu „Vania“ bestanden haben. 745 wurden die Betriebe von den damals eingewanderten Slaven in Besitz genommen und fortgesetzt. Nach M. MÜCH (*Z. Deutsch-Oesterr. Alp.-Ver.* 1902) ist in den Alpen wahrscheinlich schon im 1. Jahrtausend v. Chr. Bleibergbau betrieben worden. In den Gräbern von Hallstatt fand sich Blei in Form von Stäbchen oder Draht, als Rand an Kesseln und Eimern aus Bronze; und auch in dem Grabbügelde von Frögg bei Velden am Wörthersee wurde eine Menge Figürchen aus Blei gefunden. Das Blei dürfte von Bleiberg, Rossegg oder Gurina im Gailthale stammen. MÜCH. — Im Kaukasus wurden 446 bis 449 zu Sadon silberhaltige Bleierze gewonnen. — In Japan soll Bleibergbau seit Mitte des 8. Jahrh. betrieben werden. — Frankreich gewinnt Blei ungefähr seit 1815, Belgien seit 1840. — In den Vereinigten Staaten kennt man Bleilager im Mississippital schon seit 1658. Ein regelrechter Bergbaubetrieb wurde erst 1790 bei Dubuque eröffnet. SCHOOLCRAFT (*Narrative Journal of Travels, Albany* 1825, 348) bei Ch. L. HENNING (*Die Erzlagerst. der Ver. Staaten von Nordamerika*, Stuttgart 1911, 200). 1810 folgte die reichen Gruben in Ober-Louisiana und am Mississippi.

Zu Ausgang des Mittelalters sind im mittleren Europa noch überall niedrige Schachtöfen (Krummöfen) im Gebrauch. Aus ihnen entstehen die Halbhochöfen. Dann folgen die Hochöfen, die 1767 auf dem Oberharz eingeführt wurden. Das Schmelzen im Hochofen erfdand 1585 Barthel Köhler in Freiberg. — Flammöfen wurden nach AGRICOLA in Ungarn und in Polen schon im 16. Jahrhundert benutzt. Geheizt wurde mit Holz in einem vom Herde abgesonderten Feuerraum. 1640 empfiehlt der Priester Alvaro Alonso Barba in seinem zu Madrid erschienenen Werke „El arte de los metales“ die Benutzung von Flammöfen, „Hornos de reberberacion“, 1696 wird der erste Flammofen oder Windofen in Schneeberg (Erzgebirge) gebaut, „um aus Kobald Silber zu schmelzen“. 1698 wird der Flammofen durch den Dr. med. und Chymicus Wright in Gemeinschaft mit einem Goldschmid und einem Dritten, Unbekannten, in England eingeführt. SCHLÜTER (*Gründlicher Unterricht von Hüttenwerken* 1738). Bereits 1678 hatte Lord Grandison, 1690 John Hodges ein Patent genommen, um Bleierze im Flammofen mit Steinkohle zu schmelzen. Der Alchimist und Leibarzt des Kurfürsten von Mainz Joachim Johann Becher (1635 bis 1682) rühmt sich in seinem „Alphabetm minerale“, als erster das Schmelzen von Zinn und Erz mit der Flamme der Steinkohlen in Cornwallis eingeführt zu haben. 1712 wurden am Harz Treiböfen mit abgesondertem Feuerraum gebaut. 1713 wurde ein Flammofen zum Rösten der Erze in Goslar errichtet. Der Vorschlag, die Bleierze auch im Flammofen zu verschmelzen, kommt aber nicht zur Ausführung. In dieser Zeit ist noch ein eigentümlicher Prozeß, das „Steintreiben“, in Gebrauch: Der Stein wurde im Treibofen mit dem Gebläse entschweifelt, ein Teil des Bleis fiel als Werkblei; der zum Teil entschweifelte Stein ging dann wieder zur Schmelzarbeit. Bis zur Einführung der Flammofenbetriebe mit Steinkohlenfeuerung vergingen in Deutschland fast noch 100 Jahre. Mehr als 150 Jahre dauerte es aber, bis man den Flammofen endgültig in Betrieb nahm.

Die Vereinigten Staaten von Amerika, Spanien und Deutschland sind gegenwärtig die am meisten Blei produzierenden Länder. In den Vereinigten Staaten beginnt die Entwicklung in den dreißiger Jahren des vorigen Jahrhunderts; der gewaltige Aufschwung der Produktion setzt aber erst mit den siebziger Jahren ein. Die wichtigsten Produktionsstätten sind Süd-Missouri und das Gebiet des Coeur d'Alene, HENNING (*a. a. O.*, 202), ferner Nevada (Eureka-Bezirk), Colorado (Leadville usw.) und das südliche Utah (Tintic und Park City-Distrikt). Die Blei-Silberlager von Nevada wurden 1869, die zu Leadville (Colorado) 1874, die von Utah 1853 entdeckt. [Ueber andere Lager vgl. Abschnitt III, A, 7.] Auch Canada liefert seit etwa 10 Jahren ständig wachsende Mengen Blei. — In Mexiko wurden 1878 die silberhaltigen Bleierze der Sierra Mojada, Cohanila, aufgefunden; die technische Ausbeutung begann erst 1890. In Neu-Süd-Wales in Australien wurde 1883 die — heute so berühmte — Lagerstätte am Broken Hill entdeckt. — In Spanien kommt für die Bleigewinnung besonders der reiche Bezirk Linares in der Provinz Jaen im östlichen Teile der Sierra Morena in Frage. Schon die alten Phönizier, Karthager und Römer hatten dort Bergbau betrieben.

1889 war die Glanzzeit von Linares. Beck (*Lehre von den Erzlagerstätten*, 2. Aufl., Berlin 1903, 253). Spaniens Aufschwung beginnt 1843, in welchem Jahre die im Altertum so ergiebigen Gruben von Karthagena (in der Sierra Almagrera) wieder in Betrieb gesetzt wurden. Vielfach wird noch in ziemlich primitiver Weise mit Zugschächtföfen gearbeitet. — In Deutschland stieg die Leistungsfähigkeit der Oefen von 62% auf 92% mit Einführung (1864) der mehrkornigen Schmelzöfen (des „Rachetteofens“) und der Rundschächtföfen von Pilz (1865) und von KAST (Anfang der siebenziger Jahre des vorigen Jahrhunderts). Für die sächsischen Hütten hatte der Pilz'sche Ofen den Erfolg, daß man in ihm noch ganz arme Erze mit Vorteil schmelzen konnte, und daß infolgedessen der Flammofenprozeß beseitigt wurde. — Der in Altana am Harz zuerst eingeführte Rachette-Ofen ist typisch geworden, namentlich für die Oefen der großen amerikanischen Bleihütten. Einer der größten dieser Art ist auf dem Globe Smelting Work in Colorado in Betrieb. Vgl. B. NEUMANN (*Metalle, Geschichte, Vorkommen und Gewinnung*, Halle 1904, 128); DAMMER (*Handb. chem. Technologie*).

**III. Vorkommen. A. Mineralien und Erze. a) Gediogenes Blei.** — Aeltere Angaben über das V. von metallischem Blei bis 1854 s. bei NÖGGERATH (*Z. d. Geol. Ges.* 6, (1854) 678). Außerdem wurde gediegenes Blei gefunden in einer Meteoritenmasse der Wüste Tarapaca, GREG (*Phil. Mag.* [4] 10, 12; *J. B.* 1855, 1028), DESCLOIZEAUX (*Compt. rend.* 41, (1855) 490); in Zomelahuacan in Mexiko, NÖGGERATH, WÖHLER (*Ann.* 100, 127; *J. B.* 1856, 829); im Basaltuff von Rautenberg in Mähren, von REICHENBACH (*Verh. geol. Reichsanst.* 1859, 53; *J. B.* 1859, 769); bei Pajsberg in Wermland, IJELSTRÖM (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 25, 21; *J. B.* 1866, 912); am Lake superior, CHAPMAN (*Phil. Mag.* [4] 31, 176; *J. B.* 1866, 913). Ueber angeblich gediegenes Blei von Madeira s. die von NÖGGERATH (*N. Jahrb. Miner.* 1861, 129; *J. B.* 1861, 967) mitgeteilten Beobachtungen von REISS. Auf einigen Gold-Seifen am Ural, besonders auf denen von Jekaterinburg, auch im nordöstlichen Teil des Altai'schen Bergwerks-Distrikts, von HINGEMANN (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* 2, (1854) 413; *N. Jahrb. Miner.* 1855, 837); in der Kirgisen-Steppe in kleinen Platten und Körnern in Hornstein eingewachsen zusammen mit Baryt und Cerussit auf der Grube Bogoslowkoi im Distrikt Kaskalnisk, N. v. KOKSCHAROFF (*Materialien zur Mineralogie Russlands* VI, 236; *N. Jahrb. Miner.* 1875, 873); auf der Insel Nios (Niederl. Ost-Indien), R. EWERVIJN (*Jahrboek van het Mijwezen in Nederlandish-Oost-Indie* 1, (1872); *N. Jahrb. Miner.* 1874, 99); zu Maulmain in Burma, in Hohlräumen von Weißbleierzkrystallen, F. R. MALLET (*Miner. Mag.* 5, (1884) 336; *N. Jahrb. Miner.* 1885, II, 5); in der Grube Jay Gould, Altanus County, Idaho, in Bleiglanz eingeschlossen, W. P. BLAKE (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 25, (1883) 161; *N. Jahrb. Miner.* 1884, I, 198); zu Franklin Furnace, N. J., zusammen mit Roebblingit, Cu, Granat, Axinit, Phlogopit und anderen Mineralien, spärlich in äußerst dünnen Blättchen auf Spalten, W. M. FOOTE (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 6, (1898) 187; *N. Jahrb. Miner.* 1899, I, 405); als Begleitmineral in den dortigen Zinkgruben, S. L. PENFIELD u. C. H. WARREN (*Z. Kryst.* 32, (1900) 227); ungefähr 56 km südlich von Saric (Sonora, Mexiko) in dinnen Schuppen von etwa 25 mm Länge, C. W. KEMPTON (*Science* 21, 345; *N. Jahrb. Miner.* 1894, I, 252); auf der Grube „Sjögräfran“ im Kirchspiel Grythyttan (Gouvernement Oerebro, Schweden) im Neotokit oder in einem neotokitartigen, noch nicht näher untersuchten Mineral, in Form von sehr feinen zusammenhängenden Häuten von mehreren mm Ausdehnung und als zerstreute Blättchen. IJELSTRÖM (*Geol. Fören.* 9, (1889) 36; *Bull. soc. franç. minér.* 12, (1889) 22; *N. Jahrb. Miner.* 1902, II, 53). In Pajsberg und Långbanshyttan Kristalle, bei Jakobsberg unweit Nordmarken unregelmäßige Massen. G. FLINK (*Ark. Kemi* 3, (1908) Nr. 11, 1; *Z. Kryst.* 48, (1911) 527). Ohne As und Sb, nur mit Spuren von Au und Ag in beträchtlicher Menge als Kügelchen und Plättchen in Goldseifen zu Parapara, Collingwood County, Neu-Seeland. J. PARK (*Trans. New Zealand Inst.* 35, (1902) 403; *Z. Kryst.* 41, (1906) 407).

b) *Bleiverbindungen.* — Einfluß der Beschaffenheit des Nebengesteins auf den Gehalt von Bleierzen an Ag: EUGEN SCHULZ (*Glückauf* 47, (1911) 577).

a) *Übersicht.* — Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Bleimineralien werden unten der Verbb. von Pb mit den einzelnen Elementen behandelt. Hier folgt eine alphabetische Übersicht mit Angabe der Zus. und der hauptsächlichsten V. Die Synonyma sind gleichfalls aufgenommen; bei ihnen wird durch „S.“ auf die gebräuchlichste Benennung verwiesen.

*Achrematit:* Wahrscheinlich Gemenge von Mimetesit und Bleimolybdat. Grube Guanacaré (Chihuahua, Mexiko). — *Aiculit:* S. Nadelerz. — *Aikinit:* S. Nadelerz. — *Alaskait:*  $\text{Bi}_2\text{S}_3(\text{Cu}_2\text{Ag}_2\text{Pb})\text{S}$ . Mount Sneffels (Colorado). — *Alisonit:*  $\text{PbS}_3\text{Cu}_2\text{S}$ . Oder Gemenge. Coquimbo. — *Altait:* S. Tellurblei. — *Andorit:*  $3\text{Sb}_2\text{S}_3\cdot 2\text{PbS}\cdot \text{Ag}_2\text{S}$ . Felsőbánya (Ungarn), Oruro (Bolivia). — *Anglesit:* S. Vitriolbleierz. — *Antimonbleibende:* S. Boulangerit. — *Aräoxen:*  $(\text{Zn}\cdot\text{Pb})_3(\text{V}\cdot\text{As})_2\text{O}_8$ . Auf Klüften des Buntsandsteins bei Dahn unfern Nieder-schlettenbach (Rheinbayern). — *Arequipit:* Soll  $\text{PbO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  enthalten.

Victoria-Grube, Mt. de la Trinité bei Tibaya, Prov. Arequipa (Peru). — *Arsenomelan*:  $2\text{PbS}, \text{As}_2\text{O}_3$  mit Binnit im Dolomit des Binnentals, Schweiz.

*Barysilit*:  $\text{Pb}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ . Harstigsgrube bei Pajsberg in Wermland (Schweden). — *Baumhauerit*:  $4\text{PbS}, 3\text{As}_2\text{S}_3$ . — *Bayldonit*:  $(\text{Cu}, \text{Pb})\text{AsO}_4, \text{CuOH}, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Cornwall (England). — *Beegerit*:  $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_9$ . Baltic-Gang in Park Co. und Grube Treasury Vault in Colorado. — *Beresovit*:  $\text{Pb}_3, 2\text{Pb}_2\text{O}_3, 3\text{CrO}_4, \text{CO}_3$ . Beresowsk, Ural (Gouv. Perm). — *Beudantit*:  $3\text{Pb}, 13\text{FeO}, 5\text{SO}_4, 3\text{PO}_4, 12\text{H}_2\text{O}$ . Horhausen (Rheinprov.), Dernbach (Nassau), Glandore bei Cork (Irland). — *Bindheimit*: S. Bleiniere. — *Bjelhit*:  $\text{Bi}_2\text{Pb}_2\text{S}_8$ . Identisch mit Cosalit. — *Blättererz*:  $\text{Pb}_{10}, \text{As}_2, \text{Sb}_2, \text{Te}_6, \text{S}_{15}$ . (Zus. nicht konstant.) Nagygag u. Offenbánya. — *Blättertellur*: S. Blättererz. — *Bleiantimonglanz*:  $\text{PbSb}_2\text{S}_4$ . Wolfsberg (Harz), Grube Ludwig bei Hansach (Baden), Broddignag-Grube (Colorado). — *Bleiarsenglanz*:  $\text{PbAs}_3\text{S}_4$ . S. Arsenomelan. — *Bleibismutit*: S. Cosalit. — *Bleierde*: Gemenge von Weißbleierz mit  $\text{CaO}$ , Thon,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  usw. — *Bleiglätte*:  $\text{PbO}$ . Zomalahuacau und am Popocatepetl in Mexiko, zugleich mit gediegenem Blei und Bleiglanz. — *Bleiglanz*:  $\text{PbS}$ . S. unter  $\beta$ ). — *Bleigummi*: Mit  $\text{Pb}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , auch meist  $\text{Cl}$  und  $\text{SO}_3$  in geringen Mengen. (Gemisch?). Poullaouen (Bretagne), Nussière bei Beanjeu (Rhône-Dep.), Canton-Grube (Georgia). Aus Auelgoat (Bretagne) jedenfalls Gemenge von Hitchcockit und Pyromorphit. E. G. HARTLEY (Z. Kryst. 34, (1901) 118). — *Blei horn erz*:  $\text{PbCl}_2, \text{PbCO}_3$ . Matlock und Cromford in Derbyshire (England), Gibbns, Montevecchio und Monte Ponì (Sardinien), Tarnowitz (Schlesien), Lanrion (Griechenland), Caracoles (Chile). — *Bleilasur*: S. Linarit. — *Bleinierz*:  $\text{PbO}, \text{Sb}_2\text{O}_5, \text{H}_2\text{O}$ . Zersetzungsprodukt anderer Antimonerze. Nertschinsk (Sibirien), Lostwithiel (Cornwall), Horhausen (Rheinprov.), Prov. Secret Cañon (Nevada). — *Bleiocker*: S. Bleiglätte. — *Bleisilbergoldtellurid*: Kogrub in Wermland (Schweden). — *Bleivisnutilanz*: S. Cosalit. — *Boleit*:  $3[\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}, \text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}], \text{AgCl}$ . Boléo (Niedercalifornien), Broken Hill (Australien). — *Boulangerit*:  $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$ . Molières, Dép. du Gard (Frankreich), Oberlahr u. Grube Silbersand bei Mayen (Rheinprov.), Wolfsberg (Harz), Przi Bram (Böhmen), Bottino (Toskana), Nertschinsk (Sibirien), Norafeld (Lappland), Augustagrube (Colorado). — *Bournonit*:  $\text{Pb}_2\text{Cu}_2\text{Sb}_2\text{S}_6$ . Auf Erzgängen mit Kupferkies, Fahlerz, Bleiglanz, Zinkblende. Deutschland (Harz, Nassau, Rheinprovinz, Sachsen (Freiberg), Schlesien), Oesterreich (besonders Kärnthen), Ungaru (Kapnik) und Siebenbürgen, Italien (Piemont), Frankreich (Dep. Puy-de Dôme), England (Cornwall), Bolivia, Peru, Mexiko nsw. — *Brackebuschit*:  $\text{R}_3\text{V}_2\text{O}_5, \text{H}_2\text{O}$ , worin  $\text{R} = \text{Cu}, \text{Pb}, \text{Fe}, \text{Zn}, \text{Mn}$ . Argentinien. — *Bröggerit*: Uranat. Johaungeorgensstadt (auf der Eliasze als sogen. Eliasit), Schneeberg, Joachimsthal und Przi Bram, Flatrock-Grube, Mitchell Co. (Nordcarolina). — *Brongniartit*:  $2(\text{Pb}, \text{Ag})_2\text{S}, \text{Sb}_2\text{S}_3$ . Potosi.

*Cucheutait*: Mischungen von  $\text{PbSe}$ ,  $\text{CuSe}$  und  $\text{Ag}_2\text{Se}$ . Cacheuta, Mendoza (Argentinien). — *Caledonit*:  $(\text{Pb}, \text{Cu})_2(\text{SO}_4)(\text{CO}_3)$ . Leadhills (Schottland), Red-Hill in Cumberland (England), Rezbánya (Ungarn), Malacalzetta (Sardinien), Beresowsk (Ural). — *Caracolit*:  $\text{Na}_2\text{Pb}(\text{OH})\text{SO}_4\text{Cl}$ . Grube Mina Beatriz, Sierra Gorda, Atacama (Chile), bei Caracoles. — *Carminit*: S. Karminspat. — *Cerussit*: S. Weißbleierz. — *Chileit*: S. Vanadinkupferbleierz. — *Chiviatio*:  $2\text{PbS}, 3\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Chiviato (Peru). — *Chlorblei*: S. Cotunnit. — *Chromphosphat*: Wahrscheinlich Gemenge von Vanquelinit und Pyromorphit. — *Chromphosphorkupferbleispat*: Wahrscheinlich Gemenge von Vanquelinit und Pyromorphit. Beresowsk (Ural). — *Clausthalit*: S. Selenblei. — *Cleveit*: Wahrscheinlich verunreinigtes und durch Wasser verändertes Uranpecherz. Garta bei Arendal (Norwegen) im Feldspat. — *Corodanit*:  $(\text{Pb}, \text{Mn})\text{Mn}_2\text{O}_7$ . Coronado-Gang im Clifton-Morenzidistrikte, Arizona. — *Corongit*: Wasserhaltiges Bleisilberantimonit. Gruben Mogollon, Huancavelica und Empalme, Distrikt Corongo, Prov. Pallasca, und Parachaucha, Prov. Pomabamba (Peru). — *Cosalit*:  $2\text{PbS}, \text{Bi}_2\text{S}_3$ . Cosala, Prov. Sinaloa (Mexiko), Comstock-Grube in La Plata Co. und Alaska-Grube in Duray Co. (Colorado), Rezbánya (Ungarn). — *Cotunnit*:  $\text{PbCl}_2$ . Vesny, als Fumarolenprodukt im Krater und in den Lavaströmen, Berg Chalcacolla, Distrikt Tarapacá (Chile). — *Cumengit*: Vielleicht identisch mit Percylith. — *Cuprosclowitz*:  $(\text{Pb}, \text{OH})(\text{Pb}, \text{Cu}, \text{Zn})\text{VO}_4$ . S. Luis Potosi (Mexiko). — *Cupropblumbit*: S. Kupferbleiglanz.

*Daviesit*: Ein dem Mendipit nahe stehendes Bleioxychlorid. Grube Beatriz, Sierra Gorda, Atacama (Chile). — *Dechenit*:  $\text{Pb}(\text{VO}_4)_2$ . Niederschlettenbach (Rheinbayern), schmale Trümmer in dunkelroten Letten des Buntsandsteins; Zähringen bei Freiburg i. Br., gelbrote Krusten auf Quarz; Kappel in Kärnthen. — *Desclowitz*:  $(\text{PbOH})(\text{Pb}, \text{Zn})\text{VO}_4$ . Ajnadita, Grube Venus in der Sierra de Cordoba (Argentinien), auf Quarz; Grube Sierra Grande im Lake Valley, New-Mexiko; Yavapai Co. in Arizona; am Berg Obir in Kärnthen; nach W. H. WEBB (U. St. Geol. Surv., 22. ann. rep., II, 407; Z. Kryst. 38, (1904) 698) auf der Elkhorn-Grube, Jefferson Co., Montana. — *Diaphorit*: S. Schilfglaserz. — *Domingit*:  $3\text{PbS}, 2\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Domingo-Grube in Colorado. — *Dürfeldtit*: Bleisulfantimonit. Grube Irismachay bei Anquimarca, Prov. Cajatambo (Peru). — *Dufrenoyisit*:  $\text{Pb}_2\text{As}_2\text{S}_5$ . Im Dolomit des Binnentals in Oberwallis (Schweiz); bei Hall (Tirol). — *Dundasit*: Aluminiumbleikarbonat. Dundas- und Herkules-Grube, Mt. Read (Tasmanien).

*Ehkdemit*: Vielleicht  $2\text{PbCl}_2, \text{Pb}_2\text{As}_2\text{O}_7$ , identisch mit Heliophyllit. Långban in Werm-



land (Schweden), eingesprengt in gelben Calcit. — *Eliasit*: S. Gummierz. — *Embrithit*: Vielleicht  $Pb_3Sb_2S_6$ , nach Analyse eher  $Pb_{10}Sb_9S_{10}$ . Nertschinsk (Sibirien). — *Endlichit*:  $Pb_2Cl[(As,V)O_4]_3$ . Lake Valley in Sierra Co. (New-Mexiko). — *Epiboulangerit*:  $Pb_3Sb_2S_8$ . Altenberg (Schlesien). — *Eusynchit*: Wahrscheinlich  $R_3(VO_4)_2$ , worin R = Pb und Zn im At.-Verhältnis 3 : 4. Hofgrund bei Freiburg i. Br., auf zelligem Quarz.

*Federerz*: S. Zundererz. — *Fiedlerit*: Wahrscheinlich kompliziert zusammengesetztes Bleioxychlorid. Laurion (Griechenland), in Höhlungen der antiken Bleischlacken, zusammen mit Lanrionit. — *Fournelit*: Wahrscheinlich Gemenge von Bleiglanz mit anderen Erzen. — *Franckeit*:  $Sn_2Pb_5Sb_2S_{12}$ . Auf den Ganggebieten von Animas und Oruro (Bolivia). — *Fredricit*: 3.3 % Pb und 1.4 Sn führendes Ag-haltiges Fahlerz. Eisenschwarze Knoten im Geokromit von Fahlun (Schweden). — *Freieslebenit*: S. Schilfglaserz.

*Galenit*: S. Bleiglanz. — *Galenobismutit*: S. Cosalit. — *Ganomalith*:  $Ca_4Pb_4(Pb.OH)_2(Si_2O_7)_3$ . Långban und Jakobsberg in Schweden. — *Gelbbleierz*:  $PbMoO_4$ . Besonders auf Bleiglanzlagerstätten: Bleiberg und Kappel (Kärnten), Bergießhübel (Sachsen), Höllental bei Garmisch-Partenkirchen (Oberbayern), Przißram (Böhmen), Rezbánya (Ungarn), Badenweiler (Baden), Sarrabns (Sardinien), am Comersee, Swinowaja Gora (Kirgisenstepe), Zacatecas (Mexiko), Wheatley-Grube bei Phönixville (Pennsylvanien), Comstockgang (Nevada), Tecomah-Grube und Mount Nebo (Utah), im Silver-District, Juna Co. (Arizona), Broken Hill (Australien). — *Geokronit*:  $Pb_3Sb_2S_8$ . Silbergruben von Sala (Schweden), Meredo in Galicien (Spanien), Val di Castello bei Pietrasanta in Toskana (Italien). S. a. Kilbrickenit. — *Georgiadesit*:  $3PbCl_2.Pb_3(AsO_4)_2$ . In den Höhlungen von Bleischlacken in Laurion. — *Grünbleierz*:  $Pb_5Cl(PO_4)_3$ . Auf Bleierzlagerstätten, namentlich an deren Ansehendem, als sekundäre B., aber auch einer rückläufigen Umwandlung in Bleiglanz fähig. Freiberg, Zschopau, Zellerfeld, Przißram, Bleistadt, Mies, Braubach, Ems, Schapbach, Poullaonen, Nertschinsk, Phönixville und Philadelphia (Pennsylvanien). — *Guitermanit*:  $10Pb_3,3As_2S_3(?)$ . Znni-Grube bei Silverton, San Juan Co. (Colorado). — *Gummibleispat*: S. Bleigummi. — *Gummierz*: S. Gummi. — *Gummispat*: S. Bleigummi. — *Gummit*:  $(Pb.Ca.Ba)SiCl_3O_{12}.5H_2O$ . Johanngeorgenstadt (auf der Eliaszeche als sog. Eliasit), Schneeberg, Joachimsthal und Przißram, Flatrock-Grube, Mitchell Co. (Nordcarolina).

*Hedyphan*:  $(Pb.Ca.Ba)Cl(AsO_4)$ . Långbanshytta (Schweden), auch bei Pajsberg (Schweden); Broken Hill (Australien). — *Heliophyllit*: identisch mit Ekdemit. Harstigrube bei Pajsberg (Schweden). — *Henryit*: Gemenge von Tellurblei mit Pyrit. — *Heteromorphit*: S. Zundererz. — *Hitchcockit*: S. Bleigummi. — *Hornblei*: S. Bleihornerz. — *Huasolith*: Gemenge von Bleiglanz mit anderen Erzen (= Galena blendosa). Ingahuas, Prov. Huasco; Poderosa-Grube, Prov. Dos de Mayo (Peru), (wo es chumbe blanco or pavonado blanco genannt wird). — *Hutchinsonit*:  $PbS.As_2S_3$  mit  $(Tl.Cu.Ag)_2S.As_2S_3$ . Schweiz. — *Hyalotekit*: Ba-Ca-Pb-Silikat. Långban in Wermland (Schweden). — *Hydroplumbit*: Vielleicht  $3PbO.H_2O$ . Zusammen mit Cerussit und Pyromorphit auf Bleiglanz. Fundort zweifelhaft, vielleicht Cumberland oder Leadhills. — *Hydrocerussit*:  $Pb[Pb(OH)_2][CO_3]_2$ . Långban in Wermland (Schweden), als Umhüllung auf gediegenem Blei, Wanlockhead (Schottland), in Höhlungen von Bleiglanz.

*Jamesonit*:  $Pb_2Sb_2S_5$ . Anf Erzgängen in Cornwall (England), Nertschinsk (Sibirien), Wiltan (Tirol), Ungarn, Valentia d'Alcantura (Spanien), Brasilien, auf den Antimongruben in Sevier Co., Arkansas, auf der Montezuma-Grube in Nevada. In Japan bei Kuratani in Kaga, Tsugn in Mikawa, Hosokura (Provinz Rikuzen). KOTORA JIMBO (*J. Coll. Sci. Tokyo* 11, (1899) 213; *Z. Kryst.* 34, (1901) 216). — *Iglesiasit*: Isomorphe Mischung von  $PbCO_3$  mit  $ZnCO_3$ . Monte Poni bei Iglesias (Sardinien). — *Jordamit*:  $Pb_4As_2S_7$ . Imfeld im Walliser Binnental, im Dolomit mit Bimmit, Dufrenoyosit und Skleroklas, sehr selten; Nagyag (Siebenbürgen).

*Kampylit*:  $Pb_5Cl[(As,P)O_4]_3$ . Wesentlich Mimetesit. Drygill in Cumberland (England), Badenweiler (Baden), Przißram (Böhmen). — *Karminspat*:  $Pb_3(AsO_4)_2.10FeAsO_4(?)$ . Horsaussen (Rheinpreußen), auf Quarz und Branneisenerz. — *Karyinit*:  $(Na_2.Ca.Mg.Mn.Pb)_3(AsO_4)_2$ . Långban in Wermland (Schweden), rein oder innig gemengt mit Calcit, Hausmannit und Berzellit; scheint sich in Berzellit umzuwandeln. — *Kentrolith*:  $Mn_4Pb_3Si_3O_{15}$ . Südliches Chile, mit Quarz, Baryt, Apatit, näherer Fundort unbekannt; Långban und Jakobsberg (Schweden). — *Kerasin*: S. Bleihornerz. — *Kerstenit*: S. Selenbleisp. — *Kilbrickenit*:  $Pb_3Sb_2S_8$ . Kilbricken Co. Clare (Irland). Meist als identisch mit Geokronit angenommen von der Zus.  $10PbS.As_2S_3.Sb_2S_3$ . — *Kobellit*:  $2PbS.(Bi,Sb)_2S_3$ . Vena (Schweden), mit Strahlstein, Kupferkies und Kobaltarsenikies; Silver Bell-Grube, Onray (Colorado), mit Knpferkies und Baryt. — *Krokoit*: S. Rotbleierz. — *Kupferbleiglanz*:  $2PbS.Cu_2S$  (isomorphe Mischung). Catuno in Aconcagna (Chile). — *Kupferbleisp. S. Linarit.*

*Lanarkit*:  $Pb_2SO_5$ . Leadhills in Lanarkshire (Schottland), mit Caledonit und Susannit, sehr selten; Sibirien; Harz; Biberweiler (Tirol). — *Laurionit*:  $Pb(OH)Cl$ . Laurion (Griechenland), zusammen mit Phosgenit und Cerussit in Höhlungen der antiken Bleischlacken, auf die das Meerwasser ungefähr 2000 Jahre eingewirkt hat. — *Laxmannit*: S. Vauquelinit. — *Leadhillit*:  $4PbSO_4.2CO_2.H_2O$ . Leadhills (Schottland), Red Hill in Cumberland, Taunton in

Somersetshire, Matlock in Derbyshire, Grube Malo Calzetto, unweit Iglesias auf Sardinien (hier Maxit genannt), Gauby in Missouri, Nertschinsk in Sibirien, Cycladen-Insel Serpho; auch in den alten Bleischlacken von den Mendip Hills. — *Lengenbachit*:  $6\text{PbS}(\frac{2}{5}\text{Cu}, \frac{3}{5}\text{Ag})_2\text{S}$ ,  $2\text{As}_2\text{S}_3$ . — *Lerbachit*: S. Selenquecksilberblei. — *Lillianit*:  $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$ . Vena (Schweden), mit Kobaltit und Kupferkies; Lillian-Gruben bei Leadville (Colorado), Ag-haltige Varietät, zusammen mit Bleiglanz. — *Linarit*:  $(\text{Pb,Cu})(\text{OH})_2(\text{Pb,Cu})\text{SO}_4$ . Linares (Spanien); Leadhills (Schottland); Caldbeck und Keswick in Cumberland (England); Schneeberg (Sachsen), selten; Gruben Aurora und Thomas in Dillenburg; Nassau a. d. Lahn; Schapbach (Baden), Badenweiler; Rezbánya (Ungarn); S. Giovanni (Sardinien); Kadainski-Grube bei Nertschinsk (Sibirien); Kara Oba im Bezirk Karkaralinsk; Grube Ortiz in der Sierra Capillitas (Argentinien); Chile; Jalisco (Mexiko); Cerro Gordo-Gruben in Jnyo Co. (Kalifornien). — *Lossenit*:  $9\text{Pb}(\text{Fe.OH})(\text{AsO}_4)_6\text{SO}_4, 12\text{H}_2\text{O}$ . Laurion (Griechenland).

*Malinowskit*: Im Silberbleifahlerz mit verhältnismäßig geringem Kupfergehalte. Chile; Peru. — *Massicot*: S. Bleiglätte. — *Matlockit*:  $\text{Pb}_2\text{OCl}_2$ . Cromford bei Matlock (Derbyshire), auf Bleiglanz mit  $\text{PbCO}_3$  und  $\text{CaFl}_2$ ; Sublimationsprodukt der Vesuv-Eruption 1858. — *Maxit*: S. Leadhillit. — *Melanochroit*: S. Phönicit. — *Melanotekit*:  $\text{Pb}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{15}$ . Isomorph mit Kentrolith. Långban in Wermland, mit gelbem Granat, und Pajsberg (Schweden); Hillsboro (New-Mexiko). — *Mendipit*:  $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ . Churchhill an den Mendip-Hills (Somersetshire), mit Bleiglanz; Grube Kunibert bei Brilon (Westfalen). — *Meneghinit*:  $\text{Pb}_4\text{Sb}_2\text{S}_7$ . Bottino bei Seravezza (Toskana), mit Bleiglanz, Boulangerit, Jamesonit; am Ochsenkopf bei Schwarzenberg (Sachsen), eingewachsen im Schmirgel; Goldkronach (Bayern); am Marble Lake in Ontario (Canada), mit Quarz und Dolomit als Ader im Gneiß. — *Mennig*:  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ . Bleialf und Call (Eifel), Badenweiler, Weilmünster (Nassau), Rochlitz am Südfuß des Riesengebirges, Brilon (Westfalen), Granington Moor und Weardale (Yorkshire), Leadhills (Schottland), Insel Anglesa, Semejnogorsk (Schlangenbergl) in Sibirien, Bolanos (Mexiko). — *Mimetit*: (Mimetit)  $\text{Pb}_3\text{Cl}(\text{AsO}_4)_3$ . (Z. T. Grünbleierz). Wheal Unity bei Redruth (Cornwall), Beer Alston (Devonshire), Rongliten Gill Drygill (Cumberland); Leadhills und Wanlockhead (Schottland); St. Prix (Dép. Saône), Villeveille bei Pontgibaud (Dép. Puy de Dôme); Kupfergrube von Bena de Padru nahe Özieri (Sassari), D. LOVISARO (*Atti dei Linc. Rend* [5] 13, (1904) II, 43; *Z. Kryst.* 42, (1907) 57); Almodovar del Campo in der Prov. Murcia (Spanien); Långban (Schweden); Johannegerenstadt, Zinnwald, Badenweiler; Nertschinsk (Sibirien); Brookdale-Grube zu Phönixville (Pennsylvania), Cerro Gordo-Gruben (Kalifornien), Zacatecas (Mexiko). — *Minium*: S. Mennige. — *Mirquidit*: Enthält  $\text{PbO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . Schneeberg (Sachsen), zusammen mit Kupferglanz, Rotkupfererz, Pyromorphit, Tobernit. — *Molybdänbleispat*: S. Gelbbleierz. — *Molybdomenit*: Wahrscheinlich Bleiselenit. In Cerro de Cachenta, südöstlich von Mendoza (Argentinien), zusammen mit Chalkomenit und verschiedenen anderen Seleniden. — *Monimolit*:  $(\text{Pb,Fe,Mn})_3(\text{SbO}_4)_2$ . Långban, mit Tephroit und Rhodonit, und Pajsberg (Schweden), mit Tephroit, Magnetit und Hedyphan. — *Mottramit*:  $5(\text{Pb,Cu})\text{O.V}_2\text{O}_6, 2\text{H}_2\text{O}$ . Auf Keupersandstein zu Alderley Edge und zu Mottram St. Andrew's in Cheshire (England).

*Nadelerz*:  $\text{PbCuBiS}_3$ . Beresowsk (Ural), bisweilen mit Gold verwachsen; Georgia (Nordamerika). — *Nadorit*:  $\text{PbClSbO}_2$ . Am Gebel Nador in Constantine (Algier), in Drusenrinnen eines Galmeilagers im Nummulitenkalk. — *Nagyagererz*: S. Blättererz. — *Nagyagit*: S. Blättererz. — *Naumannit*: S. Selen Silber; Selen Silberblei. — *Nivenit*: Enthält  $\text{UO}_2, \text{UO}_3, \text{PbO}, \text{ThO}_2, \text{N}, \text{J}_2\text{O}_3$  usw. in Llano Co. (Texas), auf einem Gadolinit-Lager.

*Ochrolit*:  $\text{Pb}_2\text{Cl}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ . Harstiggube bei Pajsberg (Schweden), in Drusen, mit Baryt, Mimetit, Hämatit.

*Palmierit*:  $\text{K}_2\text{Na}_2\text{Pb}_4(\text{SO}_4)_7$ . — *Paralaurionit*:  $\text{PbOHCl}$ . — *Partzit*: Wasserhaltige Antimonite des Pb, Cu und Ag (vielleicht Gemenge der Oxide mit Antimonocker). Blind Spring Mts., Mono Co. (Kalifornien). — *Patrinit*: S. Nadelerz. — *Penfeldit*:  $\text{PbO}, 2\text{PbCl}_2$ . Laurion (Griechenland), in den lange der Einw. des Seewassers angesetzt gewesenen antiken Schlacken. — *Percylith*:  $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ . Sonora (Mexiko), in Begleitung von Gold; Caracoles (Chile), Würfel auf zersetztem Bleiglanz; Sierra Gorda in Atacama (Chile), mit Bleiglanz, wasserfrei; Süd-Afrika, mit Anglesit, Cernssit und Kerargyrit. — *Petterdit*: Bleioxychlorid. Britannia-Grube, Zeehan (Tasmanien). — *Phönicit*:  $\text{Pb}_3\text{Cl}_2\text{O}_9$ . Beresowsk (Ural), mit Krokoit, Vauquelinit, Pyromorphit und Bleiglanz. — *Phönikochroit*: S. Phönicit. — *Phosgenit*: S. Bleihornerz. — *Phosphorchromit*: Gemenge von Vauquelinit und Pyromorphit. — *Plagionit*:  $\text{Pb}_5\text{Sb}_3\text{S}_{17}$ . Wolfsberg (Harz), Wolfach (Baden), Goldkronau (Bayern), Arnsberg (Westfalen). — *Platnerit*: S. Schwerbleierz. — *Pleonekit*; Hedyphan mit einer Spnr Sb für As. Sjö-Grube in Oerebro (Schweden). — *Plumbodit*: S. Schwarzenbergit. — *Plumbocalcit*: Kalkspat mit wechselndem Gehalt (3% bis 9%, selbst bis an 23%)  $\text{PbCO}_3$ . Leadhills und Wanlockhead (Schottland), Bleierz (Kärnten), Provinz S. Luis (Argentinien). — *Plumbocuprit*: S. Kupferbleiglanz. — *Plumboferrit*:  $(\text{Pb}, \text{FeO}, \text{CuO}).\text{Fe}_2\text{O}_3$  (?). Jakobsberg in Wermland (Schweden). — *Plumbogummit*: S. Bleigummi. — *Plumbomanganit*: Wahrscheinlich Gemenge von Bleiglanz mit anderen Erzen. — *Plumbonacrit*: S. Hydrocerussit. —

*Plumbosinit*: S. Bleigummi. — *Plumbostannit*:  $Pb_2(Fe.Zn)_2Sn_2Sb_2S_{11}$  (ungefähr). Distrikt Moho, Prov. Huancané (Peru). — *Plumbostib*:  $Pb_3Sb_2S_6$  (nach Analyse eher  $Pb_{10}Sb_8S_{10}$ ). Nertschinsk (Sibirien). — *Plumosit*: S. Zundererz. — *Polysphärit*:  $(Ca,Pb)Cl(PbO_2)_3$ . Varietät des Pyromorphit. — *Polytelit*:  $(Pb.Ag)_4Sb_2S_7$  mit  $(Zn.Fe)_4Sb_2S_7$ , erstes etwas überwiegend. Grube Hoffnung Gottes und Himmelsfürst in Freiberg (Sachsen). — *Pseudoboleit*:  $5PbCl_2, 4CuO, 6H_2O$ . — *Pseudocotunnit*:  $2KCl, PbCl_2$  (nicht sicher). Begleiter des Cotunnits. Resultat des Vesuviusbruches von 1872. — *Pyromorphit*: S. Grünbleierz.

*Rafaelit*:  $PbOHCl$ . — *Raspit*: Monoklines  $PbWO_4$ . Broken Hill (Australien); Sumidora (Brasilien). Vgl. Scheelbleierz. — *Rathit*:  $3PbS, 2As_2S_3$ . Im Dolomit des Binnental (Oberwallis). — *Rezbanyit*:  $Pb_4Bi_6S_{10}$ . Rezbánya (Ungarn), innig gemengt mit Kupferkies und Kalkspat. — *Röblingit*:  $5CaH_2SiO_4, 2(Pb.Ca)SO_4$ . Franklin Furnace (New Jersey), im axinitführenden Kontakt-Granatfels am Granit. — *Rotbleierz*:  $PbCrO_4$ . Beresowsk, Mursinsk und Nishni Tagilsk (Ural), auf Quarzgängen im zersetzten Granit mit Bleiglanz; auf Gangquarz im Talkschiefer zu Congonhas do Campo (Brasilien), zu Labo auf der Insel Luzon (Philippinen); im Vulture Distrikt in Maricopa Co. (Arizona), mit Vaudadinit, Wulfenit; Adelaide-Grube im Dundas-Distrikt (Tasmania); früher in Letten zu Rezbánya (Ungarn).

*Sartorit*: S. Bleiarsenglanz. — *Schapbachit*:  $(Pb.Ag)_2Bi_2S_5$ . Friedrich-Christiangang im Schapbachthal (Baden). — *Scheelbleierz*: Tetragonales  $PbWO_4$  (vgl. Raspit). Zinnwald (Sachsen), Prov. Coquimbo (Chile), Manhan-Bleigrube bei Southampton (Massachusetts); Kupfergrube von Bena de Padru [s. Mimetesit]. — *Schilfglaserz*:  $(Pb.Ag)_5Sb_4S_{11}$ . Sehr selten. Freiberg, Felsöbánya (Ungarn), Hiendelaencina (Spanien). — *Schirmerit*:  $(Pb.Ag)_3, Bi_4S_6$ . Treasury-Grube in Park Co. (Colorado). — *Schwartzembergite*:  $Pb_2O_2(J,Cl)_2$ . Wüste Atacama, unweit der Hafenstadt Paposo, dicke oder erdige Krusten auf Bleiglanz; San Rafael-Grube (Bolivia); Sierra Gorda (Peru). — *Schwarzspießglaserz*: S. Bournonit. — *Schwerbleierz*:  $PbO_2$  oder  $Pb_2O_4$ . S. Plattnerit. Leadhills (Schottland); „As Jou Like“-Grube, Mullan, Coeur d'Alene Mts. (Idaho). — *Selenblei*:  $PtSe$ . Harzgerode, Tilkerode, Zorge, Lerbach und Clausthal (Harz); Reinsberg bei Freiberg; Rio Tinto-Gruben bei Sevilla (Spanien); Cerro de Cachenta (Argentinien). — *Selenbleikupfer*:  $(Pb.Cu_2)Se(?)$ . Zorgit. Zorge und Tilkerode (Harz), Glasbachgrund bei Gabel (Thüringer Wald). — *Selenbleispat*:  $PbSeO_4$ . Grube Friedrichsglück bei Hildburghausen (Thüringen). — *Selenkupferblei*: S. Selenbleikupfer. — *Selenquecksilberblei*: Wohl nur Gemenge von  $PbSe$  und  $HgSe$ . Lerbach und Tilkerode (Harz). — *Selenquecksilberkupferblei*: Wohl Gemenge von  $HgSe$  mit  $(Pb.Cu_2)Se$ . Harz. — *Selensilber* (*Selensilberblei*): Bleihaltiges  $Ag_2Se_2$ . Tilkerode (Harz). — *Seligmannit*:  $3(Pb.Cu_2)S, As_2S_3$ . Im Dolomit des Binnental bei Oberwallis (Schweiz). — *Semseyit*:  $Pb_7Sb_8S_{16}$ . Felsöbánya (Ungarn). — *Skleroklas*: S. Bleiarsenglanz. — *Spießglanzbleierz*: S. Bournonit. — *Stolzit*: S. Scheelbleierz. — *Sundtit*: S. Andorit. — *Susannit*: Sehr wahrscheinlich ein anscheinend optisch einachsiges Drillingsgebilde des Leadhillits. Susannengang bei Leadhills (Schottland).

*Tarnowitzit*: Aragonit mit isomorph zugemischtem  $PbCO_3$  (bis zu 9%). Friedrichsgrube bei Tarnowitz (Oberschlesien). — *Teallit*:  $PbSnS_2$ . Bolivien. — *Tellurblei*:  $PbTe$ . Stanislaus-Grube und Golden Rule-Grube, Calaveras Co. (Californien); Red Cloud-Grube, Bonedes Co. (Colorado); King's Mountain-Grube, Gaston Co. (North Carolina); Long Lake (Brit. Columbia); Grube Condoriaco in Coquimbo (Chile); Bontddu zwischen Dolgelly und Barmouth (Nordwales); Grube Sawodinskoi (Altai).

*Urangummi*: S. Gummit. — *Uraninit*:  $(U.Pb_2)_3(UO_6)_2$ . (Das Verhältnis von  $U:Pb_2$  schwankt zwischen den Grenzen 14:1 und 8:1). Als Gemengteil granitischer Gesteine, meist kristallisiert, im Pegmatit: Halbinsel Änneröd („Bröggerit“), Elvestadt, Huggeäskilen bei Vandrjö, Arendal in Norwegen; auf der Insel Digelskär bei Öeregrund in Schweden; Branchville und Glastonbury in Connecticut; Mitchell Co. (Nord-Carolina); Marietta (Süd-Carolina); Llano Co. (Texas), auf einem Gadolinit-Lager („Nivenit“); Black Hawk, unweit Central City (Colorado), in großen Mengen; Bald Mountain-Distrikt, Black Hills (Süd-Dakota); mit Monazit in Ottawa Co., Quebec (Canada). Meist derb auf Erzgängen, mit Silber-, Blei- und Kupfererzen: Marienberg, Anuaberg, Schneeberg, Johanngeorgenstadt (Sachsen), Joachimsthal, Příbram (Böhmen), Tineroff und Tolcarn-Gruben bei Redruth (Cornwall), Adrianopel (Türkei). — *Uranpecherz*: S. Uraninit.

*Vanadinbleierz*: S. Vanadinit. — *Vanadinbleispat*: S. Vanadinit. — *Vanadinit*:  $Pb(VO_3)_2$ . Berg Obir bei Windisch Kappel (Kärnten); Haldenwirthaus im Schwarzwald; Udenäs, Bölet (Schweden); Wanlockhead in Dumfriesshire (Schottland); Kupfergrube von Beua de Padru [s. Mimetesit]; Beresowsk (Ural); bei Sing Sing (New York); Juma Co., Pinal Co., Yavapai Co. (Arizona); Lake Valley in Sierra Co. und Georgetown (Neu-Mexiko); Bald Mountain-Grube bei Blawer Co. (Montana); Sierra de Córdoba (Argentinien); Zimapan (Mexiko); Süd-Afrika. — *Vanadinspat*: S. Vanadinit. — *Vanadit*: S. Descloizit. — *Vauquelinit*:  $2(Pb.Cu)CrO_4(?)$ .  $(Pb.Cu)_3(PO_4)_2$ . Beresowsk (Ural); Congonhas do Campo (Brasilien), erdige grüne Krusten im Rotbleierz; Wanlockhead und Leadhills (Schottland), dünne drusige Kruste auf Pyromorphit. — *Vitriobleierz*:  $PbSO_4$ . Clausthal, Zellerfeld und Giezenbach

(Harz); Siegen (Westfalen); Schapbach, Badenweiler; Schwarzenbach und Mies (Kärnten); Moraviczka, Dognacska, Felsőbánya, Bossabánya (Ungarn); Leadhills und Wanlockhead (Schottland); Insel Anglesea, Wirksworth (Derbyshire), Alston Moor (Cumberland); Foudon (Granada); Iglesias und Monte Ponì (Sardinien); am Comerse; Beresowsk, Nertschinsk (Sibirien); in Nord-Amerika: Wheatley's Grube in Phönixville (Pennsylvanien); Southampton (Massachusetts); Ronie (New York); Louisa Co. (Victoria); Curroll Co. (Maryland); Colorado (weniger häufig als Cerussit); Cerro Gordo-Gruben (Californien); Castle Dome-Distrikt, Yuma Co. (Arizona); Sierra Mojada (Mexiko); in großen Mengen.

**Warsenit:** S. Domingit. — **Weissbleierz:**  $PbCO_3$ . Häufig. In größeren Mengen z. B. in der Eifel, Spanien, Laurion, Altai, Transbaikalien, Mississippital. — **Weissgiltigerz, lichtet:** S. Polytelit. — **Wiltshireit:** Wahrscheinlich Bleisulfarsenit. — **Wismut Silberz:** S. Schapbachit. — **Wölchit:** Oberflächlich zersetzter Bournonit. Wölch bei St. Gertrund im Lavantal. — **Wolframbleierz:** S. Scheelbleierz. — **Wulfenit:** S. Gelbbleierz.

**Youngit:** Manganzinkbleisulfid.

**Zinckenit:** S. Bleiantimonlanz. — **Zorgit:** S. Selenbleikupfer. — **Zundererz:**  $Pb, Sb, S_{10}$ . Feinfaserige Varietäten des Jamesonit. Andreasberg, Clausthal (Harz).

β) **Bleiglanz im besonderen.** — In Afrika. Algier: Im Depart. bei Oued-Rehane, am Kontakt von Rhyolith und Gault; zu Zaccar-R'harhi bei Milianhe, im Neocom; zu Oued-Beni-Aza bei Blidah, in den Cenoman-Mergeln; bei Djebel-Ouarsenis; zu Bellona bei Tizi-Ouzon; auf den Kupfergruben von Tenès (Oued-Allah), in Geoden von Dolomit und Eisenspath. LACROIX (*Minér. de la France* 1897, II, 503). — In Constantine bei Philippeville, Djebel-Youssef (S. de Sétif); Cavallo (westlich von Djedjelli); Kandek-Chaon (südlich von Collo); zu Djebel-Taya bei Gnelma, Ras-el-Arons; Sonk-Abras, Kef-Kanouna, Djebel-Frina, Meslouba. LACROIX. Vgl. A. BUSAT (*Compt. rend.* 21, (1845) 879; *N. Jahrb. Miner.* 1848, 229). — In Oran bei Glar-Rouban (südlich von Lalla-Maghuia und Sidi-Aramon); El-Ary (nordöstlich von Nemours); zu Tazonat bei Saint-Cloud; bei Saïda und Kselna (nordwestlich von Frenda); bei Mazis (westlich von Lalla-Maghuia) und bei Djebel Filhaocnen (südöstlich von Nemours). LACROIX. — Tunis: Am Djebel-Reças, Djebel-Bon-Yuber, Djebel-Slata; bei Uhanghuet-Uef-Tont, Sidi-Youssef, H. LACROIX; am Djebel-Bu-Korein. J. JANKÓ (*Fölstani Közlöny* 20, 26; *N. Jahrb. Miner.* 1892, II, 24). — Am französischen Congo bei Mindonli. LACROIX. — Britisch Zentral-Afrika: In Zentral-Angoniland. (*Bull. Imp. Inst.* 3, (1905) 133; *N. Jahrb. Miner.* 1907, I, 237). — Deutsch-Südwestafrika: Bei Kalikontes am unteren Schwachaub; im Gebiet unter dem 20. Längengrade am rechten Ufer des Oranjeflusses, G. GÜRICH (*N. Jahrb. Miner.* 1890, II, 105); im Norden des Hererolandes, bei Otavi. J. KUNTZ (*Z. prakt. Geol.* 12, (1904) 199, 402; *N. Jahrb. Miner.* 1906, I, 233). — Nigeria: GUILLEMMAIN (*Z. prakt. Geol.* 18, (1910) 141). — Transvaal: Im Quellgebiet des Groot- und Aleris-Marico am nördlichen Steilabhang des westlichen Hoogevelds. G. A. F. MOLENGRAAFF (*Z. Kryst.* 22, (1894) 150; *N. Jahrb. Miner.* 1895, I, 274). Südlich Zeernst. A. L. HALL u. W. A. HUMPHREY (*Transvaal Mines Geol. Surv.* 1910).

In Amerika. Grönland: Im Süden bei Narsarsuk im Fjord von Tunngdliafik spärlich. G. FLINK (*Meddelelser om Grönland* 24, (1899) 9; *Z. Kryst.* 34, (1901) 641). — Kanada: In New-Brunswick, R. J. HIND (*Sonderber., Fredericton* 1865; *N. Jahrb. Miner.* 1866, 111); in Neu-Schottland, bei Cheticamp (Inverness County); Caledonia (Guysboro County); Smithfield (Hats County), E. GILPIN (*Trans. Nova Scot. Inst.* 10, 248; *N. Jahrb. Miner.* 1902, I, 362); in Zentral-Hastings-Land, Ontario. J. v. LEWIS (*Econ. Geol.* 1906, I, 682; *N. Jahrb. Miner.* 1908, I, 247). — Vereinigte Staaten: In Arizona im Silver- und Vulture-Distrikt, B. SILLIMAN (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 22, (1881) 198; *N. Jahrb. Miner.* 1883, I, 13), im Globe-Copper-Distrikt. FR. L. RANSOME (*U. St. Geol. Surv. Professional paper* 12, (1905); *N. Jahrb. Miner.* 1905, I, 442); DANA (*Miner.* 1892, 50). In Californien, in Mariposa, Calaveras, Nevada, sehr verbreitet, A. BLAKE (*Annotated Catalogue of the principal mineral species hitherto recognized in California and the adjoining states and territories, Sacramento* 1866, 31; *N. Jahrb. Miner.* 1867, 195); südlich von La Paz in Niederkalifornien. A. DE CASTILLO (*Z. B. H. Sal.* 14, (1866) II, 105; *N. Jahrb. Miner.* 1867, 112). In Colorado in dem Elk-Gebirge, F. V. HAYDEN (*Annual Rep. U. St. Geograph. Surv. of the Territories, embracing Colorado and Parts of adjacent Territories, for the year 1874, Washington* 1876; *N. Jahrb. Miner.* 1876, 964); bei Idaho Springs, J. OHLEY (*Chem. Ztg.* 22, (1898) 60; *N. Jahrb. Miner.* 1899, I, 405); bei Leadville. L. D. RICKETTS (*The ores of Leadville, Princeton* 1883; *N. Jahrb. Miner.* 1884, I, 199), DANA, In Connecticut, bei Middletown, DANA, bei Brockfield. G. LEONHARD (*Topograph. Miner. der Ver. Staat. von Nord-Amerika*; *N. Jahrb. Miner.* 1849, 803). In Idaho im Grubenort „Mineral“ (4 Meilen östlich von Seralle River). H. W. TURNER (*Econ. Geol.* 3, (1903) 493; *N. Jahrb. Miner.*

1909, II, 81). In *Illinois*, bei Cave in Rock. G. LEONHARD. Im oberen *Mississippital*. H. F. BAIN (*U. St. Geol. Surv. Bull.* 255, 75; *N. Jahrb. Miner.* 1906, II, 180). In *Iowa*, in der Nähe von Dubesque. A. G. LEONHARD (*Jowa Geol. Surv.* 6, (1896) 13; *N. Jahrb. Miner.* 1898, I, 74). In *Kentucky*, im Westen im oberen *Mississippital*. E. O. ULRICH u. W. ST. T. SMITH (*U. St. Geol. Surv. Professional Papers* 36; *N. Jahrb. Miner.* 1906, II, 180). In *Massachusetts*, bei Leverest und bei Sterling. G. LEONHARD (*N. Jahrb. Miner.* 1849, 812), bei Southampton und bei Newburyport. DANA. In *Michigan*, in der Gegend des Chocolate River, sowie im Lake Superior Kupfer-District. AL. WINCHELL (*Geol. Map of Michigan, Philadelphia* 1866; *N. Jahrb. Miner.* 1868, 99), DANA. In *Missouri*, in Washington, Sefterson, Madison, (analog in Illinois, Iowa und Wisconsin), G. LEONHARD (*N. Jahrb. Miner.* 1849, 811), DANA; St. Francois und Washington County. E. R. BUCKLEY (*Missouri Bureau of Geology a. Mines* 9, (1909), T. I u. II). In *Montana*, im Castle Mountain Mining-District, W. H. WEED u. L. V. PIRSSON (*U. St. Geol. Surv. Bull.* 139, (1896); *N. Jahrb. Miner.* 1899, I, 278), in den Little Belt Mountains. W. H. WEED (*20. Ann. rep. U. St. Geol. Surv.*; *N. Jahrb. Miner.* 1901, II, 366). In *Nevada*, im Eureka-Distrikt, bei Steamboat Springs, DANA; im Comstock-Gang. B. V. COTTA (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 26, (1867) 413; *N. Jahrb. Miner.* 1868, 353). In *Pennsylvania*, Perkiomen, G. LEONHARD (*N. Jahrb. Miner.* 1849, 812); Libanon Co., G. BRUSH (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] 35, (1863) 126; *N. Jahrb. Miner.* 1864, 244), in Phoenixville. WHEATLEY (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] 13, (1852) 116). In *Tennessee*, am Brown's Creek; zu Haysboro bei Nashville. DANA; J. M. SAFFORD (*Geology of Tennessee, Nashville* 1869; *N. Jahrb. Miner.* 1871, 3251). In *Utah*, bei Berigham am Salt Lake. H. A. MIERS (*Miner. Mag.* 12, (1899) 111; *Z. Kryst.* 31, (1899) 583; *N. Jahrb. Miner.* 1901, I, 282). E. REYERS (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 44, (1885) Nr. 8; *N. Jahrb. Miner.* 1886, I, 433). In *Vermont*, bei Thetford, DANA; bei Chittenden, G. LEONHARD (*N. Jahrb. Miner.* 1849, 803), bei Bridgewater. CH. T. JACKSON (*Instit.* 22, (1854) 375; *N. Jahrb. Miner.* 1855, 846). In *Wisconsin*, bei Mineral Point, Highland, Galena, W. H. HOBBS (*Bull. Univers. Wisconsin, Science ser.* 2, (1895); *Z. Kryst.* 25, (1895) 257; *N. Jahrb. Miner.* 1897, I, 32); analoges V. wie in Iowa, Illinois, Wisconsin, G. LEONHARD (*N. Jahrb. Miner.* 1849, 811); im Dolomit (Ordovician). U. S. GRANT (*Econ. Geol.* 1, (1906) 233; *N. Jahrb. Miner.* 1909, I, 79). — *Mexiko*: Im Tal von San José beim Rancho Guadeloupe, in der Sierra Madre beim Rancho el Tigre, bei Zacatecos, auf Grube San Antonio, auf Grube Lomo del Toro, unfern Zimapan, am Berge Calycanto nfrn Zacatecas, bei Asientos de Ibarra, bei Pechrna (Gegend von Zimapan), auf Guarderey-Grube bei Comanja, auf Grube Chalma bei San José del Oro, am Cerro de Proano bei Fresnillo, bei Charcas, Tobiman, Mazapil, Rancho las Anonas (in der Gegend von Huetamo), Agangeo, Los Angeles, Guadeloupe y Calva, Bolanos, am Cerro Chigui Huitillo (nweit Asientos de Ibarra), G. LEONHARD (*Handwörterb. topogr. Miner., Heidelberg* 1843, 102); bei Guanajato, NAVIA (*Naturaleza* 1877, IV, 42); DANA (*Miner.*, 3. App., 1892, 49); vgl. HINTZE (*Handb. Miner. Leipzig* 1904, I, 502); in Jalisco, LANDERO (*Miner.* 1893, 192) bei HINTZE; in der Sierra de Pachuca. E. ORDÓÑEZ (*Bull. soc. géol. de France* [3] 26, (1898) 244; *N. Jahrb. Miner.* 1900, I, 414). — In *Bolivia* verbreitet, u. a. auf Grube Pilar am östlichen Gehänge der Anden zwischen La Paz und Yungas, an der Nordseite des Illimani. D. FORBES (*Phil. Mag.* Nr. 193, 9; *N. Jahrb. Miner.* 1865, 481). — *Chile*: Am Berge Chañarcillo auf Silbergruben, A. STRENGE (*N. Jahrb. Miner.* 1878, 898); in Altar, auf den Gängen der goldhaltigen Eisenkiese von Talca de Barraza; auf den Gängen der Goldgruben von Rancagna und Talca; auf den Gruben von Rapel in Ovale; bei Ingahuas (Dep. Huasco) zwischen Coquimbo und Vallenar, DOMEYKO (*Miner.* 1860, 168; 1879, 324; *J. prakt. Chem.* 91, (1864) 17); „Galena blendosa“, nach DANA (*Miner.* 1868, 42); „Huascalith“, vgl. HINTZE (*a. a. O.*, 503); bei Palgnano, im Tal von Elqui. LEONHARD (*Topogr. Miner.* 1843, 103). — *Peru*: Bei Maravillos (Distrikt Vilque in der Provinz Puno), auf Grube Mefisto bei Morococha (in Tarma); bei Carahuacra (in Tarma); bei Chupsa (Distrikt Marcapomacocha); in Dos de Mayo (Distrikt Chonta); auf Grube Poderosa, in Hnancamina (50 km von Ovas, bläulichgraue dichte Varietät „Huascalith“); auf Grube Pnrisima, Distrikt Recnay in Huaraz (großblättrig als „carne de vaca“); in der Schwarzen Cordillere, gegenüber der Stadt Huaraz („Huascalith“, als Chumbe blanco oder Pavonado bezeichnet); auf Grube San Francisco (in Recuay); auf Grube Contadora (in Huaraz); auf Tambo de viso (in Huarochiri); im Distrikt Carampoma; auf Grube Santa Rosa (bei Parac); auf den Gruben von Parac (Distrikt San Mateo); auf den Muscielagosgruben im Chilete-Gebirge (Provinz Cajamarca); auf Grube Cnatro Amigos (Distrikt Macate in Huaylas); in Seccha (iu Pomabamba); auf Grube Carmen (Paracancha-Gebirge); auf den Gruben von Huanta-Huayllay (Provinz Huanta); auf Los Negros (bei Hnalgayoc in Chota); auf den Gruben von Quespiza (Provinz Castrovirenia, Dep. Huancavelica). MARTINET (*Miner. Pérou* 1878, 147, 202) bei HINTZE (*a. a. O.*, 506). — *Argentinien*: Am Cerro del Aguilar (Departement Humahuaca), am Cerro Chañi, im Valle Hermoso in Catamarca (Departement Tinogasta), bei El Lesucito (Provinz La Rioja), Urcuzun, Angulos (Famatina-gebirge), Las Tolas und Talcanco in San Juan (Departement Jachal), Castaño Viejo.

R. STAPPENBECK (*Z. prakt. Geol.* 18, (1910) 76). Mit Plumbocalcit,  $PbSO_4$ , und einem  $PbMoO_4$ -haltigen Erz in der Provinz S. Luis. W. BODENBENDER (*Z. prakt. Geol.* 9, (1901) 52).

In Australien. South Australia: Auf zahlreichen Gruben. A. L. SACK (*J. B. naturw. Vereins Halle* 1850, 57; *N. Jahrb. Miner.* 1852, 332). Verzeichnis bei H. S. L. BROWN (*Rec. Miner. S. Austr., Adelaide* 1890, 48); vgl. HINTZE (*a. a. O.*, 504). — New South Wales: Auf zahlreichen Gruben. REV. W. R. CLARKE (*Mines and Mineral Statistics of New South Wales, Sydney* 1875; *N. Jahrb. Miner.* 1877, 761). Verzeichnis bei LIVERSIDGE (*Miner. New South Wales* 1882, 34). Am Broken Hill das Haupterz. LIVERSIDGE (*J. Roy. Soc. New South Wales* 29, (1895) 316; *Z. Kryst.* 28, (1897) 220); vgl. HINTZE. — Victoria: Fast auf allen Gold führenden Quarzgängen. ULRICH u. SELWYER (*Miner. Vict.* 1866, 49); ULRICH (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 18, (1859) 221); R. B. SMYTH (*Geol. Surv. of Victoria, Melbourne u. London* 1875; *N. Jahrb. Miner.* 1876, 957); vgl. HINTZE. — Tasmania: Besonders verbreitet in den Zinuerz führenden Graniten des Ben Lomond und den silurischen Schiefen der Zechan-Distrikte; auf der Grube Owen Meredith mit baumförmigem Silber; auf der Grube Godkin Extender (am Whyte River) und in großen Massen im Rosebery-Distrikt und in der Nachbarschaft des Mount Reid als „Huascolith“; auf der Grube Hercules am Mount Reid mit etwa 35% Zn, 20% Pb, sowie etwas Ag und Au. PETTERD (*Miner. Tasmania* 1890, 37, 51) bei HINTZE (*a. a. O.*, 505). — New Zealand: HECTOR (*Handb. New Zeal.* 1883, 57) bei HINTZE. — Neu-Caledonien: Im nördlichen Teil der Insel. LACROIX (*Minér. France* 1897, II, 497) bei HINTZE.

In Asien. Altai: VON KOKSCHAROFF (*Mater. zur Miner. Russlands, St. Petersburg*, 1854 bis 1857, II, 289); B. v. COTTA (*De Altai, Leipzig* 1871). Am Salair-Berg (im Kolywan-Woskresensk-Distrikt), zu Riddersk (in Hornstein), LEONHARD (*Topogr. Miner.* 1833, 101); auf Grube „Tschudak“, P. PHILIPENKO (*Nachr. (Iswjestja) der Tomsker Univers.* 1906; *N. Jahrb. Miner.* 1909, II, 368); auf Grube Smejuogorsk (Schlangenberg). R. SPRING (*Z. prakt. Geol.* 13, (1905) 135; *N. Jahrb. Miner.* 1907, I, 255); VON KOKSCHAROFF; B. v. COTTA. — China: In den meisten Provinzen. DUCLOS (*Réunions soc. l'ind. minérale* 1898, Jan; *Z. prakt. Geol.* 6, (1898) 167). Im Bergland von Schantung (Kiautschou) in geringen Mengen. F. v. RICHTHOFEN (*Z. prakt. Geol.* 6, (1898) 73; *N. Jahrb. Miner.* 1899, II, 394). — Korea: Bei O-mang-dang in der Nähe von Tely-ang-jin (Provinz Han Gyeng); bei Ambyen, Hoi-yang, Koangtjyon, Pyryeng, Tjin-san, Ma-san-po. K. NISHIWADA (*Z. prakt. Geol.* 6, (1898) 169). — Japan: Kristalle von Kuratani in Sado und Innai in Ugo. KOTORA JIMBO (*J. Coll. Sci. Tokyo* 11, (1899) 213; *Z. Kryst.* 34, (1901) 216). — Persien: In der Nähe von Teheran, bei den Ruinen von Rei (Rhages der Bibel), im Albus (Elburz-Gebirge, nordwestlich von Gusche (zwischen Teheran und Schahrud), im Biâr-Gebirge südlich von Meimei, im Kuhrad-Gebirge zwischen Isfahan und Kaschan. TIETZE (*Jahrb. geol. Reichsanst.* 29, (1879) 640); A. H. SCHINDLER (*Jahrb. geol. Reichsanst.* 31, (1881) 170, 187) bei HINTZE (*a. a. O.*, 504). — Auf den Philippinen: auf der Insel Cebu. (*Eng. Min. J.*, Juni 1895; *Z. prakt. Geol.* 6, (1898) 394). — Sibirien: In Ost-Sibirien, im Gebiet von Nertschinsk in Transbaikalien, auf den Gruben Algatschinsk, Preobraschensk, Trech-Swiatitelskoi, Ekaterininsk, Nowo-Schilkinsk, Wosdwichensk, Iwanowsk, Kilgiusk, Michailowsk, Kadainsk und Petscheknewsk. VON KOKSCHAROFF; VON FISCHKE (*N. Jahrb. Miner.* 1876, 843). In West-Sibirien, im Gebiet von Semipalatinsk, bei Karkaralinsk im Gebiete von Keutsechenu und im Revier der Roždestwenskij-Grube (alias Kusii-Adyr); auf der Grube Diana bei Kysylj-Espe. SEREMÉJEFF (*Russ. miner. Ges.* 24, (1888) 450; 27, (1890) 422; *Z. Kryst.* 15, (1889) 554; 22, (1894) 73) bei HINTZE. — Tonkin: Auf mehreren Orten. LACROIX (*Minér. France* 1897, II, 497).

In Europa. Belgien: Bei Welkenraedt unweit Aachen; bei Nil-St.-Vincent in Brabant (Te-haltig). G. CÉSARO (*Ann. soc. géol. Belg.* 19, (1892) Bull. 76; *N. Jahrb. Miner.* 1896, I, 211); ebenda (Bi- und Te-haltig). A. JORISSEN (*Ann. soc. géol. Belg.* 15, (1888) Bull. 41; *N. Jahrb. Miner.* 1894, II, 398).

Bulgarien: Am Berge Izremec bei Lakatnik. L. WAAGEN (*Z. prakt. Geol.* 18, (1910) 131).

Deutsches Reich: Baden: Bei Neuwier, unweit Steinbach (südlich von Baden-Baden), LEONHARD (*Miner. Bad.* 1876, 50); bei Bruchsal; im Kinzigtal, bei Schnellingen, bei Hansach, auf der Grube St. Bernhard; bei Emmendingen im Sexaner Tal, bei Suggenthal unweit Waldkirch; bei Zähringen; Schauinsland oder Erzkasten, südlich von Freiburg, J. LANG (*Mith. bad. geol. Landesanst.* 4, (1903) 485; *N. Jahrb. Miner.* 1905, II, 78); im Münstertal, bei Stanfen, DAUB (*N. Jahrb. Miner.* 1850, 1); auf den Gruben Teufelsgrund und Schindler (mit ansehnlichem Ag-Gehalt). LEONHARD; im Schapbach-tal, auf dem Friedrich Christian, F. v. SCHÜTZ (*N. Jahrb. Miner.* 1852, 300), SAND-

BERGER (*Erzgänge, Wiesbaden 1882*, 94); im Frohnbachtale, bei Wolfach, auf dem Wenzel-Gänge, F. SANDBERGER (*a. a. O.*, 303, 395; *N. Jahrb. Miner.* 1869, 312); bei Wittichen, Tr. PETERSEN (*Pogg.* 134, 64; *N. Jahrb. Miner.* 1868, 749), F. SANDBERGER (*N. Jahrb. Miner.* 1868, 385); bei Wiesloch, untergeordnet auf den Zinkerzlagstätten des oberen Muschelkalks (Sb-haltig), AD. SCHMIDT (*Verh. nat.-med. Ver. Heidelberg* [2] 2, (1881) Heft 5; *Z. Kryst.* 7, (1883) 407); in der Dentalien- oder Bleiglantz-Bank des unteren Muschelkalks auf weite Erstreckung, bei Berau, Tiefenhof bei Seewangen, bei Hürtlingen, SCHILL (*Beschr. Umgeb. Waldshut 1866*), LEONHARD; bei Todtnau, Schönau, St. Blasien, Salzburg. Siehe W. BRUHNS (*Die nutzbaren Mineralien und Gebirgsarten im deutschen Reiche, Berlin 1906*, 501) und HINTZE (*Handb. Miner., Leipzig 1904*, I, 468). — Bayern: Im Fichtelgebirge. F. SANDBERGER (*N. Jahrb. Miner.* 1878, 46); GÜMBEL (*Geogn. Beschreib. Bay.* 1879, III, 301, 302, 303, 346, 348, 389, 401, 511, 512, 513, 546, 547, 563, 565); GIEBE (*Miner. Fichtelgeb.* 1895, 10); HINTZE (*a. a. O.*, 470). Im Oberpfälzer Walde. BRUHNS (*a. a. O.*, 50). Im Bayerischen Walde. J. THIEL (*Dissert., Erlangen 1891*; *N. Jahrb. Miner.* 1892, II, 70); GÜMBEL (*a. a. O.*, 1868, II, 253, 553, 557); G. VOM RATH (*Corr.-Bl. Naturhist. Ver. Rheinl.* 1879, 109); HINTZE (*a. a. O.*, 469); BRUHNS (*a. a. O.*, 503). Im Bogenberg bei Bogen, besonders bei Dörfling, sowie am Wienhof (auch Weinhof) gegenüber Vilshofen. GÜMBEL (*a. a. O.*, II, 413, 514, 515, 579); HINTZE. Im Keupersandstein, auch als Vererzung von Koniferenholz bei Wöllau, Döllnitz, am Eichelberg bei Pressath, bei Freihung. GÜMBEL (*a. a. O.*, II, 448, 683; IV, 59, 60); HINTZE; BRUHNS (*a. a. O.*, 462, 503). In Oberfranken. GÜMBEL (*a. a. O.*, IV, 67, 68, 134); HINTZE. In Unterfranken. SANDBERGER (*Miner. Unterfrank.* 1892, 4); HINTZE. In Oberbayern. B. COTTA (*Berg-u. Hüttenm. Ztg.* 15, 211; *N. Jahrb. Miner.* 1856, 568); BRUHNS (*a. a. O.*, 504, 505). — Elsaß-Lothringen: Bei Markkirch untergeordnet, bei Zillhart, BRUHNS (*a. a. O.*, 500), LACROIX (*Miner. France 1897*, II, 502); im oberen Weilertal bei Urbeis und Laach (Laloye), Orschweiler und Katzental bei Lembach, ferner bei Thaun. LACROIX (*a. a. O.*, 490); BRUHNS; HINTZE (*a. a. O.*, 467). In Lothringen im Kreuzwald bei Bleyberg, St. Avold und Hogarten. LACROIX (*a. a. O.*, 490, 506); HINTZE. — Harz: Am Oberharz, besonders auf den Gängen von Claustal-Zellerfeld; schöne Kristalle besonders auf den Gruben des Bergstädter Zuges; auf Grube Bergwerks-Wohlfahrt bei Zellerfeld meist derb und eingesprengt. C. GREIFENHAGEN (*Ber. 3. Gen.-Versammlung Ver. Maja, 1834*, 12; *N. Jahrb. Miner.* 1855, 48). Bei Grund, auf dem Magerberg Stollen und der Grube Prinz-Regent; bei Goslar, am Rammelsberge, FR. ULRICH (*Z. ges. Naturw.* 16, (1860); *N. Jahrb. Miner.* 1861, 585); am Steinberg; am Heimberg bei Wolfshagen; östlich von Altenau, auf dem Schultaler Zug; auf den Silbergängen von St. Andreasberg auf allen Gruben, Hauptgangart Kalkspat, H. CREDNER (*Z. d. Geol. Ges.* 17, (1865) 163; *N. Miner. Jahrb.* 1866, 99); auf der Ostseite der Oder, auf den Odertaler Gängen; im Hölzerner Stieg und Steinfelder Gangzug bei Braunlage; auf Grube Clarastein (früher Friedrich) zwischen Sorge und Benueckenstein; auf dem großen Gangzuge von Harzerode; im Süden der Selke und Schmalen Wipper auf dem etwa 15 km langen Neudorf-Stralberger Gangzuge; nach Stolberg zu auf der eisernen und weißen Zeche; bei Treseburg; auf dem Hauptschachte bei Tilkerode; im Kupferschiefer-Flötz, an vielen Stellen am Süd- und Südost-Harz; im Mansfeldischen Kupferschiefer. FRIESELBEN (*Geogn. Arb.* 1815, III, 136) bei HINTZE (*a. a. O.*, 474 bis 476). Vgl. SCHULZE (*Lithia Hercyniac, Verzeichnis der Minerale des Harzes und seines Vorlandes, Leipzig 1895*, 12; mit Angaben der älteren Literatur). — Hessen: Bei Auerbach; bei Hohenstein (bei Reichenbach); am Katzcusein (zwischen Reichenbach und Raidelbach); bei Gronau; im Kirschhäuser Tal bei Heppenheim; zwischen Reinheim und Oberramstadt; bei Niederwiesen (mit Quecksilbererzen als Imprägnation von Versteinerungen); auf der Kaisergrube bei Niedermörlen; bei Ziegenberg und Münster bei Butzbach; bei Griedel. GREIM (*Die Mineralien des Grossherzogtums Hessen, Giessen 1894*, 6). — Hessen-Nassau: In der Gegend von Frankenberg als Vererzungsmittel. BLUM (*Pseud.*, 1. Nachtr. 1847, 203); bei Riechelsdorf, LEONHARD (*Topogr. Miner.* 1843, 98); Dillenburg, LEONHARD; Herborn, LUDWIG (*Notizbl. Ver. Erdkunde; N. Jahrb. Miner.* 1861, 701); Nieder-Rosbach, LEONHARD; Weilmünster und Runkel, F. SANDBERGER (*Sitzungsber. Bayr. Akad.* 25, (1893) 115; *Z. prakt. Geol.* 3, (1893) 225; *N. Jahrb. Miner.* 1897, I, 481); zu Weyer, auf Grube Goldkante bei Weilburg und Grube Mehlbach, SANDBERGER (*Z. Kryst.* 29, (1898) 406); in den Schiefen von Weissenbach als Vererzungsmittel, SANDBERGER bei BLUM (*Pseud.*, 2. Nachtr. 1852, 128); bei Holzappel, Ems. LEONHARD; HINTZE (*a. a. O.*, 470). — Rheinprovinz: Bei Oberstein am Klingenberg, LEONHARD; im Kreise Altenkirchen (Reg.-Bez. Koblenz) bei Horhausen und bei Oberlahr, GROTH (*Mineral-Sammlung Strassburg 1878*, 47); auf der Grube von Kantebach (zwischen Bernkastel und Trarbach) in Pseudomorphoseu von Bleiglantz nach Pyromorphit, NÖGGERATH (*N. Jahrb. Miner.* 1846, 163), GERGENS (*N. Jahrb. Miner.* 1856, 135), BLUM (*Pseud.*, 1. Nachtr. 1847, 93; 3. Nachtr. 1863, 172); bei Bleialf; auf Grube Ludwig bei Honnef; bei Munch, im Sieg-Kreise (Reg.-Bez. Cöln); bei Hennef an der Sieg; bei Rendsberg; zu Mittel-Acher bei Waldbroel; südlich von Commern in der

Eifel („Knottenerze“); bei Meehernich, F. IMLE (*Der Bleibergbau von Mechernich in der Voreifel, Jena 1909*); bei Rescheid (Reg.-Bezirk Aachen); auf der Konzession Diepenlinchen bei Stolberg (Reg.-Bez. Aachen). — Im Siegerland: Auf Grube Victoria bei Littfeld; bei Müsen, Wiensdorf, Wilden, Neunkirchen, Altensulzbach, Giebelwald, HÄRGE (*Miner. Sieg. 1887, 33*); bei Ibbenbüren, MÜGGE (*N. Jahrb. Miner. 1889, I, 248*); im Porta-Gebirge am Wittekinds-Berge als Vererzungsmittel. DEMKER (*N. Jahrb. Miner. 1838, 424*). — Sachsen: Bei Freiberg (auf Gängen der edlen Bleiformation (0.38 % bis 1.09 % Ag) bei Himmelsfürst, Beschert Glück u. a.; der „kiesigen Bleiformation“ (0.12 % bis 0.38 % Ag) bei Himmelsfürst, Junge Hohe Birke; der „barytischen Bleiformation“ (0.01 % bis 0.08 % Ag) bei Churprinz, Alte Hoffnung zu Schönborn u. a.; der „edlen Quarzformation“ auf Neue Hoffnung zu Bräunsdorf nur untergeordnet); bei Zschopau, BLUM (*Pseud. 1843, 139*); in Freiwalde bei Ehrenfriedersdorf; zu Annaberg; bei Jöhstadt; bei Johannegeorgenstadt; bei Schneeberg; bei Pfannenstiel; bei Schwarzenberg; bei Zinnwald, in der Gegend von Penig, bei Zinnberg, Wolkenburg, Hermsdorf und Niedervinkel; im Carbon im Potschapper und im Zwickauer Becken; im Kalksteine von Maxen; im Dolomit von Braunsdorf bei Tharandt; im Kalkstein von Hermsdorf, von Scheibenberg u. a. Vgl. A. FRENZEL (*Miner. Lexikon f. d. Kgr. Sachsen, Leipzig 1874, 118*). — Schlesien: In Niederschlesien. A. FLECK (*Glückauf 46, (1910) 959*). In Ludwigsdorf bei Görlitz; zu Kolbnitz bei Jauer; zu Leipe bei Jauer; bei Strigau (Streitberge und Fuchsberge); zu Altenberg bei Schönau; zu Breitenhain (bei Schweidnitz); bei Ober-Weistritz; zu Ludwigsdorf (bei Schweidnitz); am Pferdegürndel; zu Dittmannsdorf (bei Schweidnitz); zu Querhach bei Löwenberg; zu Marklissa bei Lauban (Zangenberg); zu Schreiberhau bei Hirschberg (Schwarzenberg); auf Grube Friedrich Wilhelm (bei Hirschberg); (Quecksieffen); zu Arnsberg (bei Schmiedeberg); zu Grunau, Krummhübel (bei Hirschberg); zu Röhrsdorf (bei Hirschberg); zu Rothenzehau bei Landeshut; bei Kupferberg-Rudelstadt (in der „Kuperformation“ im Anton-Stollen; in der „Bleiformation“ auf Grube Dorothea), WÄSSKY (*Z. d. Geol. Ges. 5, (1853) 406, 411*); auf „Neuer Adler-Schacht“, Silberfurstengang; südlich von Kupferberg; bei Gottesberg (Egmont-Sehacht, Gottlob-Gang, Mohren-, Hütten- und Plantzenberg); zu Kohlau bei Gottesberg; zu Gaublau bei Gottesberg; zu Bärsdorf bei Waldenburg; zu Hausdorf bei Neurode (Leerberg); zu Neurode, im Kohlensandstein, sowie auf fossilem Holz und als Anfnng auf Steinkohle; bei Silberberg, F. RÖMER (*Schles. Ges. vaterl. Cultur 43, (1865) 39*), FÖRSTER (*Berg- u. hüttenm. Ztg. 24, (1865) 107*); zu Straußeneu und Grenzendorf, bei Glatz; zu Leuthen und Wilhelmthal bei Landeck; zu Martinsberg bei Habelschwerdt; zu Reichenstein (feinfaserig stängelig). HARE (*Z. Kryst. 4, (1880) 298*) bei HINTZE (*a. a. O., 479*). In Oberschlesien bei Beuthen, Seharley, Bohseck, Mieschowitz, Groß-Dombrowka, auf Grube Karl Gustav u. a., teils auf der Zinkerzlagerrstätte im Galmei und auf Schalenblende aufsitzend, teils in Körnern und ausgebildeten Kristallen im festen Dolomit des Muschelkalks, teils den zersetzten Dolomit in Trümmern durchziehend; bei Tarnowitz, meist Bänke an der Grenze des Dolomits und Sohlenkalksteins im Muschelkalk; im Trockenberger und Bohrowniker Revier der Friedrichsgrube; in einem Versuchsschacht bei Stolarzowitz; bei Strzelnioiw und Krappitz an der Oder; bei Laband und Georgenberg bei Gleiwitz; zu Kochanowitz bei Lublinitz; zu Zielona bei Lublinitz; bei Rybnik; bei Königshütte (kleine Kristalle als Ueberzüge auf Steinkohle); auf Königgrube (z. T. 6 mm große Oktaeder auf Kristallen von Markasit); zu Ober-Lagiewnik bei Beuthen; Ober-Lazisk, bei Nikolai (his 10 kg schwere Stücke); Nikolai (Oktaeder mit Markasit überzogen). H. TRAUBE (*Die Minerale Schlesiens, Breslau 1888, 91*; mit Quellen-Angaben). — Westfalen: Bei Laasphe (Reg.-Bez. Arnsberg), auf den Gruben Gonderhaeh und Morgenstern bei Hasselbach. ROEMER (*N. Jahrb. Miner. 1875, 339*); SADEBECK (*Z. d. Geol. Ges. 26, (1874) 214, 626, 627, 628, 642, 649, 654, 656*). Im Bastenberger Gangzug bei Ramsbeck. A. EICKHOFF (*Z. prakt. Geol. 18, (1910) 284*). — Württemberg: In der Reinerzau auf den Erzgängen im Granit; in der Pechkohle des Stuhensandsteins am Spiegelberg; im Stuhensandstein von Tübingen; in den unteren Keuper-Gipsmergeln bei Heilbronn und Untertürkheim. WERNER (*Württ. naturw. Jahrb. 1869, 132*). Fundorte für die „Bleiglanz-Bank in jenen Mergeln, bei Eutringen und Herrenberg am Goldersbach, bei Großottwar (südlich vom Kochensberg), am Spitzberg bei Tübingen, am Wunnenstein gegen Wingershausen, bei Heilbronn am Stiftsberg und am Trappensee, bei Rothweil am Stallberge, LENZE (*Oberhess. Geol. Ver. 1892, 21*); bei Welzheim, in Keupersandstein eingeprengt; bei Wartherg bei Heilbronn, in schieferigem Mergel; bei Vaihingen, in Muschelkalk; bei Gundelsheim, eingeprengt in Kalkstein; bei Horgen, im Dolomit des Wellenkalkes; bei Asperg, im Mergel des Keupergipses; bei Naubheim, im Liassandstein; bei Stuttgart, im Liaskalk; bei Degerloeh, im Liasmergel. LEONHARD (*Topogr. Miner., 99*) bei HINTZE (*a. a. O., 469*). Vgl. a. FRAAS (*Die nutzbaren Minerale Württembergs, Stuttgart 1860, 101, 102*).

England: Im nördlichen England, in den Distrikten der Flüsse Tyne, Wear und Tees, hauptsächlich bei Derwent, O.- und W.-Allendale in Northumberland, Weardale und und Tessedale in Durham und Alston Moor in Cumberland, in Yorkshire, bei Craven, bei



Grossington, zu Allenheads und Nenthead. MORRIS (*Geol. Mag.* 6, (1869) 317; *N. Jahrb. Miner.* 1870, 116). In Westmoreland (bei Dufton); in Derbyshire (bei Eyam), COSTE u. PERDONNET (*Ann. Min.* 1830, 1, 3; *N. Jahrb. Miner.* 1833, 97); in Leicestershire (am Ticknall Hill); in Wales (in Merionethshire, bei Cumheisian, in Cardiganshire, Goginan Mine); in Montgomeryshire. SMITH (*Memoire Geol. Surv. Great Brit.* II, 655; *N. Jahrb. Miner.* 1852, 242). — Im südlichen England, in Somersetshire (Durdham Dower bei Bristol); in Cornwall und Devonshire, im sogen. Killas, COSTE u. PERDONNET; Ludgvan, Phillack, Sithney, Breage, Gwennap, Kea und Kenwyn, St. Allen bei Falmouth, in Newlyn, Cubert, Endellion, St. Teath, St. Ive, Menseniot, Calstock und an vielen anderen Orten. GREY u. LETTSOM (*Miner. Brit.* 1838, 414, 418); COLLINS (*Miner.* 1826, 49); HINTZE (*a. a. O.* 500, 501).

Frankreich: In der *Normandie* in den Départements Manche (zu Pierreville), Ille-et-Vilaine (Grube Pontpéan en Bruz, Grube La Touche bei Vieuxvy, auf Gängen in silurischen Schiefern), Côtes-du-Nord (östlich von Huelgout bei Carnoet und Plusquellet, auf den alten Gruben Châtelandren), Finistère (Gruben Poullaonen und Huelgout zu Poul-laonen, immer von Blende begleitet; zu Huelgoat), Morbihan (auf den Quarzgängen von Saint-Mandez bei Baud, auch bei Sarzeau und Plumébian, Nester auf den Zinnerz führenden Gängen von Villeder), Loire-Inférieure (Le Crossac und Le Poulignen). — *Poitou* in den Départements Vendée (bei l'Essart-en-Saint-Hilaire de Talmont), Deux-Sèvres (Melle, Cours bei Champdeniers, bei Coulonges zwischen Mayné nnd Gatebourse, bei Saint-Maixent). — *Maine* im Département Sarth (Le Mans). — *Anjou* im Département Maine-et-Loire (Montjeau, Augers). — *Bretagne* im Département Mayenne (Chaffeny). — *Pyrenäen*: Basses-Pyrénées (Anglas oberhalb Gourette bei Eaux-Bonnes, Ar, bei Bartèque, im Vallée de la Nive und Bidassoa), Hautes-Pyrénées (bei Saint-Pé, Héas, Gédre, Gavarnie, Géla in Araynouet, Gruben von Pierrefitte (oder Courtes) neben vorherrschender Blende, Pic du Midi de Bigorre); in den Départements Haute Garonne (Pal de Raz mit Blende, Bagnères-de-Luchou, neben vorherrschender Blende bei Coume-de-Ger, Ues, Melles und Argut), Ariège (auf zahlreichen Quarzgängen im Tal des Salut und seiner Zuflüsse), im Vallée du Garbet bei Aulus, auf den Kalkspatgängen von Lunquille (Castelminier) und Ponech-de-Guaif, bei Bentaillon (Sentein), Cadarcet (Moncoustant), bei Carbonère im Vallée d'Ustou, im Hämattitlager von Rancié bei Vicdessos, im Cipolin von Mercuns nnd Arignac), Pyrénées-Orientales (bei Samanère). — *Corbières und Montagne Noire*: in den Départements Aude (bei Padern, Montgaillard, Castacel, Lascombes, Escouloubre, Massac-Cédeillan, Duilhac, Embres, Davéjean, Les Costeils (bei Maisons), la Corbes, le Cardon, Saint-Pancrasse, Villeneuve-les-Chanoines, Cabrespine, auf Kalkspat-Eisenspatgängen auf den Gruben von Cannette bei Carcassonne im Vallée de l'Orbiel); Hérault (bei Rougas, Riols, Villeveysac, Lamalon, Colombière, Le Prudal, Cazillac); Tarn (bei Lacabarède, auf der Grube von Peyrebrune (oder Dadon) bei Réalmont); Aveyron (auf vielen Quarzgängen, so bei Villefranche, bei Asprières und Peyrusse, am Minier de Tarn und bei Creissels, reich an Kupfererzen), FOURNET (*Ann. Soc. d'Agriculture de Lyon; N. Jahrb. Miner.* 1845, 338); Gard (auf den Quarzgängen von Rouveguère zu Mercoiril bei Alais „die schönsten französischen Kristalle“, auf Zinkspatgängen in der Umgegend von Saint-Félix de Pallières, Saint-Laurent-le-Minier, Les Malnies, Fons, Avinière nnd besonders Corte-Duifort, bei Carnoulès (Saint-Sébastien d'Aigrefeuille), LAN (*Ann. Min.* [5] 9, 333; *N. Jahrb. Miner.* 1856, 352), d'Aoust (*Bull. géol.* 6, I, 801; *N. Jahrb. Miner.* 1847, 3581); Lozère (Gegend von Meyrucs und Gatuzières bei Aigonal), ferner auf einer Strecke von Cassagnas bei Collet de Dèze und Portes (im Dép. Gard), besonders auf dem Gange von Bluech-en-Saint-Privat de Vallongne, weiter von Florac bis Chamborigaud und Peyremale (im Gard) über Cocurès, Bédouès, Pont de Mont-vert, Vialas und endlich zwischen Mende und Villefort, Rivot (*Ann. Min.* [6] 4, (1863) 309, 374; *N. Jahrb. Miner.* 1864, 731); Ardèche (Désert en Mayres und Mandonne en Janjac, Brossain, Lavand en Vinzieux, Souiller en Savas, Balais en Talencieux, Gravières, Echalette, Tnines, Sainte-Marguerite, Lafigère, Nouières, Crenx de Layre, le Ponzat, Rompon bei den Bädern von Celles, Notre-Dame de Laval, Lurgentière, Rouverge, im Granitmassiv La Combe de Roussin, auf Zinkspatgängen bei Saint-Cierge); Haute-Loire (Umgegend von Brionde, Brassac und Langeac); Cantal (Casuret bei Saint-Suntia Cantalès); Corrèze (Ussel, Chabrignac u. a.); Haute-Vienne (besonders zwischen Glanges und Vieq); Charente (bei Confolens); Lot (Combe-cave bei Figeac); Creuze (Mornat bei Ahun, auch bei Bellegarde, Babouneix, Bosmoreau); Puy-de-Dôme (hauptsächlich in der Umgegend von Pontgibaud, LODIN (*Ann. Min.* [9] 1, (1892) 389; *N. Jahrb. Miner.* 1895, II, 239), F. GONNARD (*Minér. du Département du Puy-de-Dôme* 1876, 130, ferner *Bull. soc. chim.* [3] 7, (1874) 242; 15, (1892) 520); Loire (auf den Quarzgängen von Saint-Julien-Molin-Molette, auf zahlreichen Gängen meist mit Blende und Kupferkies bei Roanne, auf dem Gange von Pont-la-Terrasse bei Doizieux, bei La Pacandière, in den Eisenspatnieren von Le Treuil bei Saint-Étienne, auch als Sublimationsprodukt zu Ricamarie mit Wismutglanz), Rhône (bei Beaujolais u. a.); Saône-et-Loire (Saint-Prix-snr-Beuvray, Bois Clair bei Cluny), Allier (Prugnex bei Nizerolles, bei Marçillat und den Mühlen von Couteliers en Cnsset); Cher (Beanmerle bei Château-Meillant, Urcières); Nièvre (in Arleuf u. a., Decize à la Machine, in den Triasarkosen des Morvan und

Mâconnais, bei Gênelard); Côte-d'Or (nicht selten Arkosen, im Unterlias von Auxois (Beauregard), bei Locours-d'Ascenay Fossilien in Bleiglanz umgewandelt). — *Vogesen*: In den Départements des Vosges (bei Croix-aux-Mines), Haute-Saône (Plancher-les-Mines, auch bei Ternay, Fresse, Saint-Bresson, Fancogne, ferner in den Eisenspatknohlen des Kohlenterrains von Rouchamp und Champagny), Belfort (auf den Quarzgängen von Giromagny und Auxelles-Haut, auf den Halden von Solgat (Giromagny) reich an freiem Schwefel). — *Alpen (Montblanc-Gebiet)*. In den Départements Haute-Savoie (Gruben von Rossy, zu Pormenaz bei Servoz, auf dem Quarz gange von Vaudagne südwestlich von Servoz, bei Sainte-Marie-aux-Fouilly, im Massiv des Brévent); Savoie (früher besonders auf der Grube von Pescy in der Tarentaise, auf der Grube von Maicot bei Aiene, auf der Grube von Largentière in den Quarziten der Gorge du Fournel, auf der Grube von Sarrazin unterhalb Modane; andere Gruben bei Saint-Sean-de-Maurienne); Isère (As-haltig, zu Pontsaut oberhalb Oz und Vanjau, zu Molard bei Allemont, auf der Grube Des Chalanches, auf den Gängen von La Gardette und Oulles, bei Fresney d'Oisans, bei La Fare zwischen Buisson und Allemont, bei Huez, Peystagnard, zu Pey und Grand-Tarmet in Lavaldens, bei La Combe de l'Ours, bei La Combe du Lac und im Ravin d'Entraignes, bei Lafrey, in der Umgegend von Vienne, im Eisenspath von Saint-Pierre d'Allevard); Hautes-Alpes (Gruben von Grand Clos bei La Grave, im Hochothal der Duranee, im Valgodemar südlich von La Chapelle, auf dem Quarzgang von Pendillon, bei Rip-du-Sap und Le Clot, bei Champoléon); Basses-Alpes (bei Naux en Saint-Geniez nordöstlich von Sisteron, Neyrac en Piegu, Barles, Curbans, Malne bei Mourjean); Drôme (bei le Rouet en Condorcet, Merylan, La Jalaye zwischen Le Buis und Propiac, bei Châtillon); Var (Vaneroy bei La Garde-Freinet, Fancon l'Argentière bei Cogolin, Bormette bei Hyères, Rieille en Collobrières, Mayons de Luc, Notre-Dame u. a.). LACROIX (*Minér. France 1897*, II, 475).

**Griechenland**: Laurion, vorzugsweise Kontakt-Lager, RUSSEGER (*N. Jahrb. Miner.* 1840, 196), G. VOM RATH (*Ber. Niederrh. Ges.* 1887, 102); auf den Cycladen-Inseln Serpho, Anaphi, LEONHARD (*Topogr. Miner.* 1843, 101), Sérifos (nordöstlich bei Kallisti). K. VÄLLINDA (*Der geolog. Bau und die Erzlagerstätten von Sérifos* [griechisch], Athen 1906; *N. Jahrb. Miner.* 1908, II, 76).

**Irland**: Bei Shallee in Tipperary; in Faithley (Waterford); bei Glen Malne in Wicklow; im Distrikt Kilmacoo („bluestone“), ТИШБОРНЕ (*Proc. Dublin Soc.* 4, (1883) 300), DANA (*Miner.* 1892, 51); im East Ovoca Distrikt. S. HAUGHTON (*J. geol. Soc. Ireland* 5, (1838); *N. Jahrb. Miner.* 1880, 253).

**Italien**: *Piemont*: In der Ciarvetta an der Testa Ciarva im Alatal, im Granit (neben Zinkblende und Kupferkies), J. STRÜVER (*N. Jahrb. Miner.* 1871, 342); im Val del Lansetto (Valli del Gesso). L. COLOMBO (*Bull. Soc. geol. Ital.* 23, (1904) 393; *N. Jahrb. Miner.* 1906, I, 232). An vielen Orten der Provinzen Novara, Torino und Cuneo. — *Liguria*: in der Provinz Portomaurizio (bei Terzorio und Pompeiana), Genova (bei Murialdo, Borinida, Rialto, Quiliano und Savona, Spezia an den Monti Parodi), Massa e Carrara (bei Fivizzano, Vagli Sotto). D'ANIARDI (*Atti soc. Tosc. Sc. Nat.* 21, (1905); *N. Jahrb. Miner.* 1902, I, 214). — *Lombardei*: an vielen Orten; in den Provinzen Como, C. TACCONI (*Atti dei Linc.* [5] 14, (1905) 881; *N. Jahrb. Miner.* 1907, I, 39), Bergamo, Brescia und Sondrio (u. a. bei Ponte in Valtellina auf der Grube Santa Margherita). In der Gaeta-Grube am Comersee mit Anglesit, Cernussit, Wulfenit. E. REPOSSI (*Atti Soc. Milano* 43, (1904) 422; *Z. Kryst.* 42, (1907) 72). — *Venetien*: in den Provinzen Udine, Belluno (z. B. bei Auronzo auf der Grube Argentiera am Monte Rusiana im dolomitischen Triaskalk) und Vicenza. — *Toskana*: in den Provinzen Lucca (auf der Grube Bottino im Tal von Versiglia am Monte di Serravezza im Talkschiefer, Th. HAUF (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 15, (1856) 64; *N. Jahrb. Miner.* 1856, 460), J. STRÜVER (*Note mineralogiche, Torino* 1871, 8; *N. Jahrb. Miner.* 1871, 751); bei Pietra Santa im Val di Castello auf der „Miniera di Piombo“ usw.), Pisa (z. B. alte Grube bei Campiglia Marittima), A. BERGHEAT (*N. Jahrb. Miner.* 1901, I, 141), Firenze, Siena, Grosseto (bei Massa Marittima, auf einem Gange von zelligem Quarz, Kalkspat und Brauneisenerz), bei Montieri, bei Batignano, bei Grosseto, Fosso de acqua nera. B. LORRI (*Boll. Covrit. geol. d'Italia* 1877, 53; *N. Jahrb. Miner.* 1877, 861). — Auf den Inseln *Elba* (bei Rio) und *Giglio*. — *Latium*: in den Provinzen Roma, Calabria Citeriore (Campana) und Calabria ulteriore. — Auf *Sizilien*: in der Provinz Messina an verschiedenen Orten. A. POILLETTE (*Ann. Min.*; *N. Jahrb. Miner.* 1844, 604). — Auf *Sardinien*: in der Provinz Cagliari bei Villacidro, Villasor, Villa massargia („Miniera di Piombo“, „Blenda di Rosas“), Siliqua, Saroc, Gonuesa (Miniera di San Giovanedda und di San Giovanni), bei Iglesias (Miniera di Picobu di Malacalzetta, di Monteponi), Fluminimaggiore, Arbus, Sardara, Silius, San Vito, Villaputza, Muraveru, bei Sant Andrea Frius, Sarrabus. A. RICHARD (*Bull. soc. franç. minér.* 1878, II, 6; *N. Jahrb. Miner.* 1880, 333). Ferner in der Provinz Sassari, z. B. bei Bultei, bei Sassari (Miniera dell' Argentiera della Nurra, sehr Ag-reich) und Lula (Miniera di Guzzarra Suergiolu, dell' Argentiera und di sos Emmatos).

Norwegen: Bei Dramen Skeen und Mjösen), A. DAUBRÉE (*Ann. Min.; N. Jahrb. Miner.* 1845, 223); bei Brevik, am Langesundfjord, P. C. WEIBYE (*N. Jahrb. Miner.* 1849, 468, 521); bei Lansvik, W. C. BRÖGGER (*Z. Kryst.* 16, (1890); *N. Jahrb. Miner.* 1892, I, 238); bei Kongsberg, TH. KJERULF u. T. DAHL (*Der Erzdistrikt Kongeberg, Christiania* 1860; *N. Jahrb. Miner.* 1862, 365); bei Svenningdal, J. L. VOGT (*Z. prakt. Geol.* 10, (1902) 1; *N. Jahrb. Miner.* 1904, I, 498).

Oesterreich: *Böhmen*: Bei Harrachsdorf an der Mummel, Zinnwald, Rongstock a. Elbe (Ag-haltig). Joachimsthal (auf fast allen Gängen als Begleiter der Silbererze), Bleistadt (auf Gängen im Glimmerschiefer), Mies (auf Quarzgängen im Thonschiefer), Příbram (anf allen in den cambrischen Schichten auftretenden Erzgängen), Ratibowitz, Altwoschwitz, Kuttenberg (im Gneiß). — *Mähren*: Bei Altdorf (stockförmig auf einem mächtigen Gange im Talk-, Chlorit und Glimmerschiefer), auf Gängen in den Culmschichten bei Bautzen, Rudelzau, Bernhau bei Liebau, bei Pohorz und Gerlsdorf bei Fulnek, zu Tuchbahn bei Jannowitz. — *Oesterr.-Schlesien*: Bei Obergrund, in der Gabel bei Karsbrunn, Bennesch (Johanna-Grube im Thonschiefer); früher bedeutender Bergbau am Silberschacht. — *Ober-Oesterreich*: Bei Annaberg und Türnitz (am Schwarzen Berg und Schlegel-Berg), am Ari-Kogl bei Steg am Hallstätter See. — *Salzburg*: Bei Berchtesgaden (an der Kilianswand in der Gartenau), am Hohen Göll bei der Königsberg-Alpe, im Tannen-Gebirge am Arlberg bei Altenau und im Schwarzbachgraben beim Engelhardter (in dunklem Kalkstein), LIPOLD (*Jahrb. geolog. Reichsanst.* 2, (1851) 82), bei Unken, zu Thumersbach bei Zell am See, Leogang, Schwarzleo (Barbara-Grube), in der Erasmus-Grube, im Gastein-Tal, am Radhaus-Berg (Floriani-Grube), im Haberländer Gang des Rauriser Goldberges. anf der Schiedalpe im Seidelwinkel nnd auf den Goldgängen in der Fusch am Hierzbache, im Kapruntertal bei der Grubalpe, im Felbertal, auf der Schönwendalpe im Bergbau bei Spital, im oberen Hollerbachtal, auf der Achselalpe, im Habachtal, am Gamseck, auf dem Sattel zwischen Elfer- und Zwölferkogel, im Untersulzbachtal in der Blaulanerklamme, im Lungau bei Mantersdorf nnd auf der Hntalpe im Zederhaustal, im Bergbau Rothgülden, bei Schelgadene, zu Stranach bei St. Michael, zu Altenberg und Dürrenrain bei Ramingstein. FUGGER (*N. Jahrb. Miner.* 1878, 10). — *Tirol*: Am Mullwitz-Aderl, im Inntal an mehreren Orten (Bergbau am Lavatscher Joch), bei Oberberg, im Eisack-Tal (früher Bergbau zu Gossensaß oberhalb Sterzing), im Pferschtal, bei Klansen, im Passeyer-Tal (Schneeberg), bei Laar, bei Hall, von FOULLON (*Jahrb. geolog. Reichsanst.* 38, (1838) 1), bei Nassereit, am Rabenstein bei Sartheim im Sarn-Tal, am Ciugledin im Bregezzo-Tal. G. VOM RATH (*Z. d. Geol. Ges.* 16, 1864) 264). — *Steiermark*: Bei Eisenerz am Erzberg, im Eisenstein-Bau von Oberzeiring, auf der Stangalpe bei Turrach (auf den Eisenerzlagertätten), bei Baierdorf, F. SEELAND (*Verhandl. geol. Reichsanst.* 1867, 351; *N. Jahrb. Miner.* 1868, 203), im Rettenegg-Graben nordöstlich von Ratten, bei Kaltenegg (Bergbau), bei Deutsch-Feistritz, am Ofüberg bei Rems hnigg, zu Rakovitz am Bacher, im Ursprung des Velluna-Grabens zwischen St. Veit und Roßwald, bei St. Martin im Rosental, auf beiden Seiten der Save, HUTLE (*Miner. Steierm.* 1855, 21), zu Uebelbach bei Peggan. — *Kärnthen*: Am Hüttenberger Erzberg, zu Gaisberg bei Friesach im Maximilian-Stollen, bei Treffen nördlich von Villach, zu Neufinkenstein bei Villach, A. BRUNLECHNER (*Jahrb. naturhist. Landes-Mus. Kärnthen* 18, (1836) 74; *N. Jahrb. Miner.* 1888, II, 412), in der Scharte nordöstlich von Radenthein, in den Gruben der Zirknitz und des Fleiß, bei Kentschach, zu Bleiberg in Trias-Kalkstein, B. v. CORTA (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 22, 9, 33, 41, 53; *N. Jahrb. Miner.* 1863, 367). HUFELD (*Z. prakt. Geol.* 5, (1897) 233; *N. Jahrb. Miner.* 1898, I, 489), bei Krenth, westlich von Bleiberg, R. ROSENLECHER (*Glückauf* 30, (1894) Nr. 76, 77; *N. Jahrb. Miner.* 1896, I, 66, östlich von Bleiberg, bei Raibl als Auskleidung unregelmäßiger Hohlräume im obertriadischen Dolomit („Röhrenerz“, „Schrifterz“), NIEDERRIST (*N. Jahrb. Miner.* 1852, 772), F. POSEPNY (*Verhandl. geol. Reichsanst.* 1873, 170; *N. Jahrb. Miner.* 1874, 652), bei Raibl, VON SCHWEINIZ (*Glückauf* 46, (1910) 687), bei Miß (Miß), B. v. CORTA, im Oswaldi-Bau, im Kalk von Schwarzenbach, Jankonz, Savoria, Petzen, Bleiburg, Rischberg und Topla, am Ursula-Berge auf Bergbau Hochobir, bei Kappel, bei Windisch-Bleiberg, auf der Rudnig-Alpe bei Rosegg u. a. BRUNLECHNER (*Die Mineralien Kärnthens* 1834, 39); HÖFER (*Die Mineralien Kärnthens* 1891, 23). In der alpinen Trias bei Dellach im Oberdrautal mit Wulfenit. O. SUSSMANN (*Jahrb. geol. Reichsanst.* 51, (1901) 265). — *Krain*: Zu Alpen oder Planina oberhalb Assling, bei Podkraj nneweit Steinbrück, im Planica-Tal südlich von Ratschach, im Bergbau Novine westlich von Pölland, zu Knapouše, bei Littai, zu St. Martin und in der Nähe, zu Teršise bei Nassenfun, zu Srednik bei St. Ruprecht, an der Rošca-Höhe, im Bergbau Reichenberg, Lepejne, auf der Belšica, im Korošica-Graben bei St. Anna im Loibltale, in den Gailthaler Schichten, in den Sandsteinen an der Save zwischen Sandörl und Loka (in Steiermark), im Vidernca-Graben bei Ponowitsch. Voss (*Die Mineralien Krains* 1895, 14). [Die Karpathenländer (Galizien, Bukowina nsw.) und die Illyrischen Länder siehe unter Ungarn].

Portugal: Bei Quinta de Soito in der Gegend von S. Joao de Pesqueira, bei Fentozelo, bei Quintanilha, LEONHARD (*Topogr. Miner.* 1843, 941), bei Albergaria velha (Gruben

von Braçal), FRENZEL u. ARZRUNI (*Miner. Mitt.* [2] 3, (1881) 507), zu Telhadella bei Albergaria velha. BREITHAUP (Miner. Studien 1866, 109).

**Rußland:** *Finland:* Bei Orijärvi, Stansvik in Helsing, Karhuniemi in Lojo, Forsby in Perno, Luotola in Lummäki, Porkkala in Kyrkslätt, beim Hofe Ingeris in Uskeala, bei der Kapelle Vårdö bei Åland, bei Torro in Tammela, Wiik (*Mineral. Helsingfors* 1883, 9), bei Pitkäranta. LEONHARD (*a. a. O.*, 101); v. KOKSCHAROFF (*Mater. Miner. Russl.* 2, 290). — *Livland:* Im Kreise Fellin. v. KOKSCHAROFF. — *Polen:* Bei Miedzianogora, Kielce, Checin, Olowianka, Szukowskingorki, Bialogon, Jaworzno, Pluczko, Dlugoszyan, Strzygowice. — *Kaukasus:* Auf dem rechten Ufer des Chachabo, von KOKSCHAROFF, zu Sanep bei Walagnerki im Distrikt von Wladikawkas, CARTERON (*Ann. Min.* [4] 7, (1845) 4061), an der Mündung des Sradon in den Ardon (Hütte Alagir), v. TRAUTSCHOLD (*Schls. ges. vaterl. Cultur* 1891, 61), am Berge Dsychra (0.066 % Ag), südwestlich von Batalpaschinsk, Ekaterinin bei Chossak (Ag-haltig), Deuts Fundort, 13 Werst von Indysch, in Utschkalan, in Djalankel bei Indysch. GANOFF (*Z. Kryst.* 18, 1891) 631). — *Am Ural:* Auf den Gruben von Beresowsk, Pawlowsk und Anatolsk (am linken und rechten Ufer des Tagil, nordöstlich von Nischne-Tagilsk), Utkinsk (am rechten Ufer der Utkä, und an der Bertewaja bei Nischne-Tagilsk), Blagodat bei Beresowsk, Smolinsk am unteren Isset, auf den Kupfergruben bei Bogoslawsk und Kukuschewsk bei Miask, auch bei Satkinsk. G. ROSE (*Reise* 1842, II, 459), von KOKSCHAROFF (*a. a. O.*, 288, in den Seifen von Kamenka und Sanarka, beim Dorfe Tungatárowa am Ui, im Konstantinowskij-Log (nordöstlich von Kotschar), in Quarzgingen des Kohlenkalkes der Andrejewskij- (alias Bulotowskij)-Seife. SEREMJEFF u. ARZRUNI (*Gornyi J.* 3, (1887) 263; *Z. Kryst.* 15, (1890) 531). In unregelmäßigen Körnern im Bogolowsk'schen Bergrevier. E. v. FEDOROFF u. W. NIKITIN (*Annuaire géol. minér. Russie* 3, (1899) 91; *Z. Kryst.* 34, (1901) 698).

**Schottland:** In Castleland Hill in der Nähe von Inverkeithing in Fifeshire, A. ROBERTSON jun. (*Edinb. phil. J.* 1829, 256; *Jahrb. Miner.* 1, (1800) 308), bei Cumberhead in Lanarkshire, bei Leadhills als Hauptz, in Baryt, auf Gängen in Granit), ebenso zu Wanlock Head in Dumfriesshire und Monaltrie in Madunshire, ferner bei Strontian in Argyleshire, Tyndrum in Perthshire, Aimville (nördlich von Kirknewton), J. S. THOMSON (*Miner. Mag.* 10, (1893) 143; *N. Jahrb. Miner.* 1895, I, 11), nach HEDDLE auch im Sandstein der Orkney-Insel Rousay, THOMSON, auf Islay, auf Coll. LEONHARD (*Top. Miner.* 1843, 95).

**Schweden:** In *Dalarne:* Bei Skenshytha im Groß-Tuna-Kirchspiel im Glimmerschiefer, zu Storfallsberg im körnigen Kalk, im Grangjärde-Kirchspiel zu Rödsjöberg, im Sätten-Kirchspiel bei Bisberg (Betsberg), in Elfdal bei Rothendal, auf der Stor-Harus-Grube am Dalelf, im Stora-Skedvi-Kirchspiel, im Stora-Kopparberg-Kirchspiel bei Finbo, im Säffens-Kirchspiel zu Malmberghöjd, bei Garpenberg, bei Folkärna auf den Bäsinge-Gruben, im Svardsjö-Kirchspiel auf dem Svartviks-Grubenfeld, im Norrbercker Kirchspiel, im Rättvicks-Kirchspiel zu Martanberg. A. DAUBRÉE (*Ann. Min.* [4] 4, (1843) 199; *N. Jahrb. Miner.* 1845, 223). — In *Westmanland:* Bei Nyakopparberg zu Sjöpareberg, zu Christienberg, auf den Gruben von Kafveltorp, bei Hällefors, im Grythytte Kirchspiel zu Björskognäs, am Salberg bei Sala (als Hauptz). — In *Wernland:* Bei Philipstadt auf den Nordmarksgruben, H. SJÖGREN (*Geol. Fören.* 7, 124; *N. Jahrb. Miner.* 1886, II, 29), im Glafra-Kirchspiel auf Ruds-Gruben, im Silbodals-Kirchspiel bei Tvärdalen, in Kroppa bei Hornkullen, bei Taberg. G. NORDENSKJÖLD (*Geol. Fören.* 12, 348; *N. Jahrb. Miner.* 1893, I, 20). — In *Södermanland:* Auf Eiland Utö, A. DAUBRÉE, bei Nyköping in Tunaberg. — In *Uppland:* Im Hafverö-Kirchspiel. — In *Småland:* In Gladhammers Kirchspiel zu Kalmar, im Fröderöys Kirchspiel zu Frederiksberg. — In *Schonen:* Bei Göslef im Nöbelöffs-Kirchspiel. — In *Jemtland:* Bei Areskutan bei Gustafsberg. — In *Pitea Lappmark* zu Nasafjell; auf der Zinkerz-Lagerstätte von Ämmeberg bei Ackersund am Nordostende des Wetternsöcs. TURLEY (*N. Jahrb. Miner.* 1867, 220); LEONHARD (*Top. Miner.* 1843, 95).

**Schweiz:** In den Kantonen Bern, Wallis. KENNGOTT (*Miner. Schweiz* 1866, 369), WEISER (*N. Jahrb. Miner.* 1870, 986), Uri, KENNGOTT, R. v. FELLEBERG-RIVIER (*N. Jahrb. Miner.* 1869, 373). Graubünden.

**Serbien:** Im Maidanpeker Revier, J. ABEL (*Jahrb. geol. Reichsanst.* 1851, II, 57; *N. Jahrb. Miner.* 1852, 736), bei Rudnik. A. EHRENBURG (*Z. B. H. Sal.* 36, (1888) 281; *N. Jahrb. Miner.* 1890, II, 74); J. R. PFEIFFER (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 51, (1892) Nr. 1; *N. Jahrb. Miner.* 1893, II, 60).

**Spanien:** In Jaen Bailéu, Guarromán, La Carolina. Hiendelaencina in Guadalajura), Ciudad-Real (El Horcajo, Villagutierrez, Almodóvar el Campo, sehr Ag-haltig), Toledo (bei Mazarambros), Santander (bei Peñavieja, auf Grube Golosa bei Viesgo, bei Andara an den Picos de Europa), Tarragona (bei Belmut), Gerona (Grube Casandra bei Ribas), Badajoz (bei Zarzacapilla), Galicia (Provinz Lugo), Murcia (bei Cartagena), Alava (bei Barambio,

am Monte Ingach), Vizcaya (bei Ezcaray), Granada (Sierra de Gador), Almeria (bei La Esperanza und Pulpí, besonders aber in der Sierra Almagrera auf vielen Gruben, teilweise als das von NAVARRO (*Actas de la Sociedad de Hist. nat.* [2] 4, (1895) 14) als *Quirogit* beschriebene Mineral).

Ungarn, andere Karpathengebiete und benachbarte Länder: Bei Schemnitz auf den meisten Erzgängen in Grünsteintrachyt und Syenit. M. V. LIPOLD (*Jahrb. geol. Reichsanst.* 17, (1866) 317; *N. Jahrb. Miner.* 1868, 363); F. v. RICHTHOFEN (*Jahrb. geol. Reichsanst.* 10, 67; *N. Jahrb. Miner.* 1859, 835). An anderen Orten, in größeren Mengen besonders zu Altgebirg, bei Dobschau in der Quodlibet-Grube, bei Rézbánya (im Inneren der Erzstücke meist in Cerussit übergegangen, frisch in den peripherischen Kontaktgebilden), im Reichenstein-Bergbau im Valle Succa, PETERS (*Ber. Wien. Akad.* 44, (1861) 108), bei Turcz, B. v. COTTA (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 25, 69; *N. Jahrb. Miner.* 1866, 367), bei Mísbánya, Strimbul, Felsőbánya (Ignatzi-Stollen), B. v. COTTA (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 20, 81; *N. Jahrb. Miner.* 1861, 459), bei Kapnik (auf allen Erzgängen), B. v. COTTA, bei Borsa Makerlo im Troyaga-Gebirge, nördlich von Halmágy, bei Dognacska (Peter- und Paul-Grube), Oravicza, Szászka, Ruskitza im Münisch-Tal oberhalb Bozovich. — *Siebenbürgen*: Im Bergbau Dalea (an der ungarischen Grenze bei Rézbánya), bei Oláh-Láposbánya, bei Rodna (Orádna), G. v. RATH (*Z. Kryst.* 5, (1880) 1; *N. Jahrb. Miner.* 1881, I, 184), P. WEISZ (*Jahrb. ungar. geol. Anst.* 9, (1891) 105; *N. Jahrb. Miner.* 1892, II, 72), bei Offenbánya, B. v. COTTA, bei Füzed im Malaier-Gebirge, Tekeró (auf Szent-György), Nagy-Almas (auf der Mindszent-Grube), Kis-Almas, Stanizsa, Boicza, Trujta, Nagyág (im Csetroser Gebirge), H. HÖPER (*Jahrb. geol. Reichsanst.* 15, 240; *N. Jahrb. Miner.* 1866, 464), bei Kis-Muncsel, Pojana Morulni. B. v. COTTA (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 18, (1859) 411; *N. Jahrb. Miner.* 1860, 360). — *Galizien*: Bei Truskawice, Lyota, Wodna, Balin, Jaworzno und Dlugoszyn. — *Bukowina*: Bei Kirlibaba (0.4% bis 0.5% Ag), WALTER (*Jahrb. geol. Reichsanst.* 26, (1876) 387), im Stronior-Gebirge. — *Die Illyrischen Länder: Slavonien*: Oberhalb Ledince. *Kroatien*: Bei Tirgove, auf dem Zriny- und Tomasicza-Lager, S. HÖNHAYER (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* 51, (1903) Nr. 7 u. 8); bei Pilar im Lika-Tal. *Dalmatien*: Bei Dernis; bei Gradac. *Bosnien*: Bei Kreševo, fünf Stdn. nordwestlich von Sarajevo; an der Varéška plamina, Cemerna, Ozren, Svisda und vielen anderen Orten. HERBICH (*N. Jahrb. Miner.* 1880, II, 96); FR. POECH (*L'ind. minér. de Bosnie-Herzégovine*, 1900).

γ) Lagerstätten des Bleiglanzes. — Die wichtigsten, abbauwürdigen Bleiglanzlagerstätten sind: In Europa. Deutschland: Harz: Gebiet von Claustal im Oberharz. A. v. GRODDECK (*Z. d. Geol. Ges.* 19, (1866) 693); L. BENSCHHAUSEN (*Abh. geol. Landesanst.* [2] 30, (1900) 246); F. KLOCKMANN (*Berg- und Hüttenwesen des Oberharzes, Stuttgart* 1895, 43); B. BAUMGÄRTEL (*Oberharzer Gongbilder, Leipzig* 1907); ED. FUCHS u. L. DE LAUNAY (*Traité des gîtes Minér.*, Paris 1893, II, 580); STELZNER-BERGEAT (*Die Erzlagerstätten, Leipzig* 1905/06, II, 763); R. BECK (*Lehre von den Erzlagerstätten*, 3. Aufl., Berlin 1909, I, 363). Rammelsberg bei Goslar im Unterharz. FR. WIMMER (*Z. B. H. Sal.* 25, (1877) 119); B. v. COTTA (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 23, (1864) 369); A. W. STELZNER (*Z. d. Geol. Ges.* 32, (1880) 309); H. SÖHLE (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* 47, (1899) 563); G. KÖHLER (*Z. B. H. Sal.* 30, (1882) 31); J. H. L. VOGT (*Z. prakt. Geol.* 2, (1894) 193); F. KLOCKMANN (a. a. O., 52); A. v. GRODDECK (*Geognosie des Harzes*, 2. Aufl., Clausthal 1883, 118); FUCHS u. DE LAUNAY (52); STELZNER-BERGEAT (329); H. BECK (136). Die Neudorf-Harzeröder Gänge im anhaltischen Ost-Harz. H. CREDNER (*Uebers. der geogr. Verhältn. Thüringens und des Harzes, Gotha* 1843, 123); KEGEL (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 36, (1877) 397); C. BLÖMCKE (*Ueber die Erzlagerstätten des Harzes, Wien* 1885, 85); H. FISCHER (*Gutachten über die Anhaltinischen Blei- und Silberwerke, Harzerode* 1894); STELZNER-BERGEAT (771); BECK (367). — *Sachsen*: Freiburger Revier. S. F. W. VON CHARPENTIER (*Miner. Geographie der kursächsischen Lande, Leipzig* 1778); H. MÜLLER bei COTTA (*Gangstudien, Freiberg* 1847, I, 101); H. MÜLLER (*Freiberg's Berg- und Hüttenwesen, Freiberg* 1887, 98); *Die Erzgänge des Freiburger Bergreviers, Leipzig* 1901 [mit vollst. Bibliographie]; A. VOGELSBANG bei COTTA (*Gangstudien* 1848, II, 19); H. MÜLLER u. B. R. FÖRSTER (*Gangstudien aus dem Freiburger Revier, Freiberg* 1869); FUCHS u. DE LAUNAY (II, 582); STELZNER-BERGEAT (II, 755); BECK (349). — *Schlesien*: Niederschlesien. A. FLECK (*Glückauf* 46, (1910) 1009). Im Muschelkalk der Tarnowitzer Mulde. KRUG VON NIDDA (*Z. d. Geol. Ges.* 2, (1845) 206); F. RÖMER (*Geologie von Oberschlesien, Breslau* 1870); CAPPEL (*Z. B. H. Sal.* 35, (1887) 99); R. ALTHAUS (*Jahrb. geol. Landesanst.* 12, (1891) 37); A. SACHS (*C.-B. Miner.* 1904, 40); *Die Bodenschätze Schlesiens, Leipzig* 1906, 117 [ausführliche Literatur]; FUCHS u. DE LAUNAY (II, 621); R. BECK (II, 279). — *Rheinland und Westfalen*: Im Bunsandstein zwischen Call und Mechernich im Norden der Eifel („Knottenerze von Commer“). C. v. OEYNSHAUSEN u. H. v. DECKEN (*Karsten's Arch.* 9, (1825) 29); HOLER (*Berggeist* 11, (1866) 281, 289; 12, (1867) 80, 83, 91); C. DIESTERWEG (*Z. B. H. Sal.* 14, (1866), 159); FUCHS u. DE LAUNAY (II, 553); STELZNER-BERGEAT (II, 1067); BECK (II, 175). Im Kohlenkalk der Umgebung von Aachen

(Grube Diepenlinchen bei Stolberg). HOLZAPFEL u. SIEDAMGROTZKY (*Berghüttenm. Erkursionskarte in die Umygend von Aachen 1886*); H. V. DECKEN (*Orographisch-geognost. Uebersicht von Aachen, Aachen 1866*); W. SCHIFFMANN (*Z. B. H. Sal. 36, (1888) 83*); C. DANTY (*Z. d. Geol. Ges. 45, (1893) 594*); CH. TIMMERHAUS (*Les gîtes métallifères de la région de Moresnet, Liège 1905*); STELZNER-BERGEAT (II, 1061); BECK (II, 265). Ramsbeck im Bergrevier Brilon. L. HALER (*Z. B. H. Sal. 42, (1894) 77*); STELZNER-BERGEAT (775); BECK (II, 351). Bensberg und Gladbach bei Köln. E. RUFF (*Beschr. des Bergreviers Deutz, 1882*); W. PETERSSON (*Berg- u. hüttenm. Ztg. 58, (1899) 607*); STELZNER-BERGEAT (II, 775); BECK (II, 752). Die Gangzüge bei Ems und bei Holzappel in Hessen-Nassau (die wichtigsten sind die der Gruben „Gute Hoffnung“ bei Werlau, „Mercur“ bei Ems, „Friedrichsseggen“ bei Oberlahnstein). BAUER (*Karstens Arch. 15, (1841) 137*); WENCKENBACH (*Beschr. der im Herzogtum Nassau aufsitzenen Erzgänge, Wiesbaden 1861*); L. SONHEIM (*Jahrb. geol. Landesanst. 1892, 96*); OBERBERGAMT (*Eine Beschr. der Bergreviere Wiesbaden und Dicz, Bonn 1893, 91*); FUCHS u. DE LAUNAY (II, 523); STELZNER-BERGEAT (II, 722). Im Keupersandstein von Freyburg in der bayerischen Oberpfalz. E. KOHLER (*Geogn. J. B., München 1902*); F. POŠEPNY (*Ueber die Genesis der Erzlagerstätten, 1893, 173*); STELZNER-BERGEAT (II, 431). — Oesterreich-Ungarn: Böhmen: Bei Příbram. W. VOGELSSANG bei COTTA (*Gangstudien, Freiberg 1850, II, 305*); J. GRIMM (*Die Erznieiderlage von Příbram, Prag 1855*); RÜBANEK (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw. 26, (1878)*); S. SCHMID (*Bilder von den Erzlagerstätten zu Příbram, Wien 1887*); F. POŠEPNY (*Arch. prakt. Geol., Freiberg 1895, II, 609*); A. HOFMANN (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw. 54, (1906) 119*); FUCHS u. DE LAUNAY (II, 569); STELZNER-BERGEAT (II, 781); BECK (I, 372). Kärnten: Bleiberg. F. MOHR (*Die Gebirgssteine, Lagerungsverhältniss und Erzlagerstätten zu Bleiberg in Kärnten 1810* [Manuskript]); C. PETERS (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw. 11, (1863) 173*); L. SNESS (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw. 17, (1869) 259, 266*); F. POŠEPNY (*Verh. geol. Reichsanst. 20, (1870) 19*); HUFFLUD (*Z. prakt. Geol. 5, (1897) 233*); FUCHS u. DE LAUNAY (II, 525); STELZNER-BERGEAT (II, 1073); BECK (II, 292); F. POŠEPNY (*Jahrb. geol. Reichsanst. 23, (1873) 317*); ACKERBAUMINISTERIUM (*Geol. Bergm. Karteu mit Profilen von Ruibl nebst Bildern von den Blei- und Zink-Lagerstätten in Ruibl, Wien 1903*); FUCHS u. DE LAUNAY (II, 525); STELZNER-BERGEAT (II, 1079); BECK (II, 788). Ungarn: Schemnitz (Selmeczbánya) im niederungarischen Erzgebirge. B. v. COTTA u. v. FELLEBERG (*Die Erzlagerstätten Ungarns und Siebenbürgens, Freiberg 1862*); M. v. LIPOLD (*Jahrb. geol. Reichsanst. 17, (1867) 317*); S. SZABÓ, L. CSEK u. G. GEZELL (*Die Erzgänge von Schemnitz und deren Umgebung* [Karte], 1883); L. LITSCHAUER (*Z. prakt. Geol. 1, (1893) 174*); FUCHS u. DE LAUNAY (II, 525); STELZNER-BERGEAT (II, 653); BECK (I, 473). Im östlichen Cseträs-Gebirge (Siebenbürgen). SEMPER (*Abhandl. geol. Landesanst. 2] Heft 33, (1900) 1*). — Schweiz: C. SCHMIDT (*Hundwörterb. der Schweiz. Volkswirtsch., Bern 1907, III, 91*); W. HOTZ (*Z. prakt. Geol. 17, (1909) 34*); OBERSCHUIR (*Berg- u. hüttenm. Rundsch. 5, (1909) 261*). — Frankreich: Besitzt nur wenige Bleierzlagerstätten in der Bretagne, in den Ardennen, Pyrenäen und in Alger. Am wichtigsten der Gang von Pontéan (südlich von Rennes in der Bretagne). FUCHS u. DE LAUNAY (II, 498); STELZNER-BERGEAT (II, 797). — England: Im Kohlenkalk von Derbyshire, Northumberland, Durham, Cumberland und Westmoreland. B. v. COTTA (*Die Lehre von den Erzlagerstätten, 2. Aufl., Freiberg 1861, II, 494*); PHILLIPS-LOUIS (*A treatise of ore deposit, 1896, 261*); STELZNER-BERGEAT (II, 1098); BECK (II, 272). Foxdale und Laxey (schottische Isle of Man). PHILLIPS-LOUIS (*a. a. O., 304*); STELZNER-BERGEAT (II, 802). — Spanien: Die Hauptfundorte sind die Provinzen Jaen, Ciudad-real, Cordoba, Murcia und Badajoz. Von 5713 Gruben arbeiteten 1909: 292; SPAN. GENERAL-STEUERDIREKTION (*Estadística de la Tributación Min. de España 1909; Nachr. Handel Ind. 1910, Nr. 132, 4*). Bei Linares (am wichtigsten) und La Carolina-Sta. Elena (Provinz Iaen im östlichen Teile der Sierra Morena), bei L'Hoscajo (Provinz Ciudad Real) und bei Costuera (Distrikt von Badajoz). CARON (*Z. B. H. Sal. 28, (1880) 119*). Cabo de Gata. PIÉ y ALLUÉ (*Z. prakt. Geol. 5, (1897) 28*); BECK (I, 357). Mazarrón (Provinz Murcia). R. PILZ (*Z. prakt. Geol. 13, (1905) 358*; *Dissert., Freiberg 1907; N. Jahrb. Miner. 1907, I, 82*); D. F. VILLASANTE y GOMEZ (*La industria de Mazarrón 1892; Revista Miner. 1902, Nr. 1393*); D. F. IZUARDI (*Revista Miner. 1902, Nr. 1873*); FUCHS u. DE LAUNAY (II, 557); STELZNER-BERGEAT (II, 803); BECK (I, 372). — Italien: Campiglia Marittima (Toskanische Marembe). P. SAVI (*Abbozo de carta geol. de prov. Pisana 1863*); F. HOFMANN (*Karstens Arch. 13, (1839) 24*); G. VOM RATH (*Z. d. Geol. Ges. 20, (1868) 307*); B. LOTTI (*Boll. geol. 1883, Nr. 1 u. 2; 1900, Nr. 4*); FUCHS u. DE LAUNAY (II, 559); STELZNER-BERGEAT (II, 1155). Toskana, Ätini bei Massa Marittima. SCHNASS (*Glückauf 47, (1911) 1101*). Gessotäler. L. COLOMBA (*Boll. soc. geol. ital. 23, (1904) 393; Z. Kryst. 42, (1907) 86*). In den Gebieten von Fiumedini und Novara di Sicilia (Fondachelli). G. LA VALLE (*Die Erzlagerst. Siziliens in der Prov. Messina, 2. Heft, Messina 1904, 35; Z. Kryst. 42, (1907) 91*). Südwest-Sardinien. STOCKFLETH (*Verh. Ver. Rheinl. 1897, 66; Z. Kryst. 32, (1900) 195*). Im silnrischen Kalkstein des Bezirks von Iglesias (südwestl. Sardinien) (am bedeutendsten Grube Montepioni). A. DANNENBERG (*Z. prakt. Geol. 4, (1896) 255*); C. CACAPCI (*Studio*

sulle miniere di Monteponi, Montevecchio e Malfidano i Sardegna, Roma 1897); DUENKEL (Z. B. H. Sal. 50, (1902) 622); G. ZOPPI (Descriz. geol. minr. dell' Ilesunte, Sardegna 1888); MARX (Z. B. H. Sal. 40, (1892) 263); FUCHS u. DE LAUNAY (II, 387); STELZNER-BERGEAT (II, 796, 1094); BECK (I, 382). Barytische Erzgänge im Revier von Sarrabus (Südwest-Sardinien). TRAVERSO (Ann. Mus. Civ. Gen. 16, (1880) 493); DE CASTRO (Descriz. e carta geol. de la zona argentifera del Sarrabus 1890); FUCHS u. DE LAUNAY (II, 769); STELZNER-BERGEAT (II, 797); BECK (I, 382). Bleiglanzmassen am nördlichen Ende des Eisenerzlagers von Rosseto (Elba). B. LOTTI (Rass. Miner. 21, (1904) 241; Z. Kryst. 42, (1907) 90). — Griechenland: Im kristallinen Schiefergebirge von Laurion (Südosten von Attika). A. CORDELLA (Le Laurium, Marseille 1871; Miner. geol. Reiseskizzen aus Griechenland, Leipzig 1883; ὁ μεταλλεύτικος πλοῦτος τῆς Ἑλλάδος, Ἐν Ἀθήναις 1902); R. NASSE (Z. B. H. Sal. 21, (1893) 12); R. SIMONET (Bull. soc. industr. minér. [2] 12, (1883) 641); R. LEPSIUS (Geologie von Attika, Berlin 1893, 63); J. J. BINDER (Laurion. Die attischen Bergwerke im Altertum, Laibach 1895); M. F. (Z. prakt. Geol. 4, (1896) 153); C. v. ERNST (Jahrb. Bergakad., Wien 1902, 447); FUCHS u. DE LAUNAY (II, 375); STELZNER-BERGEAT (II, 1100); BECK (II, 250); L. GUILLAUME (Ann. Min. [9] 15, (1909) 5). — Serbien: Podrinie (Kroupani), Avala, Koutchaïna. A. MUZET (Bull. soc. ind. min. [4] 15, (1911) 133). — Bulgarien: Rhodope-Gebirge im Departement Kastendil usw. MUZET (a. a. O., 145). — Schweden: Sala (Westmanland). Ö. GUMÆLIUS (Sverige Geol. Undersöken, Bladet Sala 1868; Geol. Fören. 1, (1832/34) 162); W. HISINGER (Vers. einer miner. Geographie von Schweden, übers. von Fr. WÖHLER, 1826, 124); B. v. COTTA (a. a. O., 538); FUCHS u. DE LAUNAY (II, 611); STELZNER-BERGEAT (II, 1166); BECK (I, 161). — Norwegen: Svenningdal (Nord-Norwegen); S. HELGELAND (Norges Geol. Undersög. Nr. 29, Kristiania 1900); J. H. L. VOGT (Z. prakt. Geol. 10, (1902) 1; N. Jahrb. Miner. 1904, I, 398); STELZNER-BERGEAT (II, 806); BECK (I, 358). Traag in Bamle (Westseite des Skienfjords). J. H. L. VOGT (Z. prakt. Geol. 15, (1907) 210; N. Jahrb. Miner. 1909, II, 79); BECK (I, 359). — Rußland: Smejinogorsk (Schlangenberg) im südlichen Altai. R. SPRING (Z. prakt. Geol. 13, (1905) 135; N. Jahrb. Miner. 1907, I, 255). Grube „Tschudak“. P. PHILIPENKO (Nachrichten [Iswjestiga] der Tomsker Univ. 1906; N. Jahrb. Miner. 1909, II, 368); STELZNER-BERGEAT (II, 812); BECK (I, 406). Ziria-nowskische Gruben (Süd-Altai). FONIAKOFF (Rev. Min. 29, (1893) 109); STELZNER-BERGEAT (II, 812, 35). Gruben von Salais (Nordost-Altai). FONIAKOFF; STELZNER-BERGEAT. Bei Nagolnoe und Nagolschick (Donetzbecken). SOKOLOFF u. TSCHERNYSCHIEFF (Guide des excursions du VII. Congrès géol. intern. 1897, XV, 25); LJADOFF (Russ. Berg- und Hütt.-J. 1892, Nr. 13; Berg- u. hüttenm. Ztg. 51, (1892) 300; Rev. Min. 21, (1893) 332). Bei Alaghir, westlich von Wladikawkas (Nord-Kaukasus). KRUSCH (Z. prakt. Geol. 7, (1899) 43) nach STRISHOFF (Echo. Mines 1898). Olkusz in Polen. KONTKIEWITSCH (Bergjourn. 1902, I, 149; N. Jahrb. Miner. 1904, I, 227; Eng. Min. J. 78, (1904) 302; Z. prakt. Geol. 12, (1904) 286).

‡ Amerika. Vereinigte Staaten: CH. L. HENNING (D. Erzlagerst. d. Vereinigt. Staaten v. Nordamerika, Stuttgart 1911, 200). W. R. INGALLS (Lead and Zinc in the U. St. of America, New York 1908). Park City (Wahsatu-Gebirge), Utah. E. REYER (Berg- u. hüttenm. Ztg. 40, (1881) Nr. 8; N. Jahrb. Miner. 1886, I, 433); W. P. JENAY (Min. and Scientif. Press 1906; Preliminary Rep. on the Daly Indge-Mine, Fbr. 1903); R. BECK (II, 277); STELZNER-BERGEAT (II, 1117). Eureka in Nevada. J. S. CURTIS (U. St. Geol. Surv., Monographs 7, (1884)); A. HAYNE (U. St. Geol. Surv., Monographs 20, (1892)); J. S. NEWBERRY (School Min. 1880); BECK (II, 256); STELZNER-BERGEAT (II, 702). Leadville in Colorado. S. F. EMMONS (U. St. Geol. Surv. Monogr. 12, (1886)); F. T. FREELAND (Trans. Am. Inst. Min. Eng. 14, (1885) 181); CH. M. ROLKER (Trans. Am. Inst. Min. Eng. 14, (1885) 273); C. HENRICH (Eng. Min. J., 28, (1879) 470; 45, (1879) 43); A. A. BLOU (Trans. Am. Inst. Min. Eng. 18, (1889) 145); J. F. KEMP (Ore deposits, 3. Aufl., 1900, 262); J. F. EMMONS u. J. D. IRVING (U. St. Geol. Surv. Bull. 32, (1907)); STELZNER-BERGEAT (II, 1112); BECK (II, 234). Aspen-Distrikt. J. E. SPURR (U. St. Geol. Surv., Monogr. 31, (1898)); HENRICH (Trans. Am. Inst. Min. Eng. 17, (1889) 156); NEWBERRY (Trans. Am. Inst. Min. Eng. 18, (1890) 273); STELZNER-BERGEAT (II, 1116). Mississippi-Tal: Die Erzregion des oberen Mississippi-Tals im südwestlichen Wisconsin, östlichen Iowa und nordwestlichen Illinois. WHITNEY (Rep. of a Geol. Surv. of the Upper-Mississippi Lead Region, Albany 1862; Berg- u. hüttenm. Ztg. 22, (1863) 310, 318); W. P. BLAKE (Trans. Am. Inst. Min. Eng. 12, (1894) 629; Z. prakt. Geol. 2, (1894) 64); W. P. JENNEY (Trans. Am. Inst. Min. Eng. 22, (1893) 171, 621); F. C. CHAMBERLIN (Wisconsin Geol. Surv. 4, (1882) 451; Bull. Geol. Soc. Am. 5, (1894) 78); WHITNEY (Rep. on the Geol. Surv. of the State of Iowa 1, (1858) 324; Berg- u. hüttenm. Ztg. 19, (1860) 317); LEONHARD (Iowa Geol. Surv. 6, (1896) 13; N. Jahrb. Miner. 1898, I, 74); BAIN (U. St. Geol. Surv. Bull. 225, (1904) 202; 246, (1905)); STELZNER-BERGEAT (II, 1109). Zentral- und Südost-Missouri, Missouri-Kansas-Gebiet. A. WINSLOW (Trans. Am. Inst. Min. Eng. 24, (1896) 634; Missouri Geol. Surv. 7, (1894) 645); A. SCHMIDT

(*Trans. St. Luis Acad. Sc.* 3, 246; *Die Blei- und Zinkerzlagerstätten von Südwest-Missouri, Heidelberg* 1876); J. D. ROBERTSON (*Am. Geol.* 1895, 235); WILSON, CLERC u. DAVEY (*Eng. Min. J.* 43, (1887) 397); STELZNER-BERGEAT (II, 1105). ARKANSAS. J. C. BRANNER (*Am. Rep. Geol. Surv. Arkansas* 5, (1900); *Am. Inst. Min. Eng.* 31, (1902) 572); H. F. BAIN (*Trans. Am. Inst. Min. Eng.* 32, (1902) 1); ADAMS (*Trans. Am. Inst. Min. Eng.* 34, (1904) 163); ADAMS, PURDNE u. BUNLARD (*U. St. Geol. Surv., Prof. Paper* 24, (1904)); STELZNER-BERGEAT (II, 1103). SÜD-ILLINOIS-KENTUCKY. UH. E. BURK (*Min. Ind.* 9, (1901) 293); ULRICH u. SMITH (*U. St. Geol. Surv., Prof. Paper* 36, (1905)); BAIN (*U. St. Geol. Surv. Bull.* 255, (1905)); STELZNER-BERGEAT (II, 1111). — NEW MEXIKO: W. LINDGREN, L. C. GRATON u. CH. H. GORDON (*The Ore Deposits of New Mexico, U. St. Geol. Surv., Profess. Paper* 68, (1910)). — MEXIKO: SIERRA MOJADA (Staat Coahuila). CHISEN (*Trans. Am. Inst. Min. Eng.* 15, (1887) 542); MALCOLMSON (*Trans. Am. Inst. Min. Eng.* 32, (1902) 100). Santa Eulalia bei Chihuahua. WEED (*Trans. Am. Inst. Min. Eng.* 32, (1902) 396); HILL (*Eng. Min. J.* 76, (1903) 158). Mapini (Staat Durango). NAUMANN (*Z. d. Geol. Ges.* 50, (1898) 106); ESUIDERO (*Min. Mex.* 31, (1892) Nr. 4; *Min. Mex.* 31, (1893); 34, (1899); 35, (1899); 38, (1901)). STELZNER-BERGEAT (II, 1126). — BRITISCH-KOLUMBIEN (Canada): ROSE (*Glückauf* 47, (1911) 856, 941). — Die weit verbreiteten Lager Alaskas sind bisher nicht abgebaut worden. HENNING (265).

Australien: Brokenhill (N.-S.-Wales). JAQUET (*Mem. of the Geol. Surv., N.-S.-Wales* 1894); G. EISELFELDER (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 57, (1893) Nr. 48); R. BECK (*Z. prakt. Geol.* 7, (1899) 65); PITTMAN (*Rec. Geol. Surv. N.-S.-Wales* 3, (1892) 11); BABER (*Ann. Min.* [9] 9, (1896) 315); STELZNER-BERGEAT (I, 364). Bei Zechan und Dunda (West-Tasmanien). WALLER (*Rep. on the Zechan silver-lead mining field. Hobart* 1904); HABER (*Z. B. H. Sal.* 48, (1900) 432). STELZNER-BERGEAT (II, 809); C. BLÖMCKE (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 43, (1884) 93).

Asien. Kleinasien: In den Vilayets Siwas, Brussa, Smyrna, Adana. BR. SIMMERSBACH (*Z. B. H. Sal.* 52, (1904) 515; *Z. Kryst.* 42, (1907) 636). Im westlichen Anatolien. K. E. WEISS (*Z. prakt. Geol.* 9, (1901) 249; *Z. Kryst.* 38, (1904) 313); G. BERG (*Z. prakt. Geol.* 9, (1901) 365; *Z. Kryst.* 38, (1904) 315). — China: In den südwestlichen Provinzen. O. JUNGHANN (*Berg- u. Hüttenw. in China*) bei P. ROHRBACH (*Deutsche Kulturtaufg. in China, Berlin-Schöneberg* 1910, 104). — Japan: SELWYN (*Eng. Min. J.* 91, (1911) 568). H. GROSSMANN (*Berg- u. hüttenm. Rundsch.* 7, (1911) 245).

c) *Verbreitung des Bleis und Produktion.* — Relative Verbreitung von Pb in der Erdrinde bis zu einer Tiefe von 16 km: Der Gehalt von Pb ist mit etwa 4 Nullen zu schreiben (0.000 x %). J. H. L. VOGT (*Z. prakt. Geol.* 6, (1898) 225, 314, 377, 413; 7, (1899) 101; *N. Jahrb. Miner.* 1900, II, 239). Vgl. a. F. W. CLARKE (*Bull. Phil. Soc. Washington* 2, (1889); *U. St. Geol. Surv. Bull.* 78, (1891); 148, (1897); *N. Jahrb. Miner.* 1898, I, 477).

Die Produktion betrug, bezogen auf Rohblei, in metr. t (die mit \* bezeichneten Angaben teilweise geschätzt) nach der METALLGESELLSCHAFT, METALLBANK und METALLURGISCHEM GESELLSCHAFT zu Frankfurt a. M. (*Statistische Zusammenstellungen* 17, (1911) 3):

Hier folgt erst Tabelle auf nächster Seite oben.

B. Sonstige Vorkommen. a) *In anderen Mineralien, im Flusssand und in den Fumarolen.* — In den Reicherzen des Comstock-Ganges (Golderzgänge): der California-Grube 5.7 %, der Ophir-Grube 4.15 %, STREETCH bei BURTHE (*Ann. Min.* [7] 5, (1874) 717); STELZNER-BERGEAT (II, 677); Reicherz der Bossick-Grube (bei dem Minenort Querida, nördlich von Rosita) mit 10.18 % Pb. CROSS (*U. St. Geol. Surv. Ann. Rep.* 17, (1895,96) II, 263); EMMONS (*Ebenda*, 1896, 405; *Trans. Am. Inst. Min. Eng.* 26, (1896) 733); CLARK (*Trans. Am. Inst. Min. Eng.* 7, (1879) 21); STELZNER-BERGEAT (II, 984). — Die Silbererze im „Cascaja“ am Cerro de Pasco in Peru mit 1.25 % PbCO<sub>3</sub>. RAIMONDI (*Memoria sobre el Cerro de Pasco, Lima* 1885; *Le minéraux du Pérou* 1878); D'ANIANDI (*I metalli* I, 182); FORR (*Ann. constr. civil. Min. e. Ind. d. Peru* [2] 1, (1901), Nr. 1); STELZNER-BERGEAT (II, 314). — Die Kupfererze der Silbergrube Kosaka im Bezirk Akita im Norden der japanischen Halbinsel haben hohen Pb-Gehalt. X. (*Les Mines de Japon, Paris* 1900, 38); STELZNER-BERGEAT (II, 717). — In den Bohnerzen des Schweizer Jura. GREPPIN (*8. livre Mat. p. l. carte géol. de la Suisse* 1896); STELZNER-BERGEAT (II, 1249). — In Pyriten. In denen von Agordo 0.45 % Blei. A. PICTTI u. E. STOPPANI (*Rend. Accad. Napoli* [3] 10, (1904) 362; *Z. Kryst.* 42, (1907) 70). — In den alluvialen Seifen am Col Nègre, am Cap Garonne. LOTTI (*Rass. Miner.* 14, (1901), Nr. 16; *Z. prakt. Geol.* 9, (1901) 281; *Depositi di minerali metalliferi*, 116; *Z. prakt. Geol.* 9, (1901) 281); STELZNER-BERGEAT (II, 1259). PbS im fein



| Produktionsland                     | 1902   | 1903   | 1904   | 1905    | 1906   | 1907    | 1908    | 1909    | 1910    |
|-------------------------------------|--------|--------|--------|---------|--------|---------|---------|---------|---------|
| Spanien                             | 172500 | 164300 | 177800 | 180700  | 180900 | 185800  | 183300  | 184000  | 191600  |
| Deutschland                         | 140300 | 145300 | 137600 | 152600  | 150700 | 142300  | 164100  | 167900  | 157900  |
| Frankreich                          | 18800  | 23300  | 18800  | 24100   | 25600  | 24800   | 26100   | 26900   | *21000  |
| Großbritannien                      | 25800  | 31300  | 24400  | 23300   | 24000  | 27500   | 29700   | 28200   | 30500   |
| Belgien                             | 18900  | 20300  | 23500  | 22900   | 23800  | 27500   | 35700   | 40300   | *39600  |
| Italien                             | 26500  | 22100  | 23500  | 19100   | 21300  | 23000   | 26000   | 22100   | *16000  |
| Oesterreich-Ungarn                  | 11700  | 12400  | 13100  | 13500   | 16400  | 15000   | 14600   | 14000   | 17500   |
| Griechenland                        | 15900  | 16100  | 15200  | 13700   | 12100  | 13800   | 16000   | 15300   | 16800   |
| Schweden                            | 800    | 700    | 600    | 600     | 800    | 800     | 300     | 200     | *300    |
| Rußland                             | *300   | *300   | *300   | *300    | *300   | *100    | *100    | 800     | 1200    |
| Türkei (asiat.)                     | 3700   | 7600   | 10700  | 10400   | 9600   | 10400   | 11800   | 12100   | 12700   |
| Vereinigte Staaten                  | 258400 | 310200 | 302200 | *294000 | 343800 | 371100  | 318400  | *350300 | *371600 |
| Mexiko                              | 94100  | 48500  | 83900  | *75000  | *5400  | *72000  | *110000 | *11800  | *126000 |
| Canada                              | 10400  | 8200   | 17200  | 25700   | 24800  | 21600   | 19600   | 20800   | 15000   |
| Japan                               | 1600   | 1700   | 1800   | 2300    | 2800   | 3000    | 2900    | 3400    | *3500   |
| Australien                          | 82100  | 89600  | 119400 | 107000  | 93000  | 97000   | 119000  | 77200   | 98800   |
| Uebrige Länder                      | 200    | 700    | 300    | 200     | 200    | 800     | 500     | 4100    | 12900   |
| Weltproduktion                      | 882000 | 902600 | 970300 | 965400  | 984100 | 1036500 | 1078100 | 1085600 | 1132900 |
| Wert der Produktion<br>in 1000 Mark | 199700 | 210200 | 233800 | 266400  | 343400 | 397900  | 293100  | 285500  | 295000  |

zerteilten Zustande im Sande des Uruch und seiner Nebenflüsse (Kreis Wladikawkas), sowie in fluvioglazialen Ablagerungen am Fuße der Kaukasusvorberge des Ter-Gebietes. STRICHOW (*Bergjourn.* 1902, III, 153; *N. Jahrb. Miner.* 1904, I, 223); STELZNER-BERGEAT (II, 1260). — Als PbS in den Fumarolen der jüngsten Vesuverruption. A. LACROIX (*Compt. rend.* 143, (1906) 723; *C.-B.* 1903, I, 61); F. ZAMBONINI (*Atti dei Line.* [5] 15, II, 235; *C.-B.* 1906, II, 1353; *Compt. rend.* 143, (1906) 921; *C.-B.* 1907, I, 297). In Laven (des Vesuvus) als PbSO<sub>4</sub>, verunreinigt mit PbCl<sub>2</sub> und basischem Cuprisulfat. A. SCACCHI (*Rend. Accad. Napoli* 1877, H. 12; *Z. Kryst.* 2, (1878) 513). — 1,68% PbO (radiaktiv) in dem Anteil eines roten grönländischen Flußspats, der spez. schwerer als 3.19 ist. H. LANGE (*Z. Naturw.* 82, (1910) 23).

b) *In Industrieprodukten.* — Im Flugstaub von Pyriten. PLAYFAIR (*Chem. N.* 39, (1879) 243; *Dingl.* 234 (1879) 160). Im Anodenschlamm der elektrolytischen Bleiraffinierung. [Näheres unter V, A, k (S. 55).] — In Antifrikationsmetallen, Lagermetallen und in Bronzen (s. a. ds. Handb. V, 1, 1309). — In Gummiwaren (zum Zwecke der Beschleunigung der Vulkanisierung. J. BOES (*Ap.-Ztg.* 22, (1907) 1105; *C.-B.* 1908, I, 417). — In Küchengeräten. P. CARLES (*Rev. intern. falsif.* 20, 162; *C.-B.* 1903, I, 2196). — In Emaille. J. GRÜN WALD (*Oesterr. Chem. Ztg.* [2] 11, 271; *C.-B.* 1908, II, 1644). — In Glasuren von Tongefäßen. G. GIUSTI (*Staz. sperim. agrar. ital.* 37, 352; *J. B.* 1904, 750); N. P. MARASNEW (*Z. Unterr. Nahr. Genussm.* 15, 393; *C.-B.* 1908, I, 2651). — In Kinderspielwaren (Puppen-geschirren). O. MEZGER u. K. FUCHS (*Z. angew. Chem.* 21, 1556; *C.-B.* 1908, II, 623). — In Zinnsoldaten. STOCKMEIER (*Z. öffentl. Chem.* 14, 208; *Z. angew. Chem.* 21, 1453; *Z. anal. Chem.* 47, 693; *C.-B.* 1908, II, 238). — Im Stanniol. A. VOGEL (*N. Repert.* 19, 343; *C.-B.* 1870, 250; *J. B.* 1870, 1086). — In Kaliumjodid. E. SCHERING (*Ber.* 12, 156; *J. B.* 1879, 234). — In Wismut. A. CLASSEN (*Ber.* 23, 938; *J. B.* 1890, 99); A. HILGER (*Arch. Pharm.* [3] 6, 391; *N. Repert.* 24, 704; *J. B.* 1875, 903). — In Weinsäure. E. KLINGELHÖFFER (*N. Jahrb. Pharm.* 39, 86; *J. B.* 1873, 957). — In Weinstein, Weinsäure und Zitronensäure. R. R. TULLOCK u. R. T. THOMSON (*Analyst* 33, 173; *C.-B.* 1908, II, 100). — Im Spiritus formicarium. A. GEHEIL (*Arch. Pharm.* [3] 10, 41; *J. B.* 1877, 1014). — Im Filtrierpapier. W. WICKE (*Ann.* 112, 122; *J. B.* 1859, 200). — In Abziehbildern. H. LÜHRIG (*Pharm. C.-H.* 46, 835; *C.-B.* 1905, II, 1696). R. WEBER (*Z. öffentl. Chem.* 12, 108; *C.-B.* 1906, I, 1465).

c) *In Nahrungs- und Genussmitteln.* — In Nahrungsmitteln, die in zinnernen Behältern aufbewahrt waren. LEEDS (*J. Am. Chem. Soc.* 3; *Chem. N.* 44, 244; *J. B.* 1881, 1301). — Im Fleischextrakt. BALLAND (*Compt. rend.* 111, 895; *J. B.* 1890, 2773). —

In der Milch. BAUM u. SEELIGER (*Arch. Tierheilk.* 1895, Nr. 4 u. 5; *Milch-Z.* 25, 87; *J. B.* 1897, 918). — In Hefen und in Bieren. L. NATHAN u. A. SCHMIDT (*C.-B. Bakter.* (II) 15, (1905) 349; *C.-B.* 1906, I, 101). — In gärenden Mosten. L. NATHAN (*C.-B. Bakter.* (II) 14, 289; *C.-B.* 1905, I, 1749). — Im Wein. A. HUBERT u. F. ALBA (*Ann. chim. anal. appl.* 12, 230; *C.-B.* 1907, II, 483; *Mon. scient.* [4] 20, II, 799; *C.-B.* 1906, II, 1832). — Im Sherry-Wein. STORER (*Viertelj. prakt. Pharm.* 19, 496; *Z. anal. Chem.* 9, 496; *J. B.* 1870, 1010).

d) *Im Boden und im Wasser.* — Im Ocker der Cannstatter-Quelle bei Stuttgart. QUENSTEDT (*Geol. Ausflüge in Schwaben* 1864, 154); STELZNER-BERGEAT (II, 1219). — In den vorzugsweise aus Kalktuff bestehenden Absätzen der Lithiumchloridquelle des Valle del Cachapual in Chile. DARAPSKY (*Rev. Marina* 5, (1887), Nr. 27; *N. Jahrb. Miner.* 1889, I, 444); STELZNER-BERGEAT (II, 1221). — Im Sinter der heißen Quellen von Steamboat Springs in Kalifornien. LAUR (*Ann. Min.* [6] 3, (1863) 423); PHILLIPS (*Quart. J. Geol. Soc.* 35, (1879) 390; *N. Jahrb. Miner.* 1880, II, 332); BECKER (*U. St. Geol. Surv. Monograph.* 13, (1888) 331); STELZNER-BERGEAT (II, 1221). — In der Pyrmouter Badequelle. FRESNIUS. — In der Quelle Grande Grille zu Vichy. J. ROTH (*Chem. Geol.* I, 567); DAUBÉE (*Les eaux souterraines à l'époque actuelle* II, 3). — In der Fucus-Asche und somit im Meerwasser. MALAGUTI, DUROCHER u. SARZEAUD (*Ann. Chim. Phys.* [3] 28, (1850) 129; *J. prakt. Chem.* 49, (1850) 421; *J. B.* 1849, 612).

e) *In den Pflanzen.* — Manche Pflanzen scheinen nur auf bleihaltigem Boden zu gedeihen; sie können daher als „Leitpflanzen“ angesehen werden. So wächst auf Kalksteinhöden mit Bleiglanzlagen in Michigan, Wisconsin und Illinois *Amorpha caescens*, ein dem Indigo ähnlicher Schmetterlingsblütler; so gedeihen auf tonigen Böden mit Bleiglantz in Missouri Sträucher aus der Gattung *Rhus* und *Sassafras*. E. LIDGEE (*Trans. Australas. Inst. Min. Eng.* 4, (1843) 116) bei R. BECK (695). — Die Asche des auf dem Königberg bei Raibl in Kärnten wachsenden Grases *Molinaria coerulea* Var. *altissima* enthält 2,041% Bleioxyd. HARTENSAUS (*Ber. Wien. Akad.* [II b] 99, (1889) 29; *Monatsh.* 11, (1890) 19; *J. B.* 1890, 203).

f) *In den Tieren.* — DEVERGIE u. HERVY (1838) wollen in der Asche der inneren Organe verschiedener Individuen, die eines natürlichen Todes verstorben waren, wechselnde Mengen Pb gefunden haben. DEVERGIE (*Bull. thérap.* 15, (1840) 259; *Ann. d'hyg. publ.*, Juli 1840, 180); ORFILA (*Ann. d'hyg. publ.*, Jan. 1839, 149). Auch BARSE (*J. B.* 1847/48, 874; *Handwörterb. Chem. Suppl.* 1850, 561) behauptet die Ggw. von Pb in dem normalen menschlichen Körper. Ebenso hält LEGRIE (*J. chim. méd.* [3] 3, 251; *J. B.* 1847/48, 875) das von ihm in der Leber und der Milz, des Menschen gefundene Pb für einen normalen Bestandteil. In 3300 T. Asche von menschlicher Leber und Milz fand er 2.7 T. Pb; in 8700 T. Asche von Magen, Rektum, Knochen, Mark, Sehnen einer Kuh 3.2 Pb. Nach CHEVALLIER (*J. chim. méd.* [3] 3, (1847) 375) ist im normalen Organismus meist Pb enthalten. MILLON (*Compt. rend.* 26, (1848) 41; *Ann. Chim. Phys.* [3] 23, (1848) 372) fand im Blute auf 100 T. des unlösl. Teiles des Aschenrückstandes 1 bis 5 T. Pb. Nach ihm ist Pb ein Bestandteil der Blutkügelchen, denn 1000 g Blutkuchen (von Menschenblut) gaben 0.083 g Pb, während 1000 g Serum nur 0.003 lieferten. MELSENS (*Ann. Chim. Phys.* [3] 23, (1848) 358; *J. chim. méd.* [3] 4, (1848) 486) konnte trotz sorgfältigster Unters. weder im Pferde-, noch im Hunde-, noch im Menschenblute Pb auffinden, worauf MILLON (*Ann. Chim. Phys.* [3] 23, (1848) 508; *J. prakt. Chem.* 45, (1848) 452) zugah, daß zufällige Umstände die Ggw. des im Blut wirklich gefundenen Bleis bedingt haben könnten; er habe (*Ann. Chim. Phys.* [3] 24, (1848) 255) das Blut von Soldaten untersucht, deren Kochgeschirr aus Metall bestanden. COTTEREAU (*J. chim. méd.* [3] 5, 179; *J. B.* 1849, 530) und BURIN DU BUISSON (*Sur l'existence du manganèse dans le sang humain etc.*, Lyon 1852; *J. B.* 1852, 702) konnte kein Pb im Blute finden. Nach WACKENRODER (*Arch. Pharm.* [2] 75, 140, 257; 76, 1; *J. B.* 1853, 602) kann die Ggw. geringer Mengen, abgesehen von anderen Zufälligkeiten, nur auf bleihaltige Nahrungs- und Arzneimittel zurückgeführt werden. [S. a. SCHWARZENBACH (*Verh. Würzb.* 7, (1857) 19; *Schmidt's Jahrb. d. ges. Med.* 93, (1857) 16). Ebenso ist BÉCHAMP (*Compt. rend.* 49, 895; *J. B.* 1859, 617) nach einer größeren Zahl von Analysen des menschlichen Blutes und der Leber überzeugt, daß Pb hier nicht normal, sondern nur zufällig vorkommt. Dieser Meinung ist auch G. MEILLÈRE (*Compt. rend. soc. biol.* 55, 517; *J. B. Tierchem.* 33, (1903) 135). Er fand fast stets sicher nachweisbare Mengen Pb in den Organen (durchschnittlich 1 bis 2 mg auf 1 kg in Leber und Milz). Das Pb lokalisiert sich besonders in Haaren und Nägeln und kann hier bei anscheinend Gesunden ähnliche Werte erreichen wie bei Patienten mit angesprochenem Saturnismus. Die Empfindlichkeit gegen Pb ist individuell verschieden und hängt bei demselben Individuum von mancherlei Umständen ab. Pb kommt im Gehirn auch bei Arbeitern vor, die keine akuten Symptome der Vergiftung gezeigt hatten und z. T. seit Jahren ihre Profession aufgeben hatten, ein Beweis der äußerst langsamen Ausscheidung. [Ueber die extremen Zahlen der Pb-Gehalte in verschiedenen Organen siehe Original.] MARIE u. REQUIER (*Compt.*

rend. soc. biol. 62, 675; J. B. Tierchem. 37, (1907) 728) konnten in einem Fall von Bleilähmung, der klinisch die ausgesprochenen Symptome der Bleivergiftung dargeboten hatte, in dem deutlich atrophierten Gehirn und in seinen Hüllen 6 mg Pb nachweisen. Dagegen wurde weder im Kleinhirn noch in der Cerebrospinal-Fl. Pb gefunden. A. WYNTER-BLYTH (Chem. N. 55, 222; J. B. Tierchem. 17, 312; C.-B. 1887, 723) fand bei an Bleivergiftung plötzlich verstorbenen Fabrikarbeitern in dem einen Falle 24.25 mg PbSO<sub>4</sub> in der Leber und 5.4 mg in der Niere. 460.8 g Großhirn wiesen 42.6 mg. 156.5 g Kleinhirn 17.4 mg PbSO<sub>4</sub> an. Bei einem Lackierer, der vor acht Jahren Bleikoliken hatte und an chronischer Nephritis zugrunde ging, fand W. EBSTEIN (Arch. Anat. Physiol. 134, 541; J. B. Tierchem. 23, (1893) 556) Pb im Gehirn, aber nicht in den Muskeln. Nach L. HUGOUNEQ (J. Pharm. Chim. [6] 8, (1898) 529) häuft sich das Pb außer in den Eingeweiden hauptsächlich in der Leber, den Nieren und im Gehirne an. Bei einem an Bleivergiftung Verstorbenen wurden im Dickdarm samt Inhalt 0.52 g Pb, im Dünndarm 0.043 g, in der Leber 0.05 g, im Gehirn 0.0008 g gef. Lunge, Magen und Niere enthielten Spuren, das Herz kein Pb. Bei einem Kinde, das im achten Monat geboren wurde und nach 14 Tagen starb, und dessen Eltern an Bleivergiftung erkrankt waren, konnte in der Leber und in der Milz Pb nachgewiesen werden. H. LEGRAND u. L. WINTER (Compt. rend. soc. biol. 41, 46; J. B. Tierchem. 20, (1890) 402). Ueber die Verteilung des Pb im Körper von Kaninchen siehe V. LEHMANN (Z. physiol. Chem. 6, 528; J. B. Tierchem. 12, (1882) 116). Gehirn, Knochen und Knochenmark mit Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> vergifteter Kaninchen wiesen verhältnismäßig viel Pb auf; Leber, Niere, Muskeln enthielten viel weniger, am wenigsten das Blut. C. OPPENHEIMER (Dissert., Berlin 1899; J. B. Tierchem. 29, (1899) 82). [Siehe ferner H. GREVEN (Vers. über chronische Bleivergiftung beim Kaninchen, Dissert., Bonn 1900; J. B. Tierchem. 30, (1900) 800).] Wrkg. von Pb auf das Knochenmark von Kaninchen: K. STOCKMANN u. F. J. CHARTERIS (J. Pathol. u. Bakter. 9, 202; J. B. Tierchem. 34, (1904) 549). Ueber die Verteilung des Pb im Körper mit Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> vergifteter Schafe siehe ELLENBERGER u. HOFMEISTER (Ber. über das Veterinärwesen im Königr. Sachsen 1883, 2; Arch. Tierheilk. 10, 3; J. B. Tierchem. 14, (1884) 95). Bei vergifteten Hunden und Katzen wird das Pb teilweise als schwärzliches Pigment in der Cuticula und im Gewebe fixiert. Das gleiche Pigment findet sich mit bemerkenswerter Intensität in der Schleimbaut des Penis und des Vas deferens, bzw. der Vagina und des Eileiters, sowie in den Hoden. Die Spermatozoen, die intensiv schwarz erscheinen, zeigen eine besondere Affinität zum Pb. Trotz der meist unerheblichen Bleimengen, welche die Cestoden anscheinend von ihren Wirten aufnehmen, sterben die Parasiten nicht. Das Pb schadet aber ihrem Wachstum und ruft wahrscheinlich eine toxische Sterilität hervor. E. BRUMPT (Compt. rend. soc. biol. 64, 953; J. B. Tierchem. 38, (1908) 1158). Das Pb findet sich nicht nur als schwärzliches Pigment, sondern auch in einer ungefärbten Form. L. G. MAILLARD (Compt. rend. soc. biol. 64, 473; J. B. Tierchem. 38, (1908) 1158). — Fische, die bis zu ihrem Tode in bleihaltigem W. gelassen werden, häufen Pb in ihrem Körper auf, um so mehr, je verd. die Lsg. ist. Auf 100 g Fisch kommen 0.0031 bis 0.0557 g Blei. A. THIERGARDT (Dissert., Würzburg 1897, 184; J. B. Tierchem. 30, (1900) 524).

g) *In niederen Organismen.* — In vermoderten Rinden, die mit Abfällen einer Bleiweißfabrik gemengt waren (die vermoderte M. wies 1.5% bis 2.5% PbO auf), enthielten zahlreiche niedere Organismen, darunter viele Erdwürmer (*Lumbricus minor*), Blei, und zwar in der Trockensubstanz 1.75% bis 2.6% PbO, d. i. 0.35% bis 0.52% des Lebendgewichtes. T. W. HOGG (Chem. N. 71, (1895) 223; Ber. 29, (1896) Ref., 49; J. B. Tierchem. 26, (1897) 564).

h) *In der Sonne.* — Im Spektrum der Sonne (3 Linien). J. N. LOCKYER (Proc. Roy. Soc. 27, 279; Compt. rend. 86, 317; J. B. 1878, 185); C. C. HUTCHINS u. E. L. HOLDEN (Phil. Mag. [5] 24, 325; Am. J. sci. (Sill.) [3] 34, 451; J. B. 1883, 343).

#### IV. Bildung und Darstellung. A. Bildung und Darstellung im Kleinen.

a) *Auf elektrolytischem Wege.* — [Näheres unter „Allgemeines über Blei-Verb.“ Vgl. a. den Abschnitt B.] — 1. Aus Lsgg. von Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> läßt sich, wenn die Schwammbildung unterdrückt wird, Pb kathodisch in fester Form abscheiden, ebenso aus Lsgg. von PbCl<sub>2</sub> und PbSO<sub>4</sub> sowie aus alkal. Lsgg. L. GLASER (Z. Elektrochem. 7, (1900) 365, 381). Um die Reduktion des HNO<sub>3</sub> zu Stickoxyden zu verhindern, wird der Elektrolyt durch Zuführung von PbO, Pb(OH)<sub>2</sub>, PbCO<sub>3</sub> oder basischem Bleikarbonat dauernd neutralisiert. Als Anoden dienen starke Eisendrahtnetze, als Kathoden mit Bleiohr überzogene Eisenstäbe. P. FERCHLAND (D. R.-P. 140318 (1902); C.-B. 1903, I, 857). — 2. Wird phosphorige Säure zwischen blanken Pb-Elektroden elektrolysiert, so scheiden sich bei geringer Stromdichte an der Kathode blättrige Kristalle

ab, und die Anode bleibt blank. Bei hoher Stromdichte steigt die Polarisationsspannung von einigen Zehnteln Volt auf etwa 1.9; die Anode wird dunkelgran, und an der Kathode scheidet sich das Pb mikrokristallinisch, in schwammiger Form ab. Analoge Erscheinungen treten auch bei anderen Säuren auf. Ganz allgemein scheidet ein Elektrolyt, der für gewöhnlich blättrig-kristallinisches Pb liefert, von dem Augenblick an Schwamm ab, wo er Plumbisalz enthält. H. ELBS u. F. W. RIXON (*Z. Elektrochem.* 9, 267; *C.-B.* 1903, I, 1075). — 3. Durch Elektrolyse geschm. Bleihalogenide. [Näheres und Literatur siehe unter „Allgemeines über Blei-Verbb.“]

b) *Auf andere Weise.* a) *Aus Bleioxyd.* — [S. a. bei diesem.] — 1. Durch Autoreduktion: Durch zweistündiges Erhitzen von PbO im Quarzglasrohr im Heraeus'schen elektrischen Ofen auf 800°. F. DAMM u. F. KRAFFT (*Ber.* 40, (1907) 4775). — 2. Durch Reduktion mit H bei 190° bis 195°, C. R. A. WRIGHT u. P. A. LUFF (*J. Chem. Soc.* 33, (1878) 1), nicht weit über 100°, WINKELBLECH (*Ann.* 21, (1837) 11), bei 235°, wenn das PbO aus PbO<sub>2</sub> durch H erhalten ist, F. GLASER (*Z. anorg. Chem.* 36, (1903) 1), bei 310° bis 311°. MÜLLER (*Pogg.* 136, (1869) 51). Es entsteht zuerst (bei 211°, GLASER) graues Pb<sub>2</sub>O, bei gelindem Glühen Blei. BERZELIUS. — 3. Durch PCl<sub>3</sub> beim Erhitzen über der Gasflamme nach  $6\text{PbO} + 2\text{PCl}_3 = \text{Pb}(\text{PO}_3)_2 + 3\text{PbCl}_2 + 2\text{Pb}$ . A. MICHAELIS (*Jenaisch. Z.* 7, (1871) 110; *J. prakt. Chem.* [2] 4, (1871) 449). — 4. Durch Bor bei gelindem Erwärmen unter Erglühen. H. MOISSAN (*Compt. rend.* 114, (1892) 617). — 5. Durch Kohle, WINKELBLECH, bei 415°. WRIGHT u. LUFF. — 6. Durch CO bei 160° bis 185°, WRIGHT u. LUFF; nicht weit über 100°, WINKELBLECH; in Glühhitze. BELL (*Chem. N.* 23, (1871) 258, 267). Bei etwa 700° nach 30 Minuten ist die Reduktion stark; bei 550° bis 563° nach 30 Minuten mäßig; bei 530° bis 555° zeigen sich nach 15 Minuten kleine Bleikügelchen, die mit der Lupe erkennbar sind; bei 500° und 30 Minuten ist die Reduktion nicht merklich. F. O. DOELTZ u. C. A. GRAUMANN (*Metall.* 4, (1907) 420). Ueber die Geschwindigkeit der Reduktion bei 300° siehe F. J. BRESLEE (*Proc. Chem. Soc.* 23, (1907) 286; *J. Chem. Soc.* 93, (1907) 154) und unter PbO. — 7. Durch K oder Na, das über seinen Sdp. erhitzt ist, unter Feuererscheinung. GAY-LUSSAC u. THÉNARD (*Extrait des mémoires donnés à l'Institut, Paris 1808/9*). — 8. Durch Mg. Bleioxyd wird mit besonderer Leichtigkeit, gefährlich heftig, unter Feuererscheinung, mit lautem Knall, unter Rauchentwicklung und gewaltsamem Fortschleudern der M. reduziert. CL. WINKLER (*Ber.* 23, (1890) 44, 120; 24, (1891) 873). — 9. Durch Al (gepulvert oder granuliert). Um einer Explosion vorzubeugen, wird nur ein Teil der Rk.-M. entzündet. Die hierdurch erzeugte Wärme genügt dann zur Fortführung der Rk. TH. GOLDSCHMIDT (*D. R.-P.* 96317 (1895); *J. B.* 1898, 641). — 10. Durch Ag. Erhitzt man 0.5 g Ag mit 5 g PbO 10 Minuten bei mittlerer Muffel-Temp., so gehen 38.85% Ag in Ag<sub>2</sub>O über. CH. E. WAIT (*J. Am. Chem. Soc.* 18, 254; *J. B.* 1896, 525). — 11. NaNH<sub>2</sub> reduziert, wenn es mit PbO schnell verrieben und in ein (15 cm langes, 0.5 cm weites) Glasrohr eingefüllt wird. FR. EPHRAIM (*Z. anorg. Chem.* 44, (1905) 185). — 12. Durch Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>H bei höherer Temp. E. LAY (*Ueber Si-N-H-Verbb., Dissert., München* [Technische Hochschule] 1910, 58). — 13. Durch CaC<sub>2</sub> unter Lichterscheinung. H. MOISSAN (*Compt. rend.* 125, 839; *J. B.* 1897, 653); H. N. WARREN (*Chem. N.* 75, 2; *J. B.* 1897, 763). Die Rk. verläuft nach  $3\text{PbO} + \text{CaC}_2 = \text{CaO} + 3\text{Pb} + 2\text{CO}$ . Wird die Reduktion durch Erhitzen mit einem Bunsenbrenner eingeleitet und schreitet dann unter Erglühen der M. weiter fort, so findet sich Pb nicht als geschm. König, sondern in kleinen Körnchen durch die M. verstreut. B. NEUMANN (*Chem. Ztg.* 24, (1900) 1013). Die Rk. verläuft, wenn nur die zur Reduktion erforderliche theoretische Menge CaC<sub>2</sub> genommen wird, nach (α)  $5\text{PbO} + \text{CaC}_2 = 5\text{Pb} + \text{CaO} + 2\text{CO}_2$ . Anscheinend wirkt das Ca des CaC<sub>2</sub> viel energischer als der C und tritt daher zuerst in Rk. Der Vorgang bei der Reduktion wäre daher genauer durch (β)  $\text{PbO} + \text{CaC}_2 = \text{Pb} + \text{CaO} + 2\text{C}$  und (γ)  $4\text{PbO} + 2\text{C} = 4\text{Pb} + 2\text{CO}_2$  auszudrücken, die nacheinander

verlaufen. Die Reduktions-Wrkg. der C steigt mit der Temp. FR. KÜGELGEN (*Z. Elektrochem.* 7, (1900) 541, 552, 573). — 14. Durch KCN. Neben Pb bildet sich KCNO. LIEBIG (*Ann.* 41, (1842) 289); H. ROSE (*Pogg.* 91, (1854) 104). — 15. Aus alkoh. Lsg. durch P. In KOH gel. PbO wird am Rückflußkühler mit P und etwas Bzl. gekocht. Der dunkle Nd. wird mit W., mit A. und mit CS<sub>2</sub> gewaschen und im luftleeren Raum getrocknet. Ausbeute 98% bis 99% vom Gewicht des Nd. A. OPPENHEIM (*Ber.* 5, (1872) 479). [S. a. unter „Bleisalze“.]

β) *Aus Bleiperoxyd.* — 1. Durch Ag. Werden 4.0 g PbO<sub>2</sub> mit 0.5 g Ag 10 Minuten lang erhitzt, so gehen 35.12% des Ag in Ag<sub>2</sub>O über. WAIT. — 2. NO greift PbO<sub>2</sub> schon bei 15° an. Das Maximum der Rk. wird bei 130° erreicht. Neben Pb entsteht basisches Bleinitrat. H. A. ANDEN u. G. J. FOWLER (*Chem. N.* 72, 163; *J. B.* 1893, 561).

γ) *Aus Bleinitrat-Lösung.* — 1. Man taucht S, der mit einem Bleistreifen umwunden ist, in die Lsg. Auf dem Pb bildet sich ein lose aufliegender kristallinischer Ueberzug. WICKE (*Ann.* 82, 146; *J. B.* 1852, 339). — 2. Durch P wie nach (1). Es scheidet sich kristallinisches Pb auf dem Pb ab, während sich der P mit einer dünnen schwarzen Haut überzieht. Die Wrkg. ist schwach und hört bald auf. WICKE. — 3. Durch die Kette von BUCHHOLTZ (*Gehl.* 3, (1804) 324, 423): Pb reduziert aus einer mit W. überlagerten Lsg. von Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> das Pb in kleinen glänzenden Kristallen, deren Vermehrung jedoch bald aufhört. WÖHLER u. HELLER (*Ann.* 85, 253; *J. prakt. Chem.* 60, 58; *J. B.* 1853, 335). — 4. Durch Reduktion mit Zn. Auf 7 At Zn 1 At Pb. BERGMANN u. LAVOISIER. SENDERENS (*Compt. rend.* 104, (1887) 504). — [Ueber Abscheidung des Pb aus seinen Lsgg. durch Metalle s. a. „Bleisalze“.]

δ) *Aus Bleisulfid.* — 1. Durch H in lebhafter Glühhitze. DESCOTILS (*Ann. Chim. Phys.* 55, (1833) 441). Diese Reduktion erfolgt nicht. H. ROSE (*Pogg.* 42, (1837) 540). — 2. Durch Aluminium unter enormer Wärmeentwicklung. Man erhält sehr reines Pb, da Al sich nicht mit Pb verbindet, wohl aber Fe, Si, Cu, Ag und As entzieht. H. GOLDSCHMIDT u. CL. VAUTIN (*J. Soc. Chem. Ind.* 17, 543; *J. B.* 1898, 641). — 3. Durch Mangan. 18.7 g Mn und 83.76 g PbS ergeben einen König von 68.1 g Pb, d. h. 93.8% ausgefälltes Pb vom vorhandenen. C. SCHÜTZ (*Metall.* 4, (1907) 659). — 4. Durch Kupfer. 42.0 g Cu und 83.76 g PbS geben einen König von 60.49 g Pb, d. h. 83.38% ausgefälltes Pb vom vorhandenen. SCHÜTZ. — 5. Durch Nickel. 39.20 g Ni und 83.76 g PbS geben einen König von 59.84 g Pb, d. h. 82.5% ausgefälltes Pb vom vorhandenen. SCHÜTZ. — 6. Durch Eisen. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 27, (1824) 19). [S. a. die Niederschlagsarbeit im Abschnitt B<sup>1</sup>, a<sup>4</sup> (S. 39).] 18.86 g Fe und 83.76 g PbS geben einen König von 59.40 g Pb, d. h. 81.88% ausgefälltes Pb vom vorhandenen. Beim Zusammenschmelzen von 83.8 g PbS, 31.2 g CaS und 18.8 g Fe werden 32.7 g Pb und 90.6 g Stein erhalten. Zus. des Steines: 31.5% Pb, 20.6 Fe, 24.5 Ca, 24.2 S. Somit aus angewendeten 72.5 g Pb, 22.6 g Ca, 18.8 g Fe, 21.9 g S, erhalten 61.2 g Pb, 22.2 g Ca, 18.6 g Fe, 21.8 g Schwefel. SCHÜTZ. — 7. Durch Zinn. 39.34 g Sn und 83.76 g PbS geben einen König von 50.00 g Pb, d. h. 68.92% ausgefälltes Pb vom vorhandenen. SCHÜTZ. — 8. Durch Zink. 21.68 g Zn und 83.76 g PbS geben einen König von 35.73 g Pb, d. h. 49.25% ausgefälltes Pb vom vorhandenen. Die Reihe, nach der die Metalle mit S verwandt sind, ist: Mn, Cu, Ni, Fe, Sn, Zn, Pb. SCHÜTZ.

ε) *Aus Bleisulfid und -sulfat.* — Bei gelindem Glühen von PbSO<sub>3</sub> unter Luftzutritt entweicht SO<sub>2</sub>, und es hinterbleiben Pb und PbSO<sub>4</sub>. DESCOTIS. — 2. Durch Glühen von PbSO<sub>4</sub> in H, bei niederer Temp. gemengt mit PbS, bei höherer frei davon nach  $2\text{PbSO}_4 + 7\text{H}_2 = 2\text{Pb} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S} + 6\text{H}_2\text{O}$ . ARFVEDSON (*Pogg.* 1, (1824) 73). — 3. Man glüht gefälltes gut ausgewaschenes PbSO<sub>4</sub> (152 T.) im gut verschlossenen Tiegel heftig mit Kohle (12 T.). BERTHIER. Auch ein schwächeres Glühen von 8 T. PbSO<sub>4</sub> mit 4 T. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 1 T. Kohle genügt. Nach A. WERNER (*J. prakt. Chem.* 13, (1838) 191) werden 16 T. PbSO<sub>4</sub> mit 9 T. NaNO<sub>3</sub>, 4 T. Harz und 4 T. Kohlenpulver geglüht,

bis die M. nach dem Verpuffen keine Blasen mehr wirft. — 4. Durch Reduktion von  $\text{PbSO}_4$  mit CO bei hoher Temp., neben PbO und PbS, nach  $19\text{PbSO}_4 + 48\text{CO} = 8\text{Pb} + 4\text{PbO} + 7\text{PbS} + 12\text{SO}_2 + 48\text{CO}_2$ . RODWELL (*J. Chem. Soc.* [2] 1, (1863) 42).

ζ) *Aus Bleichlorid.* — 1. Durch Reduktion mit H, schon unter seinem Schmp.; geschm.  $\text{PbCl}_2$  sehr schnell. POTILITZIN (*Ber.* 12, (1879) 2171). — 2. Durch  $\text{PH}_3$ , bei mäßigem Erwärmen neben HCl und Phosphor. H. ROSE (*Pogg.* 24, (1832) 334). — 3. Durch CO beim Glühen neben Phosgen. GÖBEL (*J. prakt. Chem.* 6, (1835) 388). CO reduziert nicht. BLOXAM (*Chem. N.* 52, (1885) 183). — 4. Man trägt ein Gemenge von  $\text{PbCl}_2$  mit  $\frac{2}{3}$  T.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in geschm. KCN ein. Das reduzierte Metall wird nochmals mit KCN geschm., bis es konvexe Oberfläche zeigt. STAS (*Bull. Acad. Belg.* 10, (1843) 295). Das so dargestellte Pb ist für Elektroden verwendbar. KAHLBERG (*Z. physik. Chem.* 17, (1895) 580). Auch durch Reduktion des Gemenges mit sorgfältig dargestelltem schwarzem Fluß, Schmelzen an der Luft, um reduzierte Alkalimetalle zu oxydieren und Umschmelzen mit KCN. STAS. — 5. Durch  $\text{CaC}_2$  unter sehr heftiger Rk. nach  $\text{PbCl}_2 + \text{CaC}_2 = \text{CaCl}_2 + \text{Pb} + 2\text{C}$ . Die Rk. kann bei einem Gemisch äqu. Mengen durch Erwärmen an einer Stelle eingeleitet werden und verbreitet sich dann explosionsartig unter Feuererscheinung durch die ganze M. Ausbeute in einem Falle 90%. FR. v. KÜGELGEN (*Z. Elektrochem.* 7, (1900) 541, 551, 573). Auch aus Gemischen von  $\text{PbCl}_2$  und PbO nach  $2\text{PbO} + \text{PbCl}_2 + \text{CaC}_2 = 3\text{Pb} + \text{CaCl}_2 + 2\text{CO}$ . Als Flußmittel kann man NaCl allein oder mit KCl verwenden. B. NEUMANN (*Chem. Ztg.* 24, (1900) 1013). Die Rk. verläuft nach  $4\text{PbO} + \text{PbCl}_2 + \text{CaC}_2 = \text{CaCl}_2 + 5\text{Pb} + 2\text{CO}_2$ . CO ist nur bei großem Ueberschuß von  $\text{CaC}_2$  dem  $\text{CO}_2$  beigemischt. Am günstigsten schm. man das Gemisch unter Zusatz von  $\text{CaCl}_2$  als Flußmittel bei heller Rotglut kurze Zeit. Ausbeute bei einem von 2 Verss. 91.6%. Das Pb war rein, weich. FR. v. KÜGELGEN (*Chem. Ztg.* 24, (1900) 1060).

η) *Aus Bleibromid und -jodid.* — 1. Wie unter ζ). POTILITZIN — 2. Aus  $\text{PbJ}_2$  durch Kochen mit W. und Fe, leichter noch mit Zink. BERTHEMOT (*J. Pharm.* 13, (1827) 412).

θ) *Aus Bleiphosphaten.* — 1. Aus  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$  durch Glühen mit Kohle, neben  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$  und Sauerstoff. BERZELIUS. MITSCHERLIN. — 2. Aus  $\text{PbHPO}_4$  durch starkes Glühen mit Kohle neben Phosphor. FUCHS (*Ann.* 18, (1836) 292).

ι) *Aus Bleikarbonat und-oxalat.* — 1. Durch Reduktion von  $\text{PbCO}_3$  mit sorgfältig dargestelltem schwarzem Fluß, Schmelzen an der Luft und Umschmelzen mit KCN. STAS (*Bull. Acad. Belg.* 10, (1873) 295). — 2.  $\text{PbCO}_3$ , das rein aus  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  gewonnen ist [s. unter Pb und C], wird trocken in reines geschm. KCN eingetragen, das sich in einem unglasierten Porzellantiegel befindet. Das noch einmal mit KCN umgeschmolzene Metall, welches, wie Hg, eine konvexe Oberfläche zeigen muß, wird in polierte Gußstahlformen ausgegossen. Pb, das PbO oder PbS enthält, zeigt keine konvexe Oberfläche. STAS. — 3. Durch Glühen von  $\text{PbC}_2\text{O}_4$  im geschlossenen Tiegel erhält man von C freies Blei. WINKELBLECH (*Ann.* 21, (1837) 21).

B. *Gewinnung des Bleis im Grossen.* — Rohmaterialien sind Erze (unter ihnen hauptsächlich Bleiglanz, PbS, allein oder in inniger Verwachsung mit anderen sulfidischen Erzen als Mischerze oder komplexe Erze, selten Weißbleierz,  $\text{PbCO}_3$ , ausnahmsweise Anglesit,  $\text{PbSO}_4$ ) und bleihaltige Hüttenprodukte. Von überwiegender Bedeutung ist der trockene Weg. Die elektrolytische Reduktion des PbS in wss. Elektrolyten ist örtlich beschränkt. Die Elektrolyse unter Verwendung von Schmelzen spielt praktisch noch keine Rolle. Laugeprozesse werden nur unter ganz besonderen Umständen

angewendet. Das auf die eine oder die andere Weise gewonnene *Werkblei* ist meist so verunreinigt, daß es noch raffiniert werden muß.

B<sup>1</sup>. *Gewinnung von Werkblei.* a) *Gewinnung aus Bleiglanz.* a<sup>1</sup>) *Allgemeines.* — Auf trockenem Wege arbeitet man nach drei Hauptmethoden, nämlich a<sup>2</sup>) mit unvollständiger Röstung und Rk. der Röstprodd. auf FeS, a<sup>3</sup>) mit vollständigerer Röstung und Reduktion durch Kohle, a<sup>4</sup>) ohne Röstung durch Entschweflung mit Eisen. Danach unterscheidet man a<sup>2</sup>) Röstreaktionsarbeit, a<sup>3</sup>) Röstreduktionsarbeit und a<sup>4</sup>) Niederschlagsarbeit. Zuweilen werden die Methoden kombiniert. [Bei den folgenden Ausführungen ist im wesentlichen C. SCHNABEL (*Handb. Metallhüttenk.*, 2. Aufl., Berlin 1901, I, 399 bis 604 zugrunde gelegt. Die hinter SCHNABEL in Klammern stehende Zahl gibt jeweilig die Seite an.] Die Röstreaktionsarbeit wird a<sup>2</sup>, β) in Flammöfen oder a<sup>2</sup>, γ) in Herdöfen vorgenommen. In Flammöfen verlaufen Röst- und Reaktionsperiode hintereinander, in Herdöfen nebeneinander. Bei der Röstreduktionsarbeit findet die Röstung in den verschiedenartigsten Öfen, die Reduktion in Schachtöfen statt. Die Niederschlagsarbeit wird in Schachtöfen, nur ausnahmsweise in Flammöfen, versuchsweise auch in elektrischen Öfen ausgeführt. SCHNABEL (399).

a<sup>2</sup>) *Die Röstreaktionsarbeit.* α) *Allgemeines.* — Erfordert reichen Bleiglanz (meist nicht unter 70% Pb) und geringen Gehalt an SiO<sub>2</sub>. Bei der teilweisen Röstung bildet man eine ausreichende Menge von PbO und PbSO<sub>4</sub>, damit sie nach Erhöhung der Temp. auf unzers. PbS nach  $2PbO + PbS = 3Pb + SO_2$  und  $PbSO_4 + PbS = Pb + 2SO_2$  reagieren können. Dem PbS etwa beigemengtes PbCO<sub>3</sub> geht beim Rösten in PbO über. — *Verhalten der Beimengungen:* SiO<sub>2</sub> und Silikate wirken bereits bei 1/10% bis 1/2% SiO<sub>2</sub> schädlich. Sie bilden schon bei beginnender Röstung eine leicht fl. bleireiche Schlacke, die das Röstgut firnißartig überzieht und die Erreichung des erforderlichen Röstgrades erschwert. Bei 5% bis 6% SiO<sub>2</sub> werden die Rkk. vollständig gestört. CaO, MgO, BaO wirken in geringen Mengen günstig, indem sie das Teigigwerden der Massen in der Reaktionsperiode befördern. In größeren Mengen (über 12%) verhindern sie die Berührung der Pb-Verbb. und verzögern dadurch die Ausscheidung des Bleis. CaF<sub>2</sub> und BaSO<sub>4</sub> beeinträchtigen die Röstung nicht. FeCO<sub>3</sub> veranlaßt bei Ggw. von SiO<sub>2</sub> die B. leicht fl. Schlacken und ist daher zu vermeiden. In nicht zu großer Menge wirkt es eher nützlich. FeS<sub>2</sub>, ZnS und Fe<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>S<sub>4</sub> dienen in geringen Mengen als Ansteifungsmittel und befördern die B. von PbSO<sub>4</sub>. In größeren Mengen (über 10% bis 12%) halten sie Pb znrück. Ein Teil von ihnen kann dabei mit einem Teil PbS zu einem Stein zusammenschmelzen. Fe<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>S<sub>4</sub> gibt außerdem während der Rk.-Periode Cu an das Pb ab. Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> bringt, da es leicht fl. ist, das Röstgut zum Sintern, verursacht infolge seiner Flüchtigkeit Verluste an Pb und Ag und verunreinigt das Blei. FeAsS erzeugt keine Sinterungen, veranlaßt aber die B. von Speisen und, infolge seiner Flüchtigkeit, Verluste an Pb und Silber. Ag und Au der Erze gehen in das Pb über. Der größte Teil von ihnen sammelt sich in dem zuerst ausgeschiedenen Pb an. PbSO<sub>4</sub> und PbCO<sub>3</sub> kürzen die Röstzeit ab. BERTHIER (*Handb. metall.-anal. Chem.* 1836, II, 643); KERL (*Bergu. hüttenm. Ztg.* 13, (1854) 22, 193, 201, 228; *Oberharzer Hüttenprozesse*, 2. Aufl., Clausthal 1860, 539; *Handb. metall. Hüttenkunde*, 2. Aufl., Freiberg 1863, II, 41); SCHNABEL (402).

β) *Die Röstreaktionsarbeit in Flammöfen.* — Nach örtlichen Verhältnissen und den Arbeitsbedingungen unterscheidet man 1. das Kärnthener, 2. das Englische, 3. das Tarnowitzer oder Schlesische und 4. das früher vereinzelt angewendete französische oder Bretagne-Verfahren.

1. *Der Kärnthener Prozess.* — Liefert aus reinen Erzen ein reines Pb bei geringem Verlust durch Verflüchtigung und möglicher Erschöpfung des Bleigehalts der Erze; erfordert aber viel Brennmaterial und Arbeitskraft. Die Hälfte des Pb entweicht als flüchtiges PbO<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. HANNAY (*Chem. N.* 70, (1894) 43). Diese hypothetische Verb. ist nicht anzunehmen, weil das Verhältnis des gewonnenen zum entweichenden Pb nicht konstant ist. JENKINS u. SMITH (*J. Chem. Soc.* 71, (1897) 666). Man arbeitet langsam mit kleinen Einsätzen in kleinen Öfen in drei Perioden, vollzieht die Reduktion bei niedriger Temp. so, daß auf 1 Mol. PbS Möglichkeit 1 Mol. PbSO<sub>4</sub> und 2 Mol. PbO ge-

bildet werden und leitet dann erst die Rk. ein. Im Anschluß an die Rk.-Periode (*Rührperiode*) werden die Rückstände durch Kohle im Ofen selbst entbleit (*Pressperiode*), wobei  $PbO$  zu  $Pb$ ,  $PbSO_4$  teilweise zu  $PbS$  reduziert wird, das sich mit dem unzers.  $PbSO_4$  zu  $Pb$  und  $SO_2$  umsetzt. — In Bleiberg breitet man 200 bis 450 kg Erz in Schlichsform, das 60% bis 75%  $Pb$  enthält,  $CaO$  aufweist und an  $Ag$  arm ist, auf der schwach rotglühenden Ofensohle aus, die geneigt und nach dem unteren Ende hin zusammengezogen ist, arbeitet unter Röhren mit schwachem Feuer, sodaß die Beschickung nicht erweicht, etwa 3 Stunden bis zum Verschwinden der Schwefelflammern (*Röstperiode*), steigert die Temp. bis zum Teigigwerden der M. und arbeitet unter gutem Röhren etwa 4 Stunden weiter, bis etwa die Hälfte des Bleis (sehr reines, *Jungferblei*) abgeflossen ist. Läßt das Fließen nach, so wird die Temp. noch gesteigert, und in weiteren 4 bis 5 Stunden die *Rührperiode* beendet. In die Rückstände von zwei Einsätzen werden bei hoher Temp. Kohlen vom Roste oder Holzknüppel eingearbeitet. Dieses *Pressen* dauert etwa 7 bis 8 Stunden. Das *Pressblei* ist unreiner als das *Rührblei* (*Jungferblei*). Bei der hohen Temp. der *Pressperiode* werden durch die Kohle auch z. T. streng fl. Metalloxyde zu Metallen reduziert und vom  $Pb$  aufgenommen. Das *Pressblei* wird einer Saigerung im unteren Teile des Ofens unterworfen. Die *Pressrückstände* halten je nach Art der Erze 3% bis 9%  $Pb$  zurück. Sie werden durch Pochen, Siebsetzen und Verwaschen auf 50% bis 60%  $Pb$  angereichert und dann entweder in kleinen Mengen mit den Erzen verarbeitet oder für sich wiederholt gepreßt. Die Verluste an  $Pb$  betragen 5% bis 14%, mit Wiedergewinnung des in den Rückständen verbliebenen  $Pb$  im Durchschnitt 6% bis 9%. An Brennstoff werden bei Erzen von 64% bis 70%  $Pb$  0.63 bis 0.68 cbm Holz auf 100 kg Erz verbraucht. SCHNABEL (404); BALLING (*Die Metallhüttenkunde, Berlin 1885, 60*); KERL (*Handb. II, 52*). In Miers werden von den 73%  $Pb$  der Erze 50% in der *Rührperiode* und 13% in der *Pressperiode* ausgebracht; in Kaltwasser bei Raibl zusammen 90%  $Pb$ , 25% davon in der *Pressperiode*.

2. *Das englische Verfahren.* — Bei geringem Brennstoffverbrauch soll in möglichst kurzer Zeit, also unter kleinem Arbeitsaufwand, möglichst viel Blei ausgebracht werden. Man arbeitet deshalb möglichst schnell in großen Oefen bei von Anfang an höherer Temp., sodaß die Röst- mit der Reaktionsperiode größtenteils zusammenfällt. Letztere tritt bereits ein, wenn auf 2 Mol.  $PbS$  sich erst 1 Mol.  $PbSO_4$  gebildet hat. Die Rk. verläuft wahrscheinlich nach  $2PbS + PbSO_4 = Pb + Pb_2S + 2SO_2$  und  $Pb_2S = Pb + PbS$ , oder, da die Existenz von  $Pb_2S$  nicht sicher nachgewiesen ist, nach  $2PbS + PbSO_4 = 2Pb + PbS + 2SO_2$ . Die hohe Temp. bedingt große Verdampferverluste. Die Rückstände werden in kleinen Schachtöfen (Schlackenherden) entbleit. SCHNABEL (404). — Man röstet in Herdflammöfen mit unten frei liegender Sohle, auf welche die Beschickung in der Mitte 10 bis 15 cm hoch aufgegeben wird, unter Luftzutritt und Kräbren durch die Arbeitstüren (auf jeder Seite drei), bei einer Temp., bei der sich schon  $Pb$  abscheidet, verstärkt, sobald das Ausfließen nachläßt, das Feuer, nachdem die Türen geschlossen sind, führt  $Ca(OH)_2$  ein, wodurch die Temp. erniedrigt und die M. aufgelockert wird. röstet das Gemenge von neuem, setzt wieder  $Ca(OH)_2$  zu und behandelt die M. wie vorher. Das  $Pb$  bleibt auch nach dem Aufwerfen von glühenden Kohlen und nach dem Schäumen sehr unrein. Um zu große Verluste zu vermeiden, werden bis zu 50%  $Pb$  in den Rückständen gelassen. Der Prozeß dauert je nach der Natur der Erze, der Größe der Einsätze und dem beabsichtigten Grade der Erschöpfung der Rückstände 5 bis 9 Stunden. KERL (*Handb. II, 61*); SCHNABEL (412); BALLING (65). Der Kohleverbrauch auf 1 t Erz beträgt z. B. in Holywell (Flintshire) 0.57 bis 0.76 t; der Verlust an  $Pb$  11%. PERCY (*Lead, 232*). Linares arbeitet mit 8% Verlust. COLLINS (*The Metall. of Lead and Silver I, 57*).

3. *Das Tarnowitz oder schlesische Verfahren.* — Ist eine Kombination der beiden vorhergehenden. Man läßt bei geringem Brennstoffverbrauch und bei kleinen Verlusten möglichst viel  $Pb$  ausbringen und arbeitet deshalb in großen Oefen und bei möglichst niedriger Temp. Die stark bleihaltigen Rückstände werden in Schachtöfen entbleit. SCHNABEL 405). — Man röstet in Oefen, die an jeder Längsseite vier Arbeitsöffnungen haben, und deren Herd sich zum Ende hin allmählich zu einem Sumpfe vertieft, in gleichmäßig 8 bis 10 cm hoher Erzschicht bei dunkler Rotglut (500° in 60°) unter acht- bis zehnmaligem Wenden 4 Stunden lang, wobei der Fuchsschieber nur so weit geöffnet ist, daß  $SO_2$  bequem entweichen kann, und leitet darauf durch stärkeres Feuern und fließiges Durcharbeiten der Masse die 7 Stdn. dauernde Reaktionsperiode ein. Die Rk. wird durch Zusatz von  $PbO$  enthaltenden Hüttenprod. (wie Flngstaub, Abstrich, Glätte) gefördert. Das Flüssigwerden der Massen wird



durch Regulierung des Luftzugs und Einrühren von  $\text{Ca(OH)}_2$  vermieden. Durch das Durchrühren bei geöffneten Türen kühlen sich die Massen ab, und das Pb hört auf zu fließen; gleichzeitig findet die weitere Oxydation von noch unzersetztem PbS statt. Durch verstärkte Feuerung bei geschlossenen Türen wird von neuem Pb ausgeschmolzen. Abkühlung und Wiedererhitzen wiederholen sich in Zwischenräumen von  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Stunden bis 5 Mal. Drei Stunden nach Beginn der Reaktionsperiode erfolgt der erste Abstich, der Jungferblei mit verhältnismäßigem Reichtum an Ag (0.17% bis 0.20%) liefert. Die weiteren zwei bis drei Abstiche erfolgen in Zeiträumen von  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Stunden und geben Pb mit nur 0.05% Ag. Es werden 60% bis 65% Pb ausgebracht; der Rest ist in den Rückständen enthalten. Der Brennstoffverbrauch beträgt 40 bis 50 kg Kohlen auf 100 kg Erz, der Verlust an Pb 4.55%. SCHNABEL (419).

4. *Das französische oder Bretagne-Verfahren.* — Ist charakterisiert durch langes Rösten bei niedriger Temp. und durch die sich unmittelbar daran anschließende Reduktion mit Kohle bei hoher Temp. Das Verf., durch das besonders an  $\text{SiO}_2$  reiche Erze zugute gemacht werden sollten, hat große Mängel und ist durch die Röstreduktionsarbeit verdrängt worden. TH. FISCHER (*Leitf. Metall., Leipzig 1904*, 232).

γ) *Die Röstraktionsarbeit in Herdöfen.* — Man arbeitet in niedrigen Gebläseöfen auf ein Gemenge von Erz und Kohle. Infolge der nach oben abnehmenden Temp. wird das Erz über der Form abgeröstet, worauf bei seinem Niedergehen in der heißen Formgegend die Rk. von PbO und  $\text{PbSO}_4$  auf das unzersetzte PbS, bzw. die Reduktion des PbO durch Kohle stattfindet. — Bei der *schottischen Arbeit* wird der Ofen nicht gekühlt, sodaß nach 8 bis 12 stündigem Betriebe eine längere Unterbrechung des Betriebes erfolgen muß. Das direkte Bleiausbringen beträgt 74.44%. SCHNABEL (428). — Die *amerikanische Arbeit* kühlt den Ofen. Man unterscheidet den Herd mit Luftkühlung oder Rossie-Ofen, den Herd mit Wasserkühlung und den Jumbo-Herd oder Moffet-Herd mit Luft- und Wasserkühlung. Im Rossie-Ofen werden zu Bleiberg in 12 Stunden 2000 kg Erz verarbeitet. Auf dem Herd mit Wasserkühlung werden in Missouri in 8 Stunden  $1\frac{1}{2}$  t Erz durchgesetzt. Im Moffet-Herd verarbeitet die Lone Elm Mining and Smelting Company zu Joplin, Jasper County, Missouri, in 24 Stunden 13500 kg blendehaltiges Erz mit 70% bis 73% Pb auf Pb und bleihaltigen Flugstaub zur Farbenbereitung bei 1080 kg Brennstoffverbrauch. Gegenüber dem Flammofenverfahren besitzt der Herdofenprozeß folgende Vorteile: größere Einfachheit, billigere Herstellung und Erhaltung des Apparates, geringeren Brennstoffverbrauch, größere Produktion (die 4 bis 5 fache des Kärnthner Prozesses); dagegen die Nachteile: größere Pb-Verflüchtigung, also geringeres Ausbringen (2% bis 3%), ungesunde Arbeit, Notwendigkeit der Unterhaltung eines Gebläses, einer größeren und geschickteren Bedienungsmannschaft. Auch Ag verflüchtigt sich. KERL bei MUSPRATT (*Enzyklop. Handb. techn. Chem., Braunschweig 1888*, 4. Aufl., I, 1536); SCHNABEL (478).

a<sup>3</sup>) *Die Röstreduktionsarbeit.* α) *Allgemeines.* — Anwendbar ist jeder Bleiglanz mit einem Gehalt an Pb bis herab zu 10%. Im Gegensatz zur Röstreaktionsarbeit sind brauchbar Erze, die reich an  $\text{SiO}_2$  und Basen sind, und solche, die S, As und Sb enthalten. Durch das *Rösten* sollen PbS und die fremden Sulfide nach Möglichkeit in die Oxyde übergeführt, As und Sb verflüchtigt werden. Bei der gewöhnlichen oxydierenden Röstung läßt sich aber die B. erheblicher Mengen  $\text{PbSO}_4$  nicht vermeiden. Vgl. z. B. PLATTNER (*Die metall. Röstprozesse, Freiberg 1856*, 145) [Ueber vollständige Abrüstung siehe Abschnitt β<sup>2</sup>) (S. 33)]. Das  $\text{PbSO}_4$ , das im Schachtofen wieder zu PbS reduziert werden und so verloren gehen würde, wird in den meisten Fällen am Ende der Röstung durch Zusatz von Quarz in Bleisilikat übergeführt. Durch das *Schmelzen* der gerösteten Erze in Schachtofen soll das Pb aus PbO durch Kohle, aus dem Silikat durch Kohle und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ausgeschieden werden. PbS wird durch Fe zers. Ag und Au sollen in das Pb übergeführt, die anderen fremden Bestandteile verschlackt oder verflüchtigt werden. — *Verhalten der Beimengungen:* ZnS macht Schlacke und Stein streng fl. Die Zinkdämpfe verengen teilweise den Ofen durch Ansatz von ZnO (Ofengalmei) an den kälteren Teilen, teils reißen sie Pb und Ag mit sich. ZnO geht z. T. in die Schlacke. Basische an Fe reiche Schlacken vermögen das ZnO zu lösen, ohne daß die M. streng fl. wird. Ein anderer Teil von ZnO wird im heißesten Teil des Ofens zu Zn reduziert,

das die oben erwähnten Nachteile veranlaßt. Verb. des As bilden Speise, in die Fe, Cu, Ag und ein Teil des Pb gehen. Ein Teil As wird verflüchtigt und veranlaßt auch die Verflüchtigung von Ph und Ag. Kleine Mengen As gelangen auch in das Pb. Sb geht in das Ph und macht es spröde; veranlaßt auch die Verflüchtigung von Ph und Ag. Cu geht z. T. in das Pb und verringert seinen Handelswert. Ein anderer Teil sammelt sich im Stein. KERL (*Handb.* II, 168); SCHNABEL (439).

$\beta$ ) *Das Rösten.*  $\beta^1$ ) *Allgemeines.* — Chemisch wirksam ist bei allen Röstmethoden nur der atmosphärische O. Er wirkt nach  $PbS + 3O = PbO + SO_2 + 104.2 \text{ Kal.}$  Der O muß möglichst mit allen Erzteilchen in Berührung gebracht werden. Am einfachsten geschieht dies, indem man Luft durch die Erzmasse bläst. Die älteren Verf. der Oberflächenröstung müssen mühsames Wenden, Schaufeln und Krählen zu Hilfe nehmen. F. RICHTER (*Beiträge z. Theorie des Huntington-Heberlein-Prozesses u. der ihm verwandten Verblaseverff.*, Dissert., Dresden (Leipzig-Borna) 1909, 73).

$\beta^2$ ) *Die oxydierende Oberflächenröstung.* — Wird in Haufen, Stadeln, Schacht-, Flamm- oder Gefäßöfen vorgenommen. 1. *Das Rösten in Haufen und in Stadeln.* — Wird nur noch ausnahmsweise bei bleiarmer kiesigen Erzen, solchen, die gleichzeitig ZnS enthalten, und bei in Schachtöfen vorgerösteten Stückerzen benutzt. SCHNABEL (443, 447). Mit Vorteil angewendet wird das Rösten in Haufen im Unterharz, auf Herzog Juliiushütte bei Astfeld und auf Frau Sophienhütte bei Langelsheim. Die Erze, die dort geröstet werden, sind Pb-arme, Schwefelkies, Zinkblende und Schwerspat enthaltende Erze des Rammelsbergs, mit 27.5% ZnS. Es werden nur Stückerze geröstet.

2. *Das Rösten in Schachtöfen.* — Geschieht nur, wenn die Röstgase von kiesigen oder blendigen Erzen zur  $H_2SO_4$ -Fabrikation verwendet werden sollen. Man unterscheidet *Kiesbrenner*, d. h. niedrige Oefen (gewöhnlich 1 m hoch) mit einem ans drehbaren Röststäben bestehenden Roste, und *Kilns*, höhere Oefen (bis  $4\frac{1}{2}$  m) mit oder ohne Rost. Erze in Stückform werden in Kilns geröstet, kiesreiche in Kiesbrennern, pulvrige Erze in Schüttöfen. — Vorteile der Schachtöfen-Röstung: Kein Brennstoffverbrauch; die Rösttemp wird durch die Verbrennung des S unterhalten. Nachteile: Unvollständige Röstung, daher Nachrösten in Haufen, Stadeln oder Flammöfen erforderlich; hohe Arbeitslöhne. SCHNABEL (448).

3. *Das Rösten in Flammöfen.* — Man verwendet nur Herd-Flammöfen, und zwar mit fest stehender oder mit beweglicher Arbeitskammer. Die ersteren zerfallen in solche mit Handbetrieb und solche mit Maschinenbetrieb. Bei denen mit Handbetrieb unterscheidet man Oefen mit diskontinuierlichem und mit kontinuierlichem Betriebe, *Fortschäufelungsöfen*. Gegenwärtig werden grundsätzlich Fortschäufelungsöfen benutzt, und zwar solche mit einem Herde und Arbeitsöffnungen an den beiden langen Seiten. Die Oefen mit diskontinuierlichem Betriebe sind wegen starken Brennstoffverbrauchs und hoher Arbeitslöhne abgeschafft worden. In den Herdflammöfen mit fest stehender Arbeitskammer und Maschinenbetrieb werden die Erze durch maschinelle Vorrichtungen durchgerührt und fortbewegt. Solche Oefen sind die von O'HARRAT-BROWN, ROPP, PEARCE und BROWN. SCHNABEL (458). Der Ofen von BROWN ist, wie der von PEARCE, ein auf eine größere Erstreckung unterbrochener Ringofen von der Gestalt eines Hufeisens oder einer Ellipse. Im Hufeisenofen (Horseshoe Furnace) werden nach HOFMANN (*The Metallurgy of Lead* 1899, 183) in 24 Stunden 25 t eines Gemenges von PbS und ZnS mit 20% bis 25% S, 8% Zn und 15% Pb auf 3.5% bis 4% S abgeröstet, d. i. auf den Quadratfuß Herdfläche 47.6 engl. Pfund geröstetes Erz. Das Erz bleibt 12 bis 14 Stdn. im Ofen. Der Brennstoffverbrauch beträgt 16% Lignite vom Gewichte der rohen Erze. Die Herdflammöfen mit beweglicher Arbeitskammer sind rotierende Zylinder, die entweder intermittierend (BRÜCKNER) oder kontinuierlich (WHITE, HOCKING-OXLAND, HOWELL) arbeiten. Sie kommen nur in Betracht bei an Pb nicht zu reichen, nicht sinternden, kiesigen oder blendigen Erzen in Gegenden, in denen die Löhne sehr hoch sind. SCHNABEL (459). — Der Röstbetrieb in Fortschäufelungsöfen geschieht so, daß die Beschickung in der Nähe der Fuchsbrücke eingesetzt und allmählich nach dem Gegenstromprinzip der Feuerbrücke zugearbeitet wird. Sollen, wie beim *Schlackenrösten*, die Sulfate im letzten Teil der Röstperiode durch

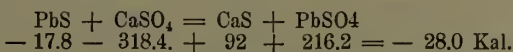
SiO<sub>2</sub> zers. werden, so bleibt die Erzpost lange in der Nähe der Feuerbrücke. Sie wird früher entfernt, wenn man *Sinter-* oder *Staubröstung* vorzieht, so bei bleiarmer Erzen (damit der Brennstoffverbrauch nicht so hoch wird), bei silberreichem (damit sich kein Ag verflüchtigt) und bei kupferreichen (damit sich nicht Cu<sub>2</sub>S im Stein ansammelt). Arme Erze und solche, die Schwefelkies, Zinkblende, As und Sb enthalten, werden vorgeröstet. TH. FISCHER (*Leitf. Metall., Leipzig 1904, 233*).

4. *Das Rösten in Gefüßöfen.* — Wird nur ausnahmsweise mit kiesigen Bleierzschlichen, die stark sintern, vorgenommen, wenn die Röstgase zur Darst. von SO<sub>2</sub> dienen sollen. Eine Zers. des Bleisilikats durch SiO<sub>2</sub> ist nicht ausführbar. SCHNABEL (483).

β<sup>3</sup>) *Verblaseverfahren.* — Nach HUNTINGTON-HEBERLEIN (*D. R.-P. 95 601 (1897)*), dessen Verf. in Pertusola bei Spezia (Italien) ausgearbeitet wurde, wird der Bleiglanz mit CaO in Flammöfen bei etwa 700° (heller Rotglut) unter Luftzutritt vorgeröstet, und das h. pulverförmige Röstgut sofort mit gepreßter Luft in birnenförmig gestalteten Konvertern bei 500° behandelt. Je nach dem Gehalt der Erze an S werden 6% bis 15% CaO zugesetzt. Es findet beim Abkühlen auf 500° unter lebhafter Entw. von SO<sub>2</sub> eine sehr energische Oxydation zu PbO statt. Welche Rolle das CaO spielt, ist nicht mit Sicherheit festgestellt. SCHNABEL (461). Der Zuschlag ist nicht für die Röstung, sondern nur für das nachfolgende Schachtofenschmelzen nötig. HUNTINGTON-HEBERLEIN (*Engl. P. 13 454 (1903)*). SAVELSBERG (*D. R.-P. 171 215 (1906)*) verbläst das mit Kalkstein, kieseligen Zuschlägen und W. gemischte Erz ohne Vorrösten direkt im Konverter. Das Verf. ist auf Bleiglanz mit quarziger Gangart und wenig Zinkblende auch bei in weiten Grenzen veränderlichen Mengen von Kalkstein und Quarz mit Vorteil verwendbar. Am besten bewährt sich — rücksichtlich der physikalischen Beschaffenheit des Röstguts, der Entfernung des S und der Verluste an Pb und Ag — ein Kalksteinzuschlag von 20% bis 26% vom Erzgewichte, wenn die Schlackenbildner in solchen Mengen vorhanden sind, daß beim Verschmelzen eine Singulosilikatschlacke entstehen würde. Bei einer Subsilikatbeschickung werden die günstigsten Ergebnisse mit einem Zusatz von 10% CaO erhalten. Die Gebläseluft mit niedriger Pressung ist ein besseres Entschwefelungsmittel und verursacht geringere Metallverluste als Wind von hohem Drucke. H. O. HOEMANN, REYNOLDS u. WELS (*Trans. Am. Inst. Min. Eng. 33, 37; Oesterr. Z. Berg-Hüttenw. 55, 356; Techn. J. B. 1907, 275*). In ähnlicher Weise von G. A. PUCHARD (*Trans. Am. Inst. Min. Eng. 34, (1908) 603; Techn. J. B. 1907, 276*) im Laboratorium angestellte Versuche mit Bleikonzentraten von Missouri-Erzen (68.74% Pb, 5.77 Zn, 0.77 Fe, 3.04 SiO<sub>2</sub>, 2.53 CuO, 13.9 S) hatten ungünstige Ergebnisse. CARMICHAEL (*Engl. P. 17 580 (1902)*) mengt die Erze mit Gips oder Anhydrit und verbläst ohne Vorrüstung. Auf einem der Werke der Brokenhill Propriety Co., wo dieses Verf. mit Erfolg ausgeführt wird, und wo sehr zinkreiche Bleierze zu verarbeiten sind, wird der entwässerte Gips mit der gleichen Menge Konzentrat und der dreifachen Menge Schlamm von der Aufbereitung gemischt, unter Zusatz von W. durchgearbeitet und noch feucht zu Stücken aufgebrochen. Diese werden getrocknet, wobei sie unter Rückbildung von Gips erhärten und in den angeheizten Konverter gebracht. Man regelt die Windzufuhr so, daß nach der Abgabe der noch vorhandenen Feuchtigkeitsmengen ein Röstgas mit etwa 10% SO<sub>2</sub> entsteht. X. [unbekannter Autor] (*Eng. Min. J. 80, (1905) 778; Metall. 2, (1905) 578*); BORCHERS (*Metall. 2, (1905) 6*). — Die GESELLSCHAFT DER EMSER BLEI- UND SILBERWERKE (*D. R.-P. 142 932 (1903); Techn. J. B. 1903, 199*) verbläst direkt im Konverter ohne Zuschlag und ohne Vorrüstung. Nach P. RICHTER (*Dissert., 62*) sind die Verff. ohne Vorrüstung nicht für alle Erze geeignet, wenn sich der Gehalt des Zuschlages in rentablen Grenzen halten soll. SAVELSBERG [siehe oben] will, um ein vorzeitiges Zusammenschmelzen der Konvertercharge zu verhindern, einer zu schnellen Erhitzung durch Verblasen mit sauerstoffarmer Luft steuern. — *Erklärungsversuche* der Verff.: Bei der Vorröstperiode bildet sich aus CaO und O bei 700° CaO<sub>2</sub>, das in der folgenden Periode bei 500° PbS zu PbSO<sub>4</sub> oxydiert. HUNTINGTON u. HEBERLEIN. CaO<sub>2</sub> bildet sich nicht, da es bei dieser Temp. nicht stabil sein kann. BORCHERS (*Metall. 2, (1905) 2*); C. GUILLEMAIN (*Metall. 2, (1905) 433*); M. HUTCHINGS (*Eng. Min. J. 80, (1905) 726*). Nach BORCHERS könnte jedoch die B. von Calciumplumbat oder -plumbit aus dem durch Röstung entstandenen PbO, CaO und O angenommen werden. Dafür spricht nach BORCHERS u. L. HUPPERTZ [bei BORCHERS

(*Elektrometallurgie*, 3. Aufl., Leipzig 1903, 467)], daß das Vorrösten bei 700° ganz wegfallen kann, wenn mit CaO bei niedriger Temp. geröstet, und das entstandene Plumbat im angewärmten Konverter zugeschlagen wird. Nach D. CLARK (*Eng. Min. J.* 78, 630; *Techn. J. B.* 1904, 243) und CARMICHAEL (*Eng. Min. J.* 79 (1903)) wird das Calciumplumbat als Endprod. erhalten; nach CLARK gemäß  $\text{CaSO}_4 + \text{PbO} = \text{CaPbO}_3 + \text{SO}_2$ , nach CARMICHAEL vermutlich [s. RICHTER (*Dissert.*, 50)] gemäß  $\text{CaS} + 5\text{PbO} = \text{CaPbO}_3 + 4\text{Pb} + \text{SO}_2$  oder  $2\text{CaS} + 8\text{PbO} = \text{Ca}_2\text{PbO}_4 + 7\text{Pb} + 2\text{SO}_2$ . HUPPERTZ will Calciumplumbat im Röstgut nachgewiesen haben; RICHTER konnte es im allgemeinen nicht finden. Beim Zusammenrösten von Bleiglanz mit CaO und Kalkstein (aber nicht mit Gips) werden nur dann geringe Mengen erhalten, wenn man unter beständigem Krählen mehrere Stunden bei 700° in der Muffel stehen läßt, sodaß die Gemenge tot rösten. Sollte die B. von Calciumplumbat tatsächlich vor sich gehen, so kann sie nach RICHTER (39) nur eine sekundäre Erscheinung sein, die für den ganzen Entschwefelungsprozeß nicht die geringste Bedeutung hat. HUTCHINOS (*Eng. Min. J.* 80, (1905) 726) bestreitet nicht die B. von Calciumplumbat, bezweifelt dagegen die Uebertragung von O dadurch. Die B. von Calciumplumbat ist nach RICHTER (25) sowohl im Röstofen als im Konverter ausgeschlossen. Die Rk. von  $\text{PbSO}_4$  auf PbS soll nach HUNTINGTON u. HEBERLEIN stattfinden nach  $\text{PbS} + 3\text{PbSO}_4 = 4\text{PbO} + 4\text{SO}_2$ . Dazu bedarf es nach BORCHERS der B. großer Mengen von Sulfat gleich bei Beginn des Betriebes, wie denn auch CARMICHAEL [s. oben]  $\text{CaSO}_4$  als Zuschlag empfiehlt. Nach RICHTER (60) ist aber die B. großer Mengen von Sulfaten nur dann wichtig, wenn bei Erzen mit sehr hohem Sulfidschwefelgehalt vor dem Verblasen eine Vorröstung nötig ist. Sonst wirken die Sulfate ( $\text{CaSO}_4$ ) oder Sulfatbildner (CaO, Kalkstein) nur wie andere indifferente Körper (wie pulverisierte Blei-, Kupferstein-, Eisenschweißschlacken, Kiesabbrände). Nach SAVELSBORO (*Metall.* 2, (1905) 5) wirkt der Kalkstein bei seinem Verf. so, daß er ein zu frühes Zusammensintern der M. verhindert, daß er die Temp. im Konverter durch Wärmebindung mäßigt, und zwar sowohl bei seinem Zerfall in CaO und  $\text{CO}_2$ , als auch bei seiner Verschlackung zusammen mit dem PbO und der Gangart des Erzes (wodurch Schmelzen des Bleiglanzes, Flugstaubbildung und Ausscheiden von Pb vermieden oder doch in unschädlichen Grenzen gehalten werden), und schließlich dadurch, daß intermediär  $\text{CaSO}_4$  gebildet wird, das bei der Verschlackung in  $\text{CaSiO}_3$  übergeht. Dadurch wird  $\text{SO}_2$  frei, das wiederum dem S des Erzes gegenüber ein kräftiges Oxydationsmittel darstellt. SAVELSBORO setzt demnach die physikalische Wrkg. des Zuschlags an die vorderste Stelle. Dies tut auch RICHTER (54), nach dem beim Rösten nur der O der atmosphärischen Luft unbedingt chemisch mitwirken muß [vgl. S. 32]. — *Wirkung der Kieselsäure*: SAVELSBORO und nach ihm M. HUTCHINOS betonen die Notwendigkeit des  $\text{SiO}_2$  für die Verschlackung im Konverter.  $\text{SiO}_2$  wirkt nach RICHTER (70 a) chemisch, indem es (1) die für den Hochofen schädlichen Sulfate zerlegt, wodurch  $\text{SO}_3$  gebildet wird, das wieder oxydierend wirkt, (2) mit dem PbO und der Gangart leicht schmelzende Doppelsilikate bildet, die günstig für die spätere Reduktion im Hochofen sind, (3) bei dieser Silizierungs-Wärme bindet, wodurch es die Konvertercharge kühlt; b) physikalisch, indem es (1) bei der Silizierungs-Temp. die Rolle des Zuschlags übernimmt, (2) das Röstgut aus dem für den Hochofen ungeeigneten pulverförmigen in den stück- und schlackenförmigen Zustand überführt. Nach WL. MOSTOWITSCH (*Metall.* 4, (1907) 647) schützt  $\text{SiO}_2$  bei höheren Temp., das PbO vor Sulfatierung (durch entweichendes  $\text{SO}_2$  und  $\text{SO}_3$ ) und befördert auf diese Weise die Abröstung. Das entstehende Bleiglas löst neue Mengen PbO auf. Die Löslichkeit des PbO steigt mit zunehmender Temp. Nach H. O. HOFMANN u. WL. MOSTOWITSCH (*Trans. Am. Inst. Min. Eng.* 34, (1908) 503; *Oesterr. Z. Berg-Hüttew.* 57, 362; *Techn. J. B.* 1909, I, 273) zers.  $\text{SiO}_2$  das  $\text{CaSO}_4$  bei höherer Temp. Die Zers. beginnt bei 1000° und ist praktisch bei 1250° vollendet:  $4\text{CaSO}_4 + \text{SiO}_2 = \text{Ca}_4\text{SiO}_6 + 4\text{SO}_2 + 2\text{O}$  (B. von Subsilikat);  $\text{CaSO}_4 + \text{SiO}_2 = \text{CaSiO}_3 + \text{SO}_2 + \text{O}$  (B. von Bisilikat);  $2\text{CaSO}_4 + \text{SiO}_2 = \text{Ca}_2\text{SiO}_3 + 2\text{SO}_2 + 3\text{O}$  (B. von Singulosilikat);  $2\text{CaSO}_4 + 3\text{SiO}_2 = \text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_8 + 2\text{SO}_2 + 2\text{O}$  (B. von Trisilikat). Die Bildungstemp. des Calciumsilikats liegt unter seinem F. Auch  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zers.  $\text{CaSO}_4$  bei 1100° bis 1250°, nach:  $\text{CaSO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2 + \text{O}$ . Auf Bleiglanz wirkt  $\text{CaSO}_4$  nicht. PbS wird nur durch die Gebläseluft oxydiert, denn das bei der Temp. der Zers. des  $\text{CaSO}_4$  entstandene  $\text{SO}_3$  zerfällt sofort in  $\text{SO}_2$  und O und kann daher in dem heißen Teile der Beschickung keine oxydierende Wrkg. hervorbringen. In dem oberen kühleren Teile der Birne könnte wohl etwas  $\text{SO}_3$  durch die katalytische Wrkg. der Beschickung aus  $\text{SO}_2$  und O entstehen. Aber es dürfte kaum oxydierend wirken, da dies eine endothermische Rk. wäre, die exothermische der Oxydation des PbS durch die Gebläseluft aber wahrscheinlicher ist. Diese Rkk. werden dargestellt durch:  $\text{SO}_3 = \text{SO}_2 + \text{O} - 22600 \text{ cal.}$ ;  $\text{PbS} + 3\text{O} (\text{Luft}) = \text{PbO} + \text{SO}_2 + 104000 \text{ cal.}$  Die Zers. des  $\text{CaSO}_4$  mit dem gleichzeitigen Zerfall des  $\text{SO}_3$  entspricht zwei stark endothermischen Rkk., die der stellenweise stattfindenden Ueberhitzung und demzufolge einem vorzeitigen Flüssigwerden der Beschickung entgegenwirken:  $\text{CaSO}_4 = \text{CaO} + \text{SO}_3 - 95600 \text{ cal.}$ ;  $\text{SO}_3 = \text{SO}_2 + \text{O} - 22600 \text{ cal.}$  Das durch die Beschickung aufsteigende  $\text{SO}_2$  lockert den Birneninhalt auf und fördert so die Oxydation. Vom thermischen Standpunkte aus scheint die Anwendung des Gipses bei den Verblasprozessen vorteilhafter als jene des Kalksteins zu sein, weil letzterer bei seiner Zers. weniger Wärme verbraucht:  $\text{CaCO}_3$ .

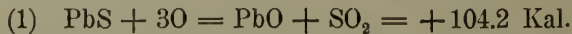
=  $\text{CaO} + \text{CO}_2 - 45\,150$  cal. Da die Temp. bei Durchführung des gewöhnlichen Röstprozesses selten über  $1000^\circ$  erhöht wird, so wird das etwa vorhandene  $\text{CaSO}_4$  nicht zers. und muß so den Gehalt des Röstgutes an S erhöhen. — Nach D. CLARK (*Eng. Min. J.* 78, 630; *Techn. J. B.* 1904, 243) [vgl. a. RICHTER (401)] verläuft das HUNTINGTON-HEBERLEIN-Verf. nach: (1)  $\text{CaO} + \text{PbS} = \text{CaS} + \text{PbO}$ ;  $\text{CaS} + 4\text{O} = \text{CaSO}_4$ . (2)  $\text{CaSO}_4 + \text{PbO} = \text{CaPbO}_3 + \text{SO}_2$ . (3)  $\text{CaSO}_4 + \text{PbS} = \text{CaS} + \text{PbSO}_4$ ;  $\text{CaS} + 4\text{O} = \text{CaSO}_4$ . (4)  $\text{CaSO}_4 + \text{PbS} + \text{O} = \text{CaPbO}_3 + \text{SO}_2$ . Die Verss. von RICHTER (*Dissert.*, 43, 45, 46) ergaben: Werden nach Gleichung (1) fein gestoßener Bleiglanz und chemisch reines CaO im mol. Verhältnis innig gemengt und  $3\frac{1}{2}$  Stunden bei  $700^\circ$  auf einem Röstscherben in der Muffel eines Gasofens unter fleißigem Krählen geröstet, so läßt sich keine Spur von Sulfidschwefel, Sulfat in großer Menge nachweisen. [Ueber die quantitative Best. s. gleichfalls RICHTER.] Wird nach Gleichung (2) ein mol. Gemenge von  $\text{CaSO}_4$  und  $\text{PbO}$  4 Stunden (oder 30 Minuten) lang ebenso behandelt, so ist qualitativ keine Spur einer B. von Plumbat, quantitativ keiu Verlust an S zu bemerken. Wird nach der Gleichung (3) ein mol. Gemenge von reinem Gips und gestoßenem Bleiglanz nach und nach auf  $700^\circ$  gebracht, einige Stunden in der Muffel geröstet, und dann im Porzellantiegel 20 Minuten lang dem heftigsten Gebläsefeuer ausgesetzt, so ist sämtliches Ca noch als  $\text{CaSO}_4$  vorhanden, und haben sich außer  $\text{PbSO}_4$  auch  $\text{PbO}$  und  $\text{SO}_2$  gebildet. Trotz der Ggw. des O der Luft war also der eine Teil des Gemenges, das  $\text{CaSO}_4$ , überhaupt nicht in Rk. getreten. Wird nach DOELTZ (*Metall.* 2, (1905) 460) das Gemenge im elektrischen Ofen im  $\text{CO}_2$ -Strom 1 Stunde lang langsam auf  $850^\circ$  erhitzt und im  $\text{CO}_2$ -Strom erkalten gelassen, oder wird das Gemenge im N-Strom im Platinwiderstandsofen bis auf  $1030^\circ$  erhitzt und im N-Strom erkalten gelassen, so treten  $\text{CaSO}_4$  und  $\text{PbS}$  nicht miteinander in Rk. Im Gegenteil wird aus  $\text{PbSO}_4$  und  $\text{CaS}$  beim Zusammenreiben im Porzellanmörser  $\text{PbS}$  und  $\text{CaSO}_4$  gebildet. Die Unmöglichkeit der Gleichung (4), die nach RICHTER (43) wohl heißen soll:  $\text{CaSO}_4 + \text{PbS} + 3\text{O} = \text{CaPbO}_3 + 2\text{SO}_2$ , ergibt sich aus der Prüfung von (2). Nach RICHTER's Verss. ist es unmöglich, daß sich Plumbate und  $\text{SO}_2$  zu gleicher Zeit bilden können, da das frei werdende  $\text{SO}_2$  mit dem O der Luft die gegen Säuren sehr empfindlichen Plumbate sofort zers. und Sulfate bilden würde. Nach A. D. CARMICHAEL (*Engl. P.* 17580 (1902)) [vgl. INGALLS (*Eng. Min. J.* 80, (1905) 726)] lauten die Gleichungen: (1)  $\text{PbS} + \text{CaSO}_4 = \text{CaS} + \text{PbSO}_4 = -28$  Kal. (2)  $\text{CaS} + 4\text{O} = \text{CaSO}_4 = +226.4$  Kal. (3)  $\text{CaS} + 5\text{PbO} = \text{CaPbO}_3 + 4\text{Pb} + \text{SO}_2$  oder:  $2\text{CaS} + 8\text{PbO} = \text{Ca}_2\text{PbO}_4 + 7\text{Pb} + 2\text{SO}_2$ . Gleichung (1) ist (wie die CLARK'sche Gleichung (3)) nach DOELTZ unmöglich; auch schon wenig wahrscheinlich nach den von W. C. ROBERTS-AUSTEN (*An introd. to the study of metall.*, London 1902) zusammengestellten thermochemischen Daten:



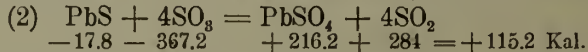
Gleichung (2) kann nach RICHTER (49) vielleicht als gültig angenommen werden. Werden nach den Gleichungen (3) mol. Gemenge von chemisch reinem  $\text{CaS}$  und  $\text{PbO}$  auf umgekehrten Porzellandeckeln schwach erhitzt, so kommt die M. an einer Stelle ins Erglühen, das sich dann zunderförmig weiter fortsetzt, und man erhält ohne Entw. von  $\text{SO}_2$  große Mengen von  $\text{PbS}$  und  $\text{CaO}$ . Bei viel  $\text{PbO}$  und wenig  $\text{CaS}$  wird ein grünlichgraues, bei wenig  $\text{PbO}$  und viel  $\text{CaS}$  ein grauschwarzes Glühprod. erhalten. Der grau färbende Bestandteil war in allen Fällen neu gebildetes  $\text{PbS}$ . Durch dessen Oxydation erhält man nur Spuren von  $\text{SO}_2$ , erst bei stärkerem Erhitzen bedeutendere Entw. Das Glühprod. enthält  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{PbO}$  und  $\text{CaO}$ . RICHTER. Nach M. HUTCHINGS (*Eng. Min. J.* 80, (1905) 726) besteht die Wrkg. des Zuschlags vor allem in den katalytischen Eigenschaften des  $\text{CaO}$  und des  $\text{CaSO}_4$ . [Vgl. RICHTER (57).] Nach C. GUILLEMAIN (*Metall.* 2, (1905) 433) wirkt  $\text{CaO}$  durch Milderung der nach  $\text{PbS} + 3\text{O} = \text{PbO} + \text{SO}_2 = +99.8$  Kal. entwickelten starken örtlichen Hitze [vgl. oben], ähnlich wie Quarzsand, zerkleinerte Bleischlacke, Eisenschweißschlacke, gepulverte Eisenerze, Spat oder Minette, zerkleinerte Kupfersteinschlacke. Das durch Vorröstung gewonnene  $\text{PbSO}_4$  übernimmt gleichsam die Rolle des Zuschlags, wirkt aber auch chemisch nach  $\text{PbS} + 3\text{PbSO}_4 = 4\text{PbO} + 3\text{SO}_2 = -187$  Kal., also wieder durch Erniedrigung der Rk.-Temp. [Vgl. RICHTER (59).] Nach P. WEILLER (*Chem. Ztg.* 32, (1908) 342) verläuft das Verf. nach: (1)  $\text{PbS} + 4\text{O} = \text{PbSO}_4$ ; (2)  $\text{PbS} + 3\text{O} = \text{PbO} + \text{SO}_2$ ; (3)  $\text{PbS} + \text{CaO} = \text{CaS} + \text{PbO}$ ; (4)  $\text{CaS} + \text{PbSO}_4 = \text{CaSO}_4 + \text{PbS}$ . Letzteres reagiert wieder, mit dem O der Luft nach (1) und (2), sodaß der S teils in  $\text{CaSO}_4$  übergeht, teils als  $\text{SO}_2$  entweicht. Rkk. (1) und (2) sind altbekannt. Nach (3) wurde die Rk. experimentell nachgewiesen, wenn auch nicht die quantitative Menge S umgesetzt wurde. Die Rk. hat bei gewöhnlicher Temp. eine kleine negative Wärmetönung ( $-6.41$  Kal.), die bei hoher Temp. leicht positiv werden kann. Nach dem Vorrösten wird wohl die Hälfte des S umgesetzt sein. Das Fertigrostprod. enthält beinahe sämtlichen S als Sulfat, nicht als  $\text{PbSO}_4$ , und eine beträchtliche Menge von  $\text{Pb}$ . Wahrscheinlich oxydiert sich im Konverter  $\text{PbS}$  wieder zu  $\text{PbO}$ ,  $\text{PbSO}_4$  und  $\text{SO}_2$ . Es wird weiteres  $\text{PbSO}_4$  gebildet, und bei der entstehenden hohen Temp. wirken auch  $\text{PbSO}_4$  und  $\text{PbO}$  auf  $\text{PbS}$  und geben Blei.  $\text{SiO}_2$  dürfte die Rk. kaum beeinflussen, weil es eben genügen würde, einen Teil des  $\text{CaO}$  zu binden. Rk. (4) wurde

durch DOELTZ [s. oben bei CKARK (3)] nachgewiesen. Nach RICHTER (*Chem. Ztg.* 32, (1908) 632) müßte aber, falls wirklich CaS im Röstgut wäre, die Umsetzung  $\text{CaS} + \text{PbO} = \text{PbS} + \text{CaO}$  erfolgen und nicht umgekehrt. Wird ein gut zusammengeriebenes Gemenge von CaS und PbO erhitzt, so kommt es zum Glühen, das sich nach Wegnahme der Flamme fortsetzt. Die M. wird beim Erkalten grau bis grauschwarz infolge der B. von PbS. Wird weiter erhitzt, so verflüchtigt sich etwas  $\text{SO}_2$ , und es bilden sich PbO und  $\text{CaSO}_4$ . Ein Gemenge von CaS und PbO führt sich mit der Zeit schon bei gewöhnlicher Temp. durch entstehendes PbS hellgrau. Die B. von CaS aus PbS und CaO in oxydierender Atm. ist danach unmöglich. — Nach R. TANDLER (*Chem. Ztg.* 32, (1908) 437) zerfällt das basische Rösten, abgesehen von Nebenvorgängen, nur in 2 Rkk.:  $\text{PbS} + 4\text{O} = \text{PbSO}_4$ ;  $\text{PbSO}_4 + \text{CaO} \rightleftharpoons \text{CaSO}_4 + \text{PbO}$ . Zur vollständigen Erklärung dient die Konstante der Rk.:

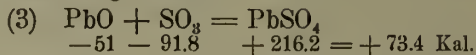
$K = \frac{[\text{PbSO}_4][\text{CaO}]}{[\text{PbO}][\text{CaSO}_4]}$  und deren Ableitungen nach der Temp. Die erste Rk. ist praktisch vollständig, weil O mit sehr großer Konz. auftritt, und  $\text{PbSO}_4$  immer fortgenommen wird. — Nach RICHTER (77) sind die Vorgänge im Konverter, verglichen mit denen im Fortschaufelungssofen folgende: Bei beiden Prozessen gilt vor allem:



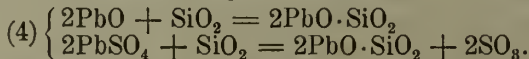
Infolge der oxydierenden Wrkg. des  $\text{SO}_2$ , das durch die Silizierung der Sulfate frei geworden ist oder sich durch die katalytische Wrkg. bestimmter Zuschläge nach  $\text{SO}_2 + \text{O} = \text{SO}_3$  gebildet hat, wird (1) begleitet von



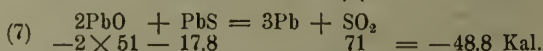
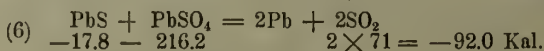
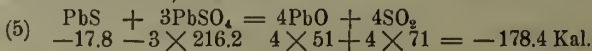
$\text{SO}_2$  wird nun zum Teil nach oben mitgerissen, zum Teil durch die katalytische Wrkg. gewisser Zuschläge oder intermediär gebildeter Verbb. unter Zuhilfenahme des O der eingeblasenen Luft zu  $\text{SO}_3$  oxydiert.  $\text{SO}_3$  wirkt dann teils nach (2), teils sulfatisiert es das neu gebildete PbO oder etwaige Basen des Zuschlags nach



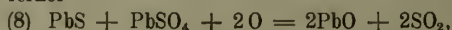
Rkk. (2) und (3) treten gleichfalls bei beiden Prozessen ein. Sie sind, wie Rk. (1), exotherm und ergeben eine hohe Oxydationshitze. Die starke Wärmeentwicklung bewirkt, daß das  $\text{SiO}_2$ , die in der Beschickung enthaltenen Basen und die neu gebildeten oder als solche zugesetzten Sulfate verschlackt, nach



Es ist derselbe Vorgang wie bei der verschlackenden Röstung im Fortschaufelungssofen. Die Verschlackung geschieht derart, daß das  $\text{SiO}_2$  sämtliche Basen siliziert und zwar analog wie im Bleihochofen in Form oder annähernder Form der Singulosilikate. Nebenrkk., die nur bei schlechtem Konvertergang oder falscher Berechnung der Röstbeschickung eintreten können, sind:



Diese drei Rkk. können erst bei höheren Temp. stattfinden, wobei Luftabschluß Vorbedingung ist. Eine Nebenrk. ist ferner



die nur bei plötzlicher hoher Wärmeentwicklung eintreten kann, wobei der Bleiglanz sofort zum Schmelzen kommt, ohne vorher Zeit zu finden, sich zu oxydieren. Gleichungen (5) bis (8) gelten auch für den Fortschaufelungsprozeß, bei dem aber Rk. (5) zu den Hauptrkk. gehört, und bei dem die Rkk. (6) und (7) infolge der dichten, luftabgeschlossenen Lagerung im Inneren der Röstpost häufiger eintreten dürften als im Konverter.

Das HUNTINGTON-HEBERLEIN-Verf. hat fast überall die alten Verf. verdrängt. Ueber Betriebsergebnisse auf der Kgl. Friedrichshütte bei Tarnowitz in Oberschlesien s. A. BIRNBAUM (*Z. B. H. Sal.* 53, (1905) 219; *Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* 53, (1905) 541; *Techn. J. B.* 1906, I, 250). Anwendung des Verf. in Australien: G. KROUPA (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* 53, (1905) 251).

γ) *Die Reduktionsarbeit oder das Schmelzen.* — Nach der Schlackenröstung besteht das Gut wesentlich aus PbO und Bleisilikat neben den Oxyden, Sulfaten und Sulfiden von Fe, Zn, Cu, As, Sb usw. Es wird in grobe Stücke zerschlagen und mit Kohle, FeO enthaltenden sowie anderen Zuschlägen und Flußmitteln, wie CaO, in Schachttöfen verschmolzen. FeO wird zugesetzt, um das Bleisilikat, das gegen CO und z. T. auch gegen festen C unempfindlich ist, in PbO zu zerlegen.

*Verhalten der fremden Bestandteile:* Eisenoxyde werden zu FeO reduziert und an SiO<sub>2</sub> gebunden. — Eisensulfate werden in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SO<sub>3</sub> oder SO<sub>2</sub> und O zers. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird zu FeO reduziert und verschlackt. — FeS zers. sich teils mit Bleisilikat zu Pb, SO<sub>2</sub> und Ferrosilikat, teils löst es sich in der Schlacke. In größerer Menge bildet es mit PbS und mit CuS Steine. — ZnO wird durch eisenhaltige Schlacken aufgelöst oder verschlackt, um so leichter, je reicher die Schlacken an Fe sind. Um die Reduktion des ZnO zu Zn (Zn-Dämpfe, B. von Ofengalmei) zu vermeiden, sucht man daher ZnO durch eine leicht fl. eisenhaltige Beschickung und Innehaltung einer nicht zu hohen Temp. nach Möglichkeit zu verschlacken. — ZnS geht sowohl in die Schlacke (in geringerer Menge als ZnO) als auch in den Stein und macht beide streng flüssig. Oft bilden Stein und Schlacke infolge des Gehaltes an ZnS nicht von einander zu trennende Gemenge, die in Schweden Skumnas genannt werden. KERL (*Handb. metall. Hüttenk.*, 2. Aufl., 1861, I, 811). Nur wenig ZnS wird im heißesten Teil des Ofens durch Fe zers. — ZnSO<sub>4</sub> wird z. T. in ZnO und SO<sub>3</sub> oder SO<sub>2</sub> und O zers., z. T. zu ZnS reduziert. — CuO und Cu<sub>2</sub>O werden zu Cu reduziert. Das Cu wird durch S gebunden und bildet mit FeS und PbS einen Stein. Fehlt S, so geht Cu teils in das Pb, teils in die Schlacke. CuS im gerösteten Erze gibt Stein. CuSO<sub>4</sub> wird teils zu CuS reduziert, teils in SO<sub>2</sub>, O und CuO zers. — Arsenate werden teils zu As reduziert, teils wird As aus ihnen verflüchtigt. As geht in die Schlacke und in den Stein. In größerer Menge bilden die Arsenate Speisen (mit Fe, Pb und Ag). Kleine Mengen As gehen in das Pb. — Antimonate verhalten sich ähnlich. Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> wird durch Fe niedergeschlagen; das ausgeschiedene Sb geht in das Pb. — Manganoxyde werden zu MnO reduziert und gehen in die Schlacke, die durch MnO leichter fl. wird. — CaO kann in der Schlacke einen Teil des FeO ersetzen. Ein zu großer Zuschlag von CaO beeinträchtigt die Schmelzbarkeit der Schlacke. — MgO macht die Schlacke zähflüssig, besonders bei Ggw. von Zn. Schon 5% MgO bringen eine Schlacke mit 8% Zn und 2% bis 3% BaO zum Erstarren. — CaF<sub>2</sub> löst schw. schm. Körper, besonders BaSO<sub>4</sub> und CaSO<sub>4</sub>, auf. — SiO<sub>2</sub> und Silikate gehen in die Schlacke. — BaSO<sub>4</sub> wird teils zu BaS reduziert, teils bei Ggw. von SiO<sub>2</sub> und FeS oder von SiO<sub>2</sub> und Fe unter Entweichen von SiO<sub>2</sub> in Baryumsilikat verwandelt. Dieses vereinigt sich mit gleichfalls gebildetem Ferrosilikat zu einem leicht fl. Doppelsilikat. Ist kein Stein vorhanden, so geht BaS völlig in die Schlacke. Stein nimmt nur eine verhältnismäßig geringe Menge BaS auf. — CaSO<sub>4</sub> verhält sich ähnlich. CaS wird von der Schlacke, besonders leicht von CaO enthaltender, aufgelöst. SCHNABEL (464); H. O. HOFMANN (*The Metallurgy of Lead*, 6. Aufl., 1901, 282).

Die Oefen sind entweder Zug- oder Gebläseschachttöfen. Die wenig benutzten Zugschachttöfen arbeiten mit Essenzug (atmosphärische Schachttöfen) oder mit Exhaustoren (Herbertzöfen). Jetzt fast allgemein werden Gebläseschachttöfen verwendet, die in der Gegend der Schmelzzone als Wassermäntel ausgebildet sind. Die Oefen haben kreisförmigen, rechteckigen oder elliptischen Horizontalquerschnitt. Bei Oefen mit kreisförmigem Querschnitt (Freiberger oder Pilz-Ofen, Ofen von Przibam, neuer Unterharzer Ofen) kann man nicht über einen beschränkten Durchmesser hinausgehen. Sonst kann der Wind bei der zulässigen Pressung nicht mehr bis zur Ofenachse vordringen, sodaß ein toter Kern entsteht. Geht man über die zulässige Windpressung (19 bis 40 mm Hg-Säule) hinaus, so wird Blei verflüchtigt, es tritt eine Reduktion von Eisen ein, und die Schmelzzone rückt im Ofen in die Höhe. Der Pilz-Ofen setzt bei 23 mm Windpressung in 24 Stunden 25 bis 32 t Erz (mit 20% bis 30% Pb und 10% Zn) und eine gleiche Menge Schlacken durch, der Ofen zu Przibam bei 40 mm Wind 22 t, der neue Unterharzer 8½ bis 10 t Erz. Der Brennstoffverbrauch beträgt 20% bis 22% vom Erzgewicht. SCHNABEL (475). Bei größerem Durchsetzquantum bevorzugt man die

Oefen mit rechteckigem oder elliptischem Querschnitt (Raschette-Ofen und neuere amerikauische Oefen), deren Wassermantel gewöhnlich nicht senkrecht, sondern geneigt ist. Der Ofen der Omaka and Grand Smelting Works setzt bei 32 mm Windpressung in 24 Stunden 60 t Beschickung (40 t Erz) durch und verbrant 30% Koks und 35% Holzkohle. Als Zustellung dient grundsätzlich die Tiegelofenzustellung, welche die Hitze gut zusammenhält, sodaß die Massen recht fl. werden, und sich besonders scharf die Schlacke vom Blei trennen läßt. SCHNABEL (497).

Der Betrieb beim Schmelzen ist mit dunkler Gicht zu führen, Beschickung und Brennstoff sind horizontal zu setzen. Satz und Windpressung (bei gegebener Formweite) sind so einzurichten, daß die Schlacke nicht über  $\frac{1}{2}\%$  Pb enthält. Die Schlackenformen sind durch W. kühlbar. Die Schlacke fließt entweder ununterbrochen aus dem Ofen durch Schlackenangen und dann durch Schlackenrinnen in Schlackentöpfe; oder sie wird in bestimmter Ofenhöhe alle 3 bis 10 Minuten durch Schlackenaugen abgestochen. Die Trennung des Bleisteins von der Schlacke wird in gußeisernen Schlackentöpfen vorgenommen. Das Pb wird aus den Schmelzöfen entweder periodisch oder kontinuierlich abgestochen; Bleistein und Speise werden periodisch entfernt. Letzteres (auch Bleibrennen, automatischer Stich oder ARENT'scher Stich geuannt), das auf dem Prinzip der kommunizierenden Röhren beruht, ist aus mehreren Gründen vorzuziehen.

a<sup>4</sup>) Die Niederschlagsarbeit. — Beruht auf der Ausscheidung, dem Niederschlagen, des Pb aus PbS durch Fe bei hoher Temp. Ein Teil des PbS entzieht sich der Umsetzung und bildet mit FeS den Bleistein. Das Fe wird als Metall oder in Form der Oxyde oder Silikate zur Beschickung gegeben. Das Metall muß zugesetzt werden, wenn das Verf. in Flammöfen und niedrigen Schächtfen mit vertikaler Begichtung stattfindet, eisenhaltige Zuschläge, wenn es in höheren Schächtfen mit horizontaler Begichtung ausgeführt wird. Auf 100 T. PbS sollen 20 bis 25 T. Fe kommen, was annähernd dem mol. Verhältnis PbS: Fe = 100:23.43 entspricht. Bei geringerem Zusatze von Fe wird weniger Pb ausgeschieden, dagegen mehr in den Stein übergeführt; bei größerem Zusatze ist die Mehrausscheidung von Pb nur unbedeutend, dagegen wächst mit steigendem Gehalte des Steins an Fe auch der an Ag. Die Temp. muß so hoch gehalten werden, daß der Bleistein nicht über 10% Pb enthält. Deshalb muß die Beschickung den erforderlichen Grad von Strengflüssigkeit besitzen. SCHNABEL (527). COOKSON (*Lond. J. of Arts.* 1855, 40; *J. B.* 1855, 848) verschm. den Bleiglanz mit Fe unter Zusatz von etwas Alkalikarbonat und Kohlenpulver, verwendet das gebildete FeS (das nach dem Zerfallen an feuchter Luft mit W. angerührt, geformt und getrocknet wird) wie Schwefelkies zur Erzeugung von SO<sub>2</sub>, und benützt das hierdurch gebildete, zermahlene und mit Kohlenpulver gemengte Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> an Stelle des metallischen Fe für die Niederschlagsarbeit. BRONAC u. DEHERYRON (*Génie ind.* 1860, 159; *J. B.* 1860, 684) behandeln den Bleiglanz mit Eisenschwamm. — Ausgeführt wird die Niederschlagsarbeit in der Regel in Schächtfen. — Die Erze haben am besten Schlichform; die zerkleinerten bedürfen einer Auflockerung durch Schlackenzuschläge. Die Windpressung muß nach Möglichkeit niedrig gehalten werden, um die B. von Eisensauen zu vermeiden. Die Schlacke muß so streng fl. sein, daß sie sich mehr dem Bisilikate als dem Singulosilikat nähert. Der Bleistein wird geröstet, wobei das FeS sich in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> umwandelt, und so den Erzen als Niederschlagsmittel zugesetzt. Enthält er viel Cu, so wird er für sich wiederholt geröstet und geschm. Hierbei scheidet sich das Pb mit einem großen Teil des Ag aus, während das Cu mit einem Teile Ag in den Kupferstein geht, der zu Clansthal in Haufen geröstet und dann mit Erzsclacken in Rundöfen auf Cu und Ag verschmolzen wird. — Da das durch „Niederschlagen“ entstehende FeS mehr oder weniger PbS löst, so wird neuerdings gleich von vornherein absichtlich auf die B. des Bleisteins hingearbeitet, indem man einen größeren Teil von PbS verwendet, als das Fe zu zers. imstande ist. Der Bleistein wird dann in Kilns abgeröstet, sodaß man SO<sub>2</sub> als Nebenprod. erhält, während der Rückstand in den Betrieb zurückgeht. — Angewendet wird dieses Verf. bei Bleiglanz mit wenig anderen Sulfiden. Sehr gut eignen sich kupferhaltige Bleierze, da sich das Cu in dem Steine anreichert und so selbst bei kupferarmen Bleierzen mit geringen Verlusten zugute gemacht werden kann. — Vorteile: Direkte hohe Ausbeute an Pb und Ag, Gewinnung des Cu der Erze, Wieder-



gewinnung der eisenhaltigen Zuschläge, Nutzbarmachung des sämtlichen Schwefels der Erze. Nachteile: Die hohe Temp., die einen starken Brennstoffverbrauch bedingt, die Verflüchtigung von Pb begünstigt und die Haltbarkeit der Oefen stark beeinträchtigt. SCHNABEL (530). [Die Niederschlagsarbeit wird 1911 zum letzten Mal in großer Vollkommenheit auf den Hütten zu Clausthal und Lautenthal ausgeführt. Von 1911 ab soll anschließend nach dem HUNTINGTON-HEBERLEIN-Verfahren gearbeitet werden.] — Vgl. a. J. PERCY (*Die Metall. des Bleies*, übertragen u. bearb. von C. RAMMELSBURG, *Braunschweig* 1872, 244); H. F. COLLINS (*The Metall. of Lead a. Silver*, London 1899, I, 39, 108); WÜST u. BORCHERS (*Eisen- u. Metallhüttenkunde*, Leipzig 1900, 507); H. O. HOFMANN (*The Metall. of Lead*, 6. ed., New York and London 1901, 149); K. WALDECK (*Streifzüge durch die Blei- und Silberhütten des Oberharzes*, Halle a. S. 1907, 20).

*Elektrothermisches Verfahren.* — Die aus Erz mit Fe und Flußmitteln bestehende Beschickung wird zunächst unter möglichster Vermeidung der Metallverflüchtigung durch Widerstandserhitzung geschm. und reduziert, worauf durch Lichtbogenerhitzung die auf dem Metall schwimmende Schicht von FeS und Schlacken weiter erhitzt wird, um sie leicht flüssig für den Abstich zu machen. E. F. CÔTE u. P. R. PIERRON (*D. R.-P.* 206 472 (1907); *C.-B.* 1909, I, 1066).

a<sup>5</sup>) *Kombiniertes Verfahren.* α) *Vereinigung der Niederschlags- mit der Röstreduktionsarbeit.* — Wird angewendet, wenn z. B. ein Teil der Erze viel Ag enthält und deshalb ungeröstet verschmolzen werden muß, oder wenn die Erze, wie z. B. beim Rösten in Stückform, in Hanfen und Stadeln, nicht genügend entschwefelt worden sind. In den Vereinigten Staaten von Amerika wird der Bleiglanz, wenn er über 100 Unzen Ag in 1 t führt, grundsätzlich ungeröstet verschmolzen, in vielen Fällen aber auch schon bei geringerem Gehalte an Ag. Die Oefen sind die gleichen wie bei der Röstreduktionsarbeit. SCHNABEL (545).

β) *Vereinigung der Niederschlagsarbeit mit dem Verschmelzen oxydischer Bleierze.* — Wird z. B. angewendet, wenn PbCO<sub>3</sub> überwiegt. Die oxydischen Erze enthalten häufig das zum Niederschlagen erforderliche Fe als Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Der erhaltene Bleistein wird geröstet und der Schmelzbeschickung zugesetzt. Das Verf. gleicht dem Verschmelzen bei der Röstreduktionsarbeit. SCHNABEL (546).

a<sup>6</sup>) *Elektrodische Verarbeitung von Bleiglanz.* α) *Anodisch.* — Gepreßte Platten dienen als Anoden in Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. Man zerkleinert den Bleiglanz bis auf etwa 5 mm Korngröße, preßt unter 100 Atm. in Metallformen zu Platten, erhitzt diese auf etwa 600°, preßt nach dem Herausnehmen nochmals und kühlt sofort energisch ab. Unter der Wrkg. des elektrischen Stromes erfolgt die Rk. Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + PbS = Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + S + Pb. BLAS u. MIEST (*Essai d'application de l'électrolyse*, Paris 1882; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* 41, (1882) 328; 42, (1883) 37). Das Verf. erscheint jedoch praktisch nicht gut ausführbar. Wenn auch die Anode aus Bleiglanz an und für sich gut leitet, so findet doch im Laufe des Prozesses an ihr eine Anhäufung von Cu, Ag, As, Sb, Bi und Zn statt, die teilweise schlecht leitende Verbb. bilden. KILLANI (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 43, (1883) 252). [Vgl. A. NEUBURGER (*Handb. prakt. Elektromet.*, München u. Berlin 1907, 300).]

β) *Kathodisch.* — Bei der Elektrolyse von verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird auf Bleipfannen aufgeschüttetes Bleiglanzpulver als Kathode benutzt. Man bereitet den Bleiglanz naß an, zerkleinert zu einem feinen Pulver, schüttet dieses etwa 25 mm hoch auf den Boden von Hartbleipfannen und füllt den Bottich mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Als Kathode dient die Innenseite der Pfanne mit dem auf ihr aufgeschichteten Erz, als Anode die Außenseite einer zweiten Pfanne, die in die erste eingehängt wird. Beide Pfannen sind gut von einander isoliert. 11 bis 12 solcher Pfannen werden aufeinander gestellt. Auf 1 kg Bleiglanz werden etwa 2 Amp. angewendet. Zellenspannung 2.5 bis 2.9 Volt. Nach etwa 5 Tagen ist die Rk. beendet. Unter Entbindung von H und H<sub>2</sub>S scheidet sich das Pb in Form von Bleischwamm ab. Die Reduktion ist nicht vollständig, soll es aber werden, wenn man sie mit dem oft nur 90% bis 92% Pb enthaltenden Schwamm wiederholt. Der Bleischwamm wird nach dem Waschen getrocknet und entweder in Bleiplatten oder in Bleiglätte oder auch in Salze übergeführt. P. SALOM (*Trans. Amer. Electrochem. Soc.* 1, (1902) 87; *Electrochem. Ind.* 1, (1902) 18; *Elektrochem. Z.* 10, (1902) 3, 82). [Vgl. A. NEUBURGER (*a. a. O.*, 302). H. S. AUERBACH (*Am. P.* 941 904 (1909); *Eng. Min. J.* 89, (1910) 715).]

b) *Verarbeitung komplexer sulfidischer Erze.* — [Vgl. a. ds. Handb. IV, 1, 495 ff. und an anderen Stellen.] — Innig verwachsene Gemenge von silberhaltigem PbS und ebensolchem ZnS (Erze von Broken Hill in Ncn-Süd-Wales) oder silberfreiem ZnS, die sich auf dem gewöhnlichen mechanischen Wege der Aufbereitung nicht vollständig oder sehr schwierig [vgl. aber das in Sardinien verwendete Verf. von U. COPPA (*Eng. Min. J.* 85, (1908) 943; *Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* 57, (1909) 184, 602)] in PbS und ZnS zerlegen lassen, hat man auf chemischem Wege nach folgenden Methoden nutzbar zu machen versucht. — 1. Nach FRY (*D. R.-P.* 88272 (1895)) wird den Erzen am Schlusse der oxydierenden Röstung  $\frac{1}{4}$  ihres Gew.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{NaHSO}_4$  zugesetzt, die schmelzen und sich mit dem Röstgut agglomerieren, und dann mit  $\frac{1}{5}$  des Gew. an  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in Schachtöfen verschmolzen. Es sollen 90% Pb und der gesamte Au- und Ag-Gehalt der Erze angebracht werden. Die Schlacke wird nach FRY u. ADDIE (*Engl. P.* 4911 (1893)) im Zustand feinsten Verteilung (mit bituminöser Kohle oder Koks) in einem Flammofen mit Gasfeuerung, am besten Siemens-Feuerung, verschmolzen, wobei das Zn reduziert, verflüchtigt und oxydiert wird. — 2. Nach ELLERSHAUSEN (*Miner. Ind.* 1899, 342) werden die Erze mit 50% ihres Gew. an  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  und 25% Kohle auf helle Rotglut in Flammöfen erhitzt und die Dämpfe mit Wasserdampf und Luft gemischt. Aus dem Gemenge von  $\text{PbSO}_4$  und  $\text{ZnSO}_4$  wird  $\text{ZnSO}_4$  durch W. ausgelaugt. Die Flammofen-Schlacke hält einen Teil des Pb und den größeren Teil des Ag zurück.  $\text{PbSO}_4$  wird in die Flammofen-Schlacke übergeführt, die wie Bleierz verarbeitet wird. Zu Llancy in Süd-Wales werden die Erze im Schachtöfen verschmolzen. Aus dem Flugstaub wird Zn durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch  $\text{Na}_2\text{S}$  gefällt und ZnS durch Rösten in ZnO übergeführt. — 3. Nach GANELIN (*D. R.-P.* 97943 (1897); 124846 (1899)) werden die gepulverten Erze mit geschm. Alkalizinkchlorid und Zn in einem mit Rührwerk versehenen Eisengefäße behandelt.  $\text{ZnCl}_2$  verwandelt PbS und  $\text{Ag}_2\text{S}$  in die Chloride unter gleichzeitiger B. von ZnS. Durch das Zn werden aus  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{AgCl}$  die Metalle unter gleichzeitiger Rückbildung von  $\text{ZnCl}_2$  ausgeschieden. Das Pb nimmt das Ag auf und sammelt sich auf dem Boden des Schmelzgefäßes an, während ZnS (sowohl das in den Erzen vorhandene als auch das durch Umwandlung entstandene) in dem geschm. Doppelsalz suspendiert bleibt. Das Pb und das Doppelsalz mit dem in ihm suspendierten ZnS werden getrennt abgestochen und angesammelt. Das silberhaltige Pb wird dem Zinkentsilberungsprozeß unterworfen. SCHNABEL (597). — 4. Nach ASHCROFT (*Engl. P.* 13850 (1894); *J. Soc. Chem. Ind.* 13, (1894) 957; *J. B.* 1895, 837) wird das durch oxydierende Röstung erhaltene Gut mit  $\text{FeCl}_3$  behandelt, wodurch das ZnO in Lsg. geht, während sich  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  niederschlägt, der ausgelaugte Rückstand auf silberhaltiges Blei verschmolzen, die Lauge elektrolysiert, zuerst zwischen Anoden aus Gußeisen und Kathoden aus Zinkblech, wobei unter B. von  $\text{FeCl}_2$  sich ein Teil des Zn niederschlägt, dann zwischen Anoden aus Kohle und Kathoden aus Zinkblech, wobei sich Zn fast vollständig niederschlägt und  $\text{FeCl}_2$  zu  $\text{FeCl}_3$  regeneriert wird. Das Verf. hat sich nicht bewährt. SCHNABEL (595). [Vgl. a. ds. Handb. IV, 1, 503.] — 5. SIEMENS & HALSKE (*D. R.-P.* 92023 (1896)) rösten chlorierend, laugen mit W. und elektrolysieren die Lsg. ( $\text{ZnCl}_2$  und teilweise  $\text{PbCl}_2$ ) mit unl. Anoden und metallischen Kathoden. Zur Erhaltung einer hinreichenden Menge Cl im Elektrolyten (es darf nicht bis zur vollständigen Zers. der Chloride elektrolysiert werden) wird NaCl zugesetzt. Die abfließende Bäderlauge wird zur Auslaugung frischer Chloride verwendet. — 6. ASHCROFT u. SWINBURNE (*D. R.-P.* 116863 (1898)) chlorieren so, daß S entweicht. Anstatt des Cl kann auch  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  verwendet werden. SCHNABEL (598). — 7. Nach COWPER-COLES (*Engl. P.* 5943 (1893)) wird durch oxydierende Röstung Oxyd und Sulfat gebildet und mit W. oder saurerer nicht gesättigter  $\text{ZnSO}_4$ -Lsg. gelaugt, was durch Elektrolyse befördert werden kann. Die Lsg. wird von Cu in Bottichen, deren Boden mit Kohlenstücken und Fe oder Zn bedeckt sind, und von Zn nach vorhergehender Anreicherung der Lsg. auf 15% bis 20%  $\text{ZnSO}_4$  zwischen Anoden aus Pb und rotierenden Scheiben-Kathoden elektrolytisch befreit. Der wiederholt ausgewaschene Rückstand wird zur B. von Natriumplumbat mit 20% ig. NaOH behandelt und die Lsg. elektrolysiert. — 8. Nach CLANCY u. MARSLAND (*D. R.-P.* 135181 (1902); *Techn. J. B.* 1902, 214) wird in die mit  $\text{PbSO}_4$  gemengten Erze im Muffelofen h. Luft

unter Druck eingeblasen. Die so gebildeten Oxyde werden durch  $H_2SO_4$ , die aus den Röstgasen erzeugt wird, in Sulfate übergeführt.  $PbSO_4$  wird nach dem Ablassen der  $ZnSO_4$ -Lsg. getrocknet und geschmolzen. — 9. Nach B. MOHR (*Engl. P.* 13169 (1896); *J. Soc. Chem. Ind.* 16, 741; *J. B.* 1897, 914) wird das Zn aus den gerösteten Erzen durch  $NaHSO_4$ -Lsg. ausgezogen und elektrolytisch unter Rückbildung von  $NaHSO_4$  aus  $Na_2SO_4$  gefällt. SCHNABEL (599). — 10. Nach NEUENDORF (*D. R.-P.* 403934 (1898)) werden die Erze mit Polysulfaten (durch Erhitzen von Alkalibisulfat mit  $H_2SO_4$  hergestellt) bei  $90^\circ$  bis  $100^\circ$  geschm. SCHNABEL (599). — 11. Nach SEUBERT (*D. R.-P.* 195793 (1906)) werden die Schwefelerze in einer Schmelze gel., die aus einem Gemisch mehrerer alkal. Erden (von CaO, gebranntem Dolomit usw.) mit einem oder mehreren Metalloxyden (Oxyden des Fe und des Mn) besteht, und durch reichliche Mengen Fe entschwefelt. Das Zn geht in Dampfform unter Mitnahme einer beträchtlichen Menge Pb fort. Das gegen Ende der Umsetzung zu unterst in der Retorte sich absetzende fl. Pb bildet stark  $\frac{2}{3}$  des Pb-Gehaltes des Erzes. Wird durch Cu niedergeschlagen, so legiert sich das gesamte Pb mit Cu und muß durch ein besonderes Verf. getrennt werden. Die Anordnung der SEUBERT-PROZESS-Co. (*D. R.-P.* 208403 (1907)) besteht im wesentlichen aus einer länglichen Kammer, die von dem stark erhitzten Fällungsmetall der Länge nach durchflossen wird. — 12. Nach VUIGNER (*D. R.-P.* 203518 (1906)) wird das Pb durch Zn niedergeschlagen. Zn wirkt auf PbS wenig ein, setzt sich aber glatt um bei Zusatz von Flußmitteln, insbesondere Alkali- und Erdalkalihaloiden. Röstet man einen Teil des Erzes ab und vermengt ihn mit Reduktionsmitteln und ungeröstetem Erz, so wird aus dem ZnO Zink gebildet, das im Augenblick des Entstehens mit PbS noch energischer reagiert als fertiges. PbO setzt sich mit PbS unter B. von Pb und von  $SO_2$  um. Edelmetalle legieren sich mit dem Pb. — 13. STANSFIELD u. REYNOLDS (*D. R.-P.* 183470 (1905)) führen das Gemisch von Erz und Kohle einem elektrisch beheizten (als Widerstand dienenden) Bade aus Schlacke oder anderen geeigneten Stoffen zu. Das erschmolzene Pb sinkt auf die Sohle der Schmelzkammer und wird durch die Schlackenschicht an seiner Verflüchtigung gehindert. Der Zinkrauch wird, vom Pb getrennt, in Kondensationskammern gesammelt. — 14. Behandelt man nach ISHERWOOD (*D. R.-P.* 218226 (1907)) die Erze mit  $(NH_4)_2SO_4$ - oder  $NH_4Cl$ -Lsg. von hoher Konz. und einer Temp. über  $70^\circ$ , so werden lediglich die Zn- und Pb-Doppelsalze gebildet. — 15. LIEBIG (*D. R.-P.* 196284 (1904)) röstet zunächst möglichst vollständig, mengt das w. Gut mit so viel Koks wie zur Verschmelzung auf Metall unter B. von CO erforderlich ist, reduziert so, daß alle Eisenoxyde zu Eisenschwamm werden, ZnO, PbO usw. aber unberührt bleiben und verschm. bei Ggw. von Zuschlägen, auch wohl unter Zugabe von Eisenerz, auf Fe, sodaß das geschmolzene Fe die anderen Metalloxyde reduziert. Pb sammelt sich zum Teil unter dem Fe, zum Teil entweicht es dampfförmig mit Zn und wird verdichtet.

c) *Verarbeitung von Bleiglantz oder komplexen Erzen auf schmelzflüssigem und nassem Weg.* — 1. Man trägt PbS in geschm.  $PbCl_2$  ein und elektrolysiert. Das frei werdende Cl zerlegt PbS in  $PbCl_2$  und Schwefel. J. SWINBURNE (*D. R.-P.* 134734 (1898); *Techn. J. B.* 48, (1902) 215). — 2. Man trägt PbS in geschm. Alkali- oder Erdalkalihalogenide ein und elektrolysiert. Das PbS ruht auf der Bleikathode. C. P. TOWNSEND (*D. R.-P.* 182478 (1906); *Techn. J. B.* 53, (1907) 269). — 3. Die Erze werden durch Röstung in die Oxyde übergeführt und in einer nicht sauren Schmelze aufgelöst. Die Oxyde gehen dabei wahrscheinlich in Chloride oder Oxychloride oder in basische Salze über. S. GANELIN (*D. R.-P.* 124846 (1899); *Techn. J. B.* 47, (1901) 244). [S. a. (3) auf S. 40.] — 4. Die in PbO oder  $PbSO_4$  übergeführten Verb. des Pb werden mit einem Gemisch von Alkalihydroxyden und S oder schwefelhaltigen Verb. auf  $400^\circ$  bis  $500^\circ$  erhitzt. Die Schmelze besteht zweckmäßig aus 3 T. NaOH und 1 T.  $Na_2S_2O_3$  oder 3 T. NaOH und 1 T.  $Na_2S$  oder Natriumpolysulfid. Vermutlich bildet sich zunächst PbS, das dann durch das Alkalihydroxyd unter gleichzeitiger B. von Sulfid und Sulfat reduziert wird. Die fremden Metallverb. werden nicht reduziert. Das Verf. soll ohne weitere Behandlung ein sehr reines Pb liefern. J. ASBECK (*D. R.-P.* 223667 (1909); *Techn. J. B.* 56, (1910) 295). — 5. PbS wird durch h. Lsg.

von  $\text{CuCl}_2$  oder  $\text{FeCl}_3$  leicht unter B. von  $\text{PbCl}_2$  gelöst nach  $\text{PbS} + 2\text{CuCl}_2 = \text{PbCl}_2 + \text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{S}$  oder  $\text{PbS} + 2\text{FeCl}_3 = \text{PbCl}_2 + 2\text{FeCl}_2 + \text{S}$ . A. HÖPFNER (*D. R.-P.* 126 396 (1895); *Techn. J. B.* 48, (1902) 212).

d) *Gewinnung aus Weissbleierz und aus Anglesit.* —  $\text{PbCO}_3$  reduziert sich zu Pb, wenn es mit Kohle oder CO bis zur Reduktionstemp. des PbO (Rotglut) erhitzt wird. Bereits bei  $200^\circ$  verliert  $\text{PbCO}_3$  sein  $\text{CO}_2$ . Die Verhüttung von Weißbleierz beruht daher auf einem reduzierenden Schmelzen in Flammöfen oder besser Schachtöfen und einem Verschlacken der Beimengungen. In Flammöfen bilden sich bleireiche Schlacken, die in Schachtöfen verhüttet werden müssen. Es werden nur ganz reine Erze verwendet. — Quarzige Weißbleierze werden mit W. oder HCl behandelt.  $\text{PbCl}_2$  wird mit sd. W. ausgelaugt und, nachdem es sich beim Erkalten der Lsg. zum größten Teil ausgeschieden hat, mit Zn und wenig W. zerlegt. Der Bleischwamm wird in Schachtofen umgeschmolzen. E. H. LAMPADIUS (*Bayr. Kunst-Gewerbebl.* 1863, 223; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* 22, (1863) 380; *Polyt. C.-B.* 1863, 1031; *Techn. J. B.* 9, (1863) 183). — Anglesit ( $\text{PbSO}_4$ ) allein wird durch Röstreaktions- oder Röstreduktionsarbeit verhüttet. Da er selten in großen Mengen vorkommt, wird er in der Regel mit anderen Bleierzen zusammen verschmolzen. Für sich wird er am besten in Flammöfen behandelt unter Zusatz von Kohle, sodaß teilweise PbS entsteht. Dasselbe wird natürlich durch Zusatz von Bleiglanz erreicht. Die Rückstände werden in Schachtöfen verarbeitet.  $\text{PbSO}_4$  wird auch durch Quarz in Flammöfen in Bleisilikat übergeführt und dieses mit Fe enthaltenden Zuschlägen und CaO in Schachtöfen verschmolzen, oder es wird mit Kohle und Fe in Flammöfen und mit Kohle und Oxyden oder basischen Silikaten des Fe in Schachtöfen behandelt. SCHNEIDERMANN bei PERCY (*Die Metall. des Bleis, Braunschweig* 1872, 298) will  $\text{PbSO}_4$  durch Verschmelzen mit 67%  $\text{CaCO}_3$ , 37%  $\text{CaF}_2$  und 12% bis 16% Kohle vollständig zu Pb reduzieren. BALLING (*Die Metallhüttenkunde, Berlin* 1855, 133); SCHNABEL (152).

e) *Gewinnung aus oxydischen Hüttenprodukten.* — Die oxydischen Hüttenprodukte sind: Rückstände von der Röstreaktionsarbeit, Abfälle der Bleiraffination, Bleistein, Schlacke, Ofenbruch, Geschur, Gekrätz, Flugstaub, Glätte, Herd, Abzug, Abstrich.

a) *Die Rückstände der Röstreaktionsarbeit*, die PbO,  $\text{PbSO}_4$ , Bleisilikate, PbS und Beimengungen des Bleiglanzes enthalten, werden nach dem Prinzip der Röstreduktionsarbeit oder dem der Vereinigung mit der Niederschlagsarbeit, am besten in hohen Schachtöfen, zuweilen in niedrigeren sog. „Schlackenherden“, verschmolzen. SCHNABEL (553).

β) *Bleistein* von der Röstreduktionsarbeit, dessen Bleigehalt selten über 25% hinausgeht, wird geröstet und, falls er nicht zum Röstgut zugeschlagen wird, mit bleireicher Schlacke von der Erzarbeit in Pilzöfen (Freiberg) oder mit den reichen Schlacken, die beim Abstecken der Schlacke aus den Schlackentöpfen als Schalen (shells) in den letzteren zurückbleiben, in Schachtöfen mit Spurofenzustellung (Denver) verschmolzen. SCHNABEL (514). Der Bleistein der Niederschlagsarbeit, der im Durchschnitt 7% bei 18% Pb enthält, wird geröstet und in Schachtöfen mit Sumpffenzustellung verschmolzen. SCHNABEL (540).

γ) *Die Schlacken* [vgl. a. unter β)] werden in Laurion in Z-förmigen Rundöfen verarbeitet unter Zusatz derselben Menge von Erzen, Briketts und tonigen Schlämmen, sodaß die Beschickung im Durchschnitt  $5\frac{1}{2}$ % bis 6% Pb enthält. SCHNABEL (555); BALLING (141).

δ) *Ofenbruch*, der aus rohen und halb geschm. Teilen der Beschickung, sowie aus verflüchtigtem PbS und aus Teilen des Ofenmauerwerks besteht, wird entweder direkt oder nach vorangehender Aufbereitung beim Verschmelzen der Erze zugeschlagen. SCHNABEL (556).

ε) *Geschur und Gekrätz*, das aus unreinen Schlacken und bleihaltigen Massen besteht, die beim Reinigen des Herdes erhalten werden, dient gleichfalls als Zuschlag beim Verschmelzen der Erze. SCHNABEL (556).

ζ) *Flugstaub* besteht hauptsächlich aus  $\text{PbSO}_4$ , PbO, Sulfiden, Metallen, Teilen der Beschickung und des Brennstoffs und — bei Verarbeitung zinkhaltiger Erze — auch aus erheblichen Mengen von ZnO. Er wird gewöhnlich in Thou oder CaO eingebunden, beim Verschmelzen der Erze in Schachtöfen zugeschlagen oder auch beim Verschmelzen der Erze in Flammöfen bei der Röstreaktionsarbeit mit eingebunden; Flugstaub mit hohem Gehalt an Zn nach Behandlung mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Flugstaub, der für sich verarbeitet werden soll, wird durch ein Bindemittel (Schieferkläre, Steinkohlenpech) zu Stücken vereinigt oder zu Ziegeln geformt und gepreßt. SCHNABEL (556).

η) *Die Schlicker*, die entstehen, wenn Cu-haltiges Pb durch Einschmelzen entsilbert wird, enthalten Pb, Bleioxyde, Cu und Ag. Sie werden zunächst gesaigert und dienen

dann als Zuschlag zur Schmelz- oder zur Steinarbeit. Selbständig werden sie in Schachtöfen unter Zuschlag von  $\text{FeS}_2$  oder  $\text{PbS}$  auf Werkblei und kupferhaltigen Bleistein verarbeitet. Letzterer wird durch Rösten und Schmelzen in Schachtöfen in Kupferstein übergeführt. SCHNABEL (557).

9) *Glätte* entsteht beim Treibprozeß und ist fast reines  $\text{PbO}$  mit geringen Mengen von  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Fe}$  usw. Die Gewinnung des  $\text{Pb}$  (Weichblei) aus der Glätte wird *Glättefrischen* oder *Bleifrischen* oder auch nur *Frischen* genannt. Die Glätte, die beim Abtreiben silberhaltigen reinen Bleis entsteht, dient entweder als Zuschlag beim Verschmelzen silberhaltiger Erze, oder sie wird allein oder zusammen mit Herd [s. unter e)] oder geröstetem silberhaltigen Stein durch ein reduzierendes Schmelzen auf Werkblei verarbeitet. Die Glätte, die beim Abtreiben silberarmen Bleis entsteht, wird entweder in den Handel gebracht oder durch ein reduzierendes Schmelzen auf Handelsblei verarbeitet. Das Frischen geschieht in Herdöfen (ausnahmsweise), Flammöfen und Schachtöfen. An manchen Werken werden auch die deutschen Treiböfen (in diesem Falle mit Stichloch) verwendet. C. L. RIVOT (*Handb. theor. prakt. Hüttenkunde*, deutsch von C. HARTMANN, 1860, II, 377); B. KERL (*Handbuch metall. Hüttenkunde*, 1863, II, 250); BALLING (139); SCHNABEL (558).

1) *Der mit Blei imprägnierte Herd* wird meist in Stücke zerschlagen und beim Schlackenschmelzen zugesetzt. SCHNABEL (561); BALLING (140); KERL (271).

2) *Abzug* ist die dunkle Kruste, welche sich beim Einschmelzen von sehr unreinem Werkblei im Treibofen auf der Oberfläche des Metallbades, noch ehe das Gebläse angelassen wird, ausscheidet. Die Abzugkruste enthält die mechanisch vom  $\text{Pb}$  eingeschlossenen Verunreinigungen, besonders Stein, Schlacke, dann  $\text{Cu}$ , Werkblei,  $\text{PbO}$  und Oxyde der leicht oxydierbaren Metalle. Sie wird, wenn sie sich in beträchtlicher Menge bildet, vom Metallbade abgezogen, daher ihr Name. Man setzt sie als  $\text{Ag}$ -,  $\text{Pb}$ -,  $\text{Cu}$ -Verschlag bei Erzschnmelzen und bei der Steinarbeit zu. Der Abzug kann bei genügender Menge für sich allein unter Zuschlag von  $\text{FeS}_2$  auf Werkblei („*Abzugswerke*“) und auf Stein verschmolzen werden. Der Stein wird auf  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$  und  $\text{Pb}$  verarbeitet. SCHNABEL (561); BALLING (145); KERL (266).

3) *Der Abstrich*, die schwarze Glätte, die ans der bei reineren Werkbleien spärlicher gebildeten Kruste unter Anlassen des Gebläses erhalten wird, enthält hauptsächlich diejenigen Bestandteile des Werkbleis, die eine große Verwandtschaft zum  $\text{O}$  haben, wie  $\text{Sb}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Zn}$ . Er wird zunächst durch Saigerung (Abstrichsaigern, Abstrichverblasen) vom mechanisch eingeschlossenen Werkblei geschieden, durch Reduktion eines Teils des  $\text{PbO}$  an  $\text{Sb}$  angereichert und dann durch ein reduzierendes Schmelzen (Abstrichfrischen) auf *Hartblei* oder *Antimonblei* verarbeitet. Zuweilen geschieht dies nur mit dem an  $\text{Sb}$  reichsten Abstrich aus der Mitte der Abstrichperiode, während der schwarze, an  $\text{Ag}$  und  $\text{Cu}$  reiche vom Anfang und der an  $\text{Sb}$  arme vom Ende der Periode in die Schmelzarbeit zurückgehen. Das Absaigern geschieht in Flammöfen mit Gestübesohle, in Bleiraffinieröfen und auch in Treiböfen mit Gestübesohle. Das Abstrichfrischen erfolgt meist in Schachtöfen mit Schlacken von der eigenen Arbeit und Schlacken vom Erz- oder Steinschnmelzen. Durch das reduzierende Schmelzen wird das Bleiantimonat zu Antimonblei reduziert und von dem überschüssigen  $\text{Pb}$  aufgenommen. Das Hartblei, dessen Gehalt an  $\text{Sb}$  gewöhnlich zwischen 10% und 20%, in seltenen Fällen 40% beträgt, wird oft noch durch Einschmelzen in Kesseln und Behandlung mit Wasserdampf oder durch Polen gereinigt. — Außer dem gesaigerten Abstrich werden auch auf Hartblei verarbeitet: silberfreier Abstrich vom Raffinieren des entsilberten Werkbleis, Schlicker vom Maldenblei, das durch Vertreiben des Werkbleis aus der Steinarbeit erhalten wird, Abstrich vom Hartblei ans dem Stechherd und Schlicker (erhalten beim Reinigen des Hartbleis in Kesseln). [Ueber Zusammensetzung des raffinierten Hartbleis s. „Arten des Bleis“ (S. 48)]. Aus den Schlickern von der Hartblei-Raffination werden im Blei-Raffinierofen 72.5% Hartblei mit 13.2%  $\text{Sb}$ , 2.8  $\text{As}$  und 0.1  $\text{Sn}$  ausgesaigert. Die zinnhaltigen Rückstände von der Saigerung (*Saigerdörner*, *Abzüge*) werden beim Verfrischen des Zinnabstrichs zugeschlagen. Die bleireichen Schlacken vom Verfrischen des Abstrichs werden für sich in Schachtöfen auf *Schlackenhartblei* verschmolzen, das durch Einschmelzen in gußeisernen Kesseln und Polen gereinigt wird. Die Schlacken vom ersten Verschmelzen werden unter Zuschlag von 10%  $\text{CaO}$  in Schachtöfen auf „*Schlackenwerkblei*“ und absetzbare Schlacken mit 2.5%  $\text{Sb}$  verschmolzen. — Die Nebenprodukte von der Hartblei-Raffination sind: Kupferhaltige Schlicker, Saigerdörner, Abzüge, Abstrich, zinkhaltige Oxyde (sogen. arme Oxyde) und Bleidreck. Die Schlicker, Saigerdörner und Abzüge werden bei den Erz- und Steinarbeiten zugesetzt oder für sich mit  $\text{FeS}_2$  auf Stein und Werkblei verschmolzen. Silberhaltige Schlicker werden vor dem Schmelzen noch gesaigert. Abstrich und alle  $\text{Sb}$  enthaltenden Nebenprodukte von

der Raffination werden auf Hartblei verarbeitet [s. unter „Abstrichfrischen“]. Die zinkhaltigen Oxyde werden beim Schmelzen silberarmer Erze zugesetzt oder für sich mit basischen Fe-Schlacken, bzw. unter Zusatz silberarmer Glätte auf Handelsblei verfrischt. Bestehen sie aus einem pulverförmigen Gemenge von ZnO, PbO und Bleikörnern, wie man es beim Entzinken zinkhaltigen Bleis durch Wasserdampf erhält, so wird vor dem Verfrischen möglichst viel ZnO aus ihnen ausgewaschen. Dieses ist stets mit einer größeren Menge PbO gemengt und wird als Farbe verwendet. Der Bleidreck wird beim Erzschnmelzen oder Verschmelzen silberarmer Oxyde oder beim Verfrischen silberarmer Glätte zugeschlagen. KERL (266); SCHNABEL (562); BALLING (175).

B<sup>2</sup>. *Raffinieren des Werkbleis.* — Das aus den Erzen und durch Glättefrischen dargestellte Pb ist nie rein; es enthält häufig neben Ag kleine Mengen Cu, Fe, Zn, Sb, As, seltener Sn, Bi, Ni, Co und S. Diese Verunreinigungen machen das Pb spröde und für eine weitere Verarbeitung in den Gewerben untanglich. Das Pb muß daher gereinigt werden. Dazu dienen a) die gewöhnlichen Methoden:  $\alpha$ ) Abschäumen,  $\beta$ ) Saigern,  $\gamma$ ) Polen,  $\delta$ ) teilweises Abtreiben,  $\epsilon$ ) Schmelzen mit oxydierenden Substanzen,  $\zeta$ ) Schmelzen mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaCl, PbCl<sub>2</sub>, PbSO<sub>4</sub>,  $\eta$ ) Pattinsonieren,  $\theta$ ) Zusammenschmelzen mit Zn und darauf folgendes Reinigen durch Wasserdampf (Parkesieren), und b) die Elektrolyse. BALLING (148).

a) *Gewöhnliche Methoden.*  $\alpha$ ) *Abschäumen.* Das in den Stechherd abgelassene Pb wird von der auf seiner Oberfläche sich bildenden Cu und Sb enthaltenden Haut (*Bleidreck*) wiederholt befreit, und zwar mit einer Kratze oder mit zwei Holzbrettehen. Man rührt auch feuchte Steinkohlen- oder Holzkohlenlöße in das Pb ein, wodurch die mechanischen Beimengungen an die Oberfläche gelangen, und durch Vergrößerung der Berührungsfächen die Oxydation der fremden Stoffe befördert wird. Das Abschäumen gelingt nur bei reineren Pb-Sorten mit geringem Cu-Gehalt. B. KERL (277); BALLING (149).

$\beta$ ) Das *Saigern* bezweckt hauptsächlich die Entkupferung. Aus Flammöfen mit geneigter Herdsohle fließt das Pb in einen Tiegel ab, während die Beimengungen (Cu, Ni, Fe) in Form einer streng flüssigen Bleilegierung (*Saigerdörner*) auf dem Herde zurückbleiben. Zuweilen ist das Saigern eine Vorbereitung für den Pattinsonprozeß. In Freiberg werden vom Cu-Gehalt des Bleis, der 0,940% beträgt, 85% bis 95% in die Saigerdörner übergeführt. In Příbram fallen 6% Saigerdörner. Vom Cu-Gehalt des Bleis, der 0,03% bis 0,10% beträgt, werden 80% bis 90% in die Saigerdörner übergeführt. Der Prozeß des Saigerns ist zwar einfach, aber mit größeren Metallverlusten verknüpft. BALLING (150); KERL (278).

$\gamma$ ) Das *Polen* besteht in einem Durchrühren des geschm. Bleis mit frischen Holzstangen. Das Pb wird durch die aus dem saftreichen Holze sich entwickelnden Gase in eine stark sprudelnde Bewegung versetzt und bietet der atmosphärischen Luft beständig neue Oberflächen dar. Die oxydierten Verunreinigungen werden an die Oberfläche gehoben und entweder abgezogen oder mit durchlöcherchten Kellen abgehoben. Durch den O der Luft wird hierbei zumeist das Sb und Cu, durch den durch das Bad steigenden Wasserdampf das Zn und Fe oxydiert und abgeschieden. STRENG (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 18, (1859) 63); KERL (*a. a. O.*, 278; *Oberharzer Hüttenprozesse*, 1860, 624); BALLING (150).

$\delta$ ) Das *teilweise Abtreiben* geschieht mit Windzuführung, wenn das Pb sehr unrein ist, namentlich viel Sb enthält. Verwendet werden Flammöfen, häufig auch Treiberherde oder besondere Raffinieröfen. Das Abtreiben ohne Windzuführung wird in Flammöfen mit geneigter innen ausgemauerter Pfanne vorgenommen. In beiden Fällen wird die Arbeit so lange fortgesetzt, bis als Abzug reine gelbe Glätte erfolgt. BALLING (151).

$\epsilon$ ) *Schmelzen mit oxydierenden Substanzen* wird jetzt kaum noch angewendet. BAKER (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 20, (1861) 440; 21, (1862) 40; *Polyt. C.-B.* 1861, 823) [auch bei KERL (*a. a. O.*, 285)] empfiehlt das Einrühren von KNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub> oder KHSO<sub>4</sub> bei einer den Schmp. des Pb übersteigenden Temp. Die gebildete Krätze wird so oft beseitigt, wie die Oberfläche des Pb in Regenbogenfarben spielt. PONTIFEX u. GLASSFORD (*Polyt.*

C.-B. 1855, 618) [auch bei KERR, (285)] empfehlen eine Mischung aus 3 T.  $\text{NaNO}_3$ , 4 T.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 4 T.  $\text{CaO}$ . Verwendet werden Flammöfen mit gußeiserner Herdpfanne. BALLING (154).

ζ) *Schmelzen mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PbSO}_4$*  fand früher Anwendung bei Pb, das durch den Parkerprozeß mit Zn verunreinigt war. Benutzt wurden sehr flache gußeisene Kessel. BALLING (154).

η) Das *Pattinsonieren* ist ein Kristallisationsprozeß. Geschm. silberhaltiges Pb scheidet beim langsamen Abkühlen Kristalle aus, die ärmer an Ag sind als das ursprüngliche Werkblei. Man schöpft die Kristalle ab und wiederholt das Verf. mehrmals. Auf diese Weise kann nach und nach das Pb so weit (bis auf einige Zehntausendstel Prozent) vom Ag befreit werden, daß eine Gewinnung des Ag sich nicht mehr lohnt. BALLING (154). Durch das wiederholte Einschmelzen der Kristalle in gußeisernen Kesseln werden, weil das Bad unter Rotglut bleibt, Cu, Ni, Co zum großen Teil mit dem silberarmen Pb ausgeschieden, während Bi zusammen mit Ag sich im Werkblei konzentriert. Sind Cu, Ni und Co daher in größerer Menge vorhanden, so muß ein Raffinieren und bei größerem Gehalte an Cu auch ein Saigern des Pb vorausgehen. SCHNABEL (570). Man arbeitet hauptsächlich nach dem *Drittel-* und nach dem *Achtelsystem*. Das Drittel(Achtel)system scheidet  $\frac{2}{3}$  ( $\frac{7}{8}$ ) vom Vol des eingeschm. Pb als Kristalle aus und läßt  $\frac{1}{3}$  ( $\frac{1}{8}$ ) als Mutterlauge zurück. Beim Drittel(Achtel)system wächst der Gehalt der Mutterlauge an Ag ungefähr um das Doppelte (Dreifache), während die Kristalle nahezu den halben (drittel) Gehalt des eingeschmolzenen Werkbleis an Ag besitzen. Das Drittelsystem wird daher bei Ag-reicheren, das Achtelsystem bei Ag-ärmeren Werkbleien angewendet. Ärmere Werkbleie werden an einigen Orten auch nach dem Drittelsystem mit Zwischenkristallisation (*Neuntelsystem*) entsilbert. Die nach dem Drittelsystem erhaltene Lauge wird sofort wieder in gleicher Art weiter behandelt, wodurch man schließlich  $\frac{1}{6}$  der ganzen in Arbeit genommenen Pb-Menge als sehr reiche Lauge,  $\frac{2}{6}$  davon als Zwischenkristalle und  $\frac{2}{6} = \frac{1}{3}$  ärmere Kristalle erhält. Die schließlich bleibende Mutterlauge enthält dann den vierfachen Ag-Gehalt des verarbeiteten Werkbleis, während die Zwischenkristalle nahezu den gleichen Ag-Gehalt besitzen wie das Werkblei. Mit dem Neuntelsystem gelangt man schneller zu einem verhältnismäßig Ag-reichen Blei. BALLING (285); SCHNABEL (656).

θ) Das *Zusammenschmelzen mit Zink (Parkesieren)* wirkt dadurch, daß Zn sich mit dem Ag legiert und beim Erkalten der Schmelze mit dem gesamten Ag als schaumige Kruste an die Oberfläche des Bades tritt. Mit Ag werden Au und Cu entfernt. Sb und As, sowie etwa  $\frac{1}{2}$  Zn werden beseitigt nach Verf. ζ) oder am einfachsten nach der Methode von CORDURIÉ durch Einleiten von Wasserdampf in das bis zur Kirschrotglut erhitzte Bleibad. Zuerst entfernt man Zn bei Luftabschluß, dann die übrigen Metalle bei Luftzutritt. Es werden Gemenge von ZnO und PbO mit 85% PbO erhalten.

b) *Reinigung durch Elektrolyse*. — BEQUEREL (*Compt. rend.* 38, (1854) 26; *Traité d'El. et de Magnétisme* 1855, II, 276), dessen Verss. bis 1835 zurückgehen, röstet die Erze und nimmt mit NaCl auf. Aus der AgCl und PbSO<sub>4</sub> enthaltende Lsg. wird mit schwachem Strom [niedriger Spannung] Ag, dann mit stärkerem Pb elektrolytisch abgeschieden. [Ueber die Ausführung des Verf. s. a. *Dingl.* 192, (1869) 471.] Meist wird das Werkblei zur Anode gemacht. KEITH (*Eng. Min. J.* 26, (1878) 26), der den bei möglichst niedriger Temp. gegossenen und in dicht anschließende Beutel aus grobem Musselin eingehüllten Anoden Kathoden aus dünnen Messingplatten, die in Form konzentrischer Zylinder aufgerollt werden, gegenüberstellt, nimmt als Elektrolyt eine Lsg. von PbSO<sub>4</sub> in wss.  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . Sie bewährt sich nach C. BLAS u. E. MIEST (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 42, (1883) 366) [s. a. C. BALLING (160)] vorzüglich deshalb, weil die meisten Metalle darin unl. sind, und die Metalle, die stärker positiv sind als das Pb, darin gelöst bleiben oder als Oxyde ausfallen. Ueber die Mängel des Verf. vgl. BORCHERS (*Elektromet.*, 3. Aufl., Leipzig 1903, 476) und HAMPE (*Z. B. H. Sal.* 30, (1882) 81). D. TOMMASI (*Compt. rend.* 122, (1896) 1476; *Z. Elektrochem.* 3, (1896) 92, 310, 341) schlägt unter Verwendung einer mit Zusätzen versehenen Bleiacetat-Lsg. als Elektrolyt das Pb auf rotierenden Metallscheiben (z. B. aus Aluminiumbronze) nieder und befördert es nach ständigem Abschaben sofort in eine Presse. [Vgl. a. SNOWDON (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 9, (1906) 221).] Den Hauptbestand der älteren Verff., [über solche vgl. außer der sonst angegebenen Literatur, WATT u. PHILIP (*Electroplating and Electrorefining, New York u. London 1902*)]

die schwammige Beschaffenheit des kathodisch abgeschiedenen Pb, beseitigt A. G. BETTS (*Am. P.* 679357 (1901), 679824 (1901)) durch Verwendung einer sauren Lsg. von  $\text{PbSiF}_6$  (z. B. mit 6% Pb und 11% freier  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ), die B. von Bleikristallen besonders (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 8, (1905) 83) durch Zusatz von wenig Leim oder Gelatine (0.01%) zum Bade. [Vgl. HABER (*Z. Elektrochem.* 9, (1903) 23, 390); SENN (*Z. Elektrochem.* 11, (1905) 229); PIETRUSKY (*Oesterr. Chem. Ztg.* 7, (1904) 231.)]  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  kann nach BETTS (*D. R.-P.* 198 288 (1908)) auch durch Aethylsulfo-, Benzolmono- und -disulfo-, Methyl- und Aethylschwefel-, besonders aber durch Borfluorwasserstoffsäure ersetzt werden. Als Zusätze eignen sich außer Gelatine auch Pyrogallol, Resorcin, Saligenin, Phenole, Ameisensäure usw. Zellenspannung etwa 0.2 Volt. Als Stromdichte werden von BETTS 107 Amp./qm als normal empfohlen, jedoch wird nach HABER (*Z. Elektrochem.* 9, (1903) 39) oft auf 92 Amp. zurückgegangen. Zum Niederschlagen von etwas mehr als 1 t werden etwa 260 000 Ampèrestunden gebraucht. Vorteile des Verf.: Fast alle Verunreinigungen des Werkbleis bleiben als ein mehr oder weniger fest haftender Ueberzug an der Anode, und nur Zn, Fe, Ni, Co gehen in Lsg., sodaß der Elektrolyt nur in langen Zwischenräumen gereinigt zu werden braucht. Das Elektrolyt-Pb ist viel reiner als das an feuerfl. Wege raffinierte und enthält nur Spuren von Bi, falls solches zugegen war. Auch sind die Ag-Verluste lange nicht so groß wie beim alten Raffinations-Verf. [Ueber die Reinheit des Elektrolyt-Pb s. Kapitel V. (unten).] Der Anodenschlamm, der gegen 8000 Unzen Au und Ag in 1 t enthält, wird nach Verf. weiter verarbeitet, über die T. ULKE (*Eng. Min. J.* 74, (1902) 475) und BETTS (*Metall.* 6, (1909) 234) Einzelheiten bringen. Näheres über das Raffinations-Verf. siehe bei BETTS (*Lead refining by Electrolysis, New-York 1908*, deutsch von V. ENGELHARDT, Halle a. S. 1909); NEUBURGER (*Handb. prakt. Elektrometall., München 1907*, 305); E. KRAYNIK (*Glückauf* 45, (1909) 1004); über Abänderungen bei R. L. WHITEHEAD (*Metall.* 2, (1905) 163); NEUBURGER (*a. a. O.*, 308). — Nach SIEMENS u. HALSKE (*D. R.-P.* 223 688 (1909); *Techn. J. B.* 56, (1910) 296; *C.-B.* 1910, II, 526) wird als Elektrolyt eine Lsg. von  $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$  verwendet, die gleichzeitig freie  $\text{HClO}_4$  enthält. Sie hat vor  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  den Vorzug der Beständigkeit. B. von Kristallen an der Kathode wird, wie vorher, durch Zusatz organischer Kolloide (Gelatine, Pflanzenschleim) verhindert. Nach C. F. MATHERS (*Met. Chem. Engng.* 12, 351; *Techn. J. B.* 56, (1910) 291; *Trans. Am. Electrochem. Soc.* 17, (1910) 261; *Elektrochem. Z.* 17, (1911) 286) besteht der Elektrolyt aus 5% Pb, 2% bis 5% Ueberchlorsäure und 0.05% Pepton. Es werden 2 bis 3 Amp./qdm. verwendet. Vorzüge:  $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$  ist ll. Die kathodischen Abscheidungen sind weich, dicht, nicht banmartig. Sie und die anodische Korrosion sind fast theoretisch. Die Bäder leiten sehr gut und verändern sich beim Plattieren und Raffinieren nicht. F. C. MATHERS (*Indiana Univ. Studies* 8, (1910) 30; *Chem. Ztg.* 35, (1911) Rep. 552). — Legierungen aus Pb und Bi hat BORCHERS (*Elektromet., 2. Aufl., Leipzig 1896*, 322) unter Verwendung eines geschm. Elektrolyten aus  $\text{PbCl}_2$  und Bleioxychlorid raffiniert. ASHCROFT (*Electrochem. Ind.* 4, (1906) 357) will die geschm. Bleilegierung als Anode schalten und über ihr eine Metallkathode sehr schnell drehen, an der das niedergeschlagene Pb durch die Wrkg. eines magnetischen Feldes zurückgehalten wird.

**V. Arten des Bleis und Nebenprodukte der Gewinnung. A. Handelsmarken des Bleis.** — Pb kommt als Elektrolytblei, raffiniertes Blei, pattinsoniertes, parkesiertes Pb, Kristallisationsblei, Werkblei, Hartblei, Weichblei, Frischblei, Steinblei, Krätzblei usw. mit mehr oder weniger großen Mengen von Cu, Sb, As, Zn, Fe und Ag in den Handel. Die raffinierten und pattinsonierten Bleie sind die reinsten, die Krätz- und Steinbleie die unreineren Sorten. Nach REICH und nach STRENG (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 21, (1860) 125; 22, (1861) 30) nimmt Pb höchstens 1.5% Zn und 0.07% Fe an, dagegen um so mehr Cu, je höher die Temp. ist. B. KEEL (*Handb. metall. Hüttenkunde*, 1861, I, 693).

a) **Elektrolytblei.** — Nach KEITH: 99.99297% Pb, 0.00305 Bi, 0.00060 Cu, 0.00099 Sb, 0.00041 Fe, 0.00198 Zn. HAMPE (*Z. B. H. Sal.* 30, 81; *Techn. J. B.* 28, (1882) 156). Nach BETTS: 0.0003 bis 0.0020% Cu, 0.0008 As, 0.0005 bis 0.0066 Sb, 0.0003 bis 0.0046 Fe, 0.0035 bis 0.0049 Sn, 0.14 bis 0.47 Unzen Ag in 1 t. K. PIETRUSKY (*Oesterr. Chem. Ztg.* 7, 32; *C.-B.* 1904, I, 842). — Das nach SIEMENS u. HALSKE ist 99.98% ig. C. F. MATHERS (*Metall. Chem. Engng.* 12, 351; *Techn. J. B.* 56, (1910) 297).



b) *Raffiniertes Blei*. — Von Lautenthal: 99.97400% Pb, 0.01410 Bi, 0.00069 Cu, 0.00519 Sb, 0.00382 Fe, 0.00116 Zn, 0.00050 Ag, 0.00051 Ni, Spur Cd. — Von Altenau: 99.95786% Pb, 0.02559 Bi, 0.00181 Cu, 0.01098 Sb, 0.00117 Fe, 0.00067 Zn, 0.00057 Ag, 0.00135 Ni, Spur Cd. X. [unbenannter Autor] (*Z. B. H. Sal.* 18, 195; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* 37, 248; *Techn. J. B.* 24, (1878) 279). — Eschweiler doppelt raffiniertes Pb: 99.907% Pb, 0.053 Sb, 0.026 Cu, 0.003 Fe, 0.011 Zn, GIEBEL u. HEINTZ (*Z. ges. Naturv.* 12, 10; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* 18, (1859) 67; *Techn. J. B.* 5, (1859) 127); 99.9406% Pb, 0.0044 Ag, 0.0501 Cu, 0.0020 Bi, 0.0031 Sb, 0.0008 Eisen. R. FRESSENIUS (*Z. anal. Chem.* 8, 148; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* 28, 330; *Techn. J. B.* 15, (1869) 143). — Stollberger doppelt raffiniertes Blei: 99.952% Pb, 0.007 Sb, 0.026 Cu, 0.006 Fe, 0.009 Zn. GIEBEL u. HEINTZ. — Bestes englisches Blei: 99.980% Pb, 0.015 Sb, Spur Cu, 0.008 Fe, 0.004 Zn. GIEBEL u. HEINTZ. — Villacher Blei: 99.966% Pb, 0.026 Sb, Spur Cu, 0.003 Fe, 0.004 Zn. GIEBEL u. HEINTZ. — Blei von Herbst & Co. in Call, Eifel, 1867: 99.9874% Pb, 0.0051 Cu, 0.0045 Sb, 0.0520 Fe, 0.0010 Ni + Co, Spuren Mangan. — Von Real Comp. Asturiana de minas Renteria, rafinado superior, 1868: 99.98597% Pb, 0.00040 Ag, 0.00057 Cu, 0.01041 Bi, 0.00133 Sb, Spuren As, 0.00124 Fe, Spuren Ni + Co, 0.00008 Zn. — Von Fadé & Co. in Braubach, 1869: 99.96104% Pb, 0.00385 Ag, 0.00190 Cu, 0.00553 Bi, 0.02639 Sb, Spuren As, 0.00129 Fe, Spuren Zn. — Von Pirath u. Jung, Commern, Selektblei, 1869: 99.98329% Pb, 0.00275 Ag, 0.00268 Cu, 0.00083 Cd, 0.00924 Sb, Spuren As, 0.00121 Fe. — Vom Mechnicher Bergwerks-Aktien-Verein, 1869: 99.9974% Pb, 0.00243 Cu, 0.00118 Sb, Spuren As, 0.00090 Fe, 0.00075 Ni. FRESSENIUS. — Von Pflibram, D. 11.357: 0.083 Cu, 0.014 Ag, geringe Spuren S, Sb und Fe. — Von Joachimsthal, D. 11.322: 0.078% Cu, 0.047 Ag, 0.240 Bi, geringe Spur S, 0.096 Sb. — Von Nagybanya, D. 11.329: 0.082% Cu, 0.036 Ag, Spur S, Spur Sb. — Von Schemnitz, D. 11.343: 0.055% Cu, 0.002 Ag, 0.285 Sb. — Von Kremnitz, gewalzt, D. 11.362, umgeschmolzen, D. 11.319: 0.072 Cu, 0.002 Ag, 0.205 Sb. — Von Neusohl, D. 11.332: 0.075 Cu, 0.017 Sb, 0.007 Ag, Spur S; 0.090 Cu, geringe Spur Ag, 0.166 Sb, Spur Fe. v. LILL (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 26, 371; *Techn. J. B.* 13, (1867) 148). — Aus dem Werkblei von Mechnich (Magdalenenhütte): 0.00050 und 0.00040% Ag, 0.00123 und 0.00093 Cu, 0.00194 und 0.00208 Sb, 0.00102 und 0.00082 Fe, 0.00080 und 0.00040 Zn, Summe 0.00549 und 0.00463. H. JÄGER (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 34, (1875) 129; *Techn. J.* 21, (1876) 231); HUPERZ (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 25, (1886) 433; *Techn. J. B.* 33, (1887) 399). — Aus dem Krätzblei von Mechnich (Magdalenenhütte): 0.00050 Ag, 0.00180 Cu, 0.00306 Sb, 0.00110 Fe, 0.00060 Zn, Summe: 0.00634. H. JÄGER.

c) *Pattinsoniertes Blei*. — Von Altenau (gehört zu den besten Pb-Sorten des Handels) 99.935% Pb, 0.017 Sb, 0.026 Cu, 0.009 Zn, 0.013 Fe. GIEBEL u. HEINTZ (1859). 99.957% Pb, 0.021 Sb, 0.016 Cu, 0.006 Fe, Spur Zink. A. STRENG (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 20, 348; *Techn. J. B.* 7, (1861) 135). — Erhalten durch Frischen von Glätte des Reichbleis und abermaliges Pattinsonieren des erhaltenen Werkbleis: 99.931% Pb, 0.022 Sb, 0.026 Cu, 0.015 Fe, 0.006 Zn, Summe 100 000. HAHN (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 23, 88; *Techn. J. B.* 10, (1864) 134). — Von Lautenthal: 0.00096 Cu, 0.00300 Fe, 0.00420 Zn. STRENG (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 23, 88; *Techn. J. B.* 10, (1864) 134). — Von Villach 99.975% Pb, 0.012 Sb, 0.007 Cu, 0.006 Fe, Spuren Zn, Summe 100 000. A. STRENG (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 20, 348; *Techn. J. B.* 7, (1861) 135). — Von Przibram: 0.00085 Ag, 0.00095 Cu, 0.00079 Sb, Spur As, 0.00343 Fe, 0.00116 Zn, 0.00006 Ni. Die Analysen [vgl. Frischblei von Przibram] ergeben, daß beim Pattinsonieren am meisten das Cu aus dem Kaufblei beseitigt wird. Dann folgen in abnehmendem Maße As, Ni, Ag und Sb, während Zn und Fe eine kleine Anreicherung zeigen. Ferner folgt, daß das Pattinsonblei zu den weichsten Reichbleien gehört; namentlich sind der Cu- und Sb-Gehalt äußerst gering. W. MRAZEK (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 33, (1874) 413; *Techn. J. B.* 21, (1875) 233).

d) *Parkesiertes Blei*. — Von Przibram (aus Przibrämer reichen Erzen in Tarnowitz mittels der Flammofenarbeit und nachfolgender Entsilberung durch Zn gewonnenes Kaufblei): 0.00033% Ag, 0.00014 Cu, 0.00038 Sb, Spur As, 0.00096 Bi, 0.00791 Fe, 0.00032 Zn, Spur Ni. Die Analyse bestätigt die auch sonst bekannte Tatsache, daß durch Zn das Werkblei ausgezeichnet gut entkupfert und entsilbert, sowie das Armblei durch Wasserdampf gut entzinkt wird. W. MRAZEK (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 26, (1867) 419).

e) *Kristallisationsblei*. — S. unter Abschnitt C. [S. 55].

f) *Werkblei*. — Vom Oberharz: 98.87% Pb, 0.05 Cu, 0.50 Sb, 0.16 Zn. Oder 98.89% Pb, 0.05 Cu, 0.12 Fe, 0.33 Sb, Spur Zn. KUHLEMANN. FRANKE u. KUHLEMANN (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 34, 201; *Techn. J. B.* 3, (1857) 79). 89.12% Pb, 0.25 Ag, 0.76 Cu, 9.74 Sb, 0.14 mechanische Beimengung. STRENG (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 23, (1864) 134). — Rohes von Clausthal: 98.9294% Pb, 0.1862 Cu, 0.7203 Sb, 0.0064 As, 0.0048 Bi, 0.1412 Ag, 0.0064 Fe, 0.0028 Zn, 0.0023 Ni, 0.00016 Co, Spur Cd. — Entschickertes von Clausthal: 99.0239% Pb, 0.1096 Cu, 0.7066 Sb, 0.0053 As, 0.0050 Bi, 0.1420 Ag, 0.0042 Fe, 0.0017 Zn, 0.0017 Ni, Spur Co. Rohes von

Lautenthal: 98.9648 % Pb, 0.2838 Cu, 0.5743 Sb, 0.0074 As, 0.0082 Bi, 0.1431 Ag, 0.0089 Fe, 0.0024 Zn, 0.0068 Ni, 0.0035 Co, Spur Cd. Oder: 99.1883 % Pb, 0.0907 Cu, 0.5554 Sb, 0.0032 As, 0.0083 Bi, 0.1440 Ag, 0.0048 Fe, 0.0015 Zn, 0.0038 Ni, Spuren Co. — Von Altenau: 98.8378 % Pb, 0.2399 Cu, 0.7685 Sb, 0.0009 As, 0.0039 Bi, 0.1400 Ag, 0.0035 Fe, 0.0025 Zn, 0.0028 Ni, 0.00019 Co, Spur Cd. W. HAMPE (*Z. B. H. Sal.* 18, (1870) 195; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* 30, 144, 145; *Techn. J. B.* 17, (1871) 189). — Von Mechernich (Magdalenhütte): 0.0260 % Ag, 0.1136 Cu, 0.0801 Sb, 0.0022 Fe, 0.0028 Ni, Summe 0.2243. H. JÄGER (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 34, (1875) 129; *Techn. J. B.* 21, (1876) 231). — Von Freiberg: 0.544 % Ag, 0.940 Cu, 0.066 Bi, 0.449 As, 0.820 Sb, 0.210 Sn, 0.055 Ni + Co, 0.027 Fe, 0.022 Zn, 0.209 S. — Von gewöhnlicher Erzarbeit der Muldner Hütten: 0.470 % Ag, 0.225 Cu, 0.019 Bi, 1.354 Sn, 1.826 As, 0.958 Sb, 0.007 Fe, 0.002 Zn, 0.051 S. — Von Schlackenarbeit der Muldner Hütten: 0.430 % Ag, 0.121 Cu, 0.022 Bi, 0.002 Cd, 0.078 Sn, 0.134 As, 0.480 Sb, 0.008 Zn, 0.015 S. — Von Erzarbeit der Halsbrücker Hütte: 0.830 % Ag, 0.328 Cu, 0.047 Bi, 0.650 Sn, 0.540 As, 0.976 Sb, 0.010 Ni + Co. — Von Schlackenarbeit der Halsbrücker Hütte: 0.516 % Ag, 0.699 Cu, 0.032 Bi, 0.003 Cd, 0.871 Sn, 0.388 As, 0.358 Sb, 0.011 Ni + Co. A. SCHERTEL (*Jahrb. Sachsen* 1882; *Techn. J. B.* 28, (1882) 156). — Von Bleiberg in Kärnten: 99.3003 % Pb, 0.0086 Cu, 0.0040 Bi, 0.0025 Sb usw., 0.0005 As, 0.0028 Fe, 0.6865 Zn. Mit Ansahme des großen Zn-Gehaltes hat dieses Pb im rohen Zustande nicht mehr fremde Metalle als am besten raffinierte Harzer und rheinländische Pb-Sorten. S. MITTEREGGER (*Z. Berg- hüttenm. Ver. Kärnten* 1871, Nr. 7; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* 30, 292; *Techn. J. B.* 17, (1871) 189). — Werkblei von der ersten Entsilberung der K. Ung. Hütte in Oláhposbanya: 0.050 % Bi, 0.088 Cu, 0.207 Sb, 0.003 Fe, 0.177 Ag, Spur As. Von der zweiten Entsilberung: 0.019 % Bi, 0.783 Cu, 0.010 Sb, 0.002 Fe, 0.100 Ag, Spuren Au. Von der Reichverbleiung: 0.010 % Bi, 0.503 Cu, 1.878 Sb, 0.014 Fe, 0.376 Ag, 0.0437 An. SCHNEIDER (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 36, 81; *Techn. J. B.* 23, (1877) 182). — Raffiniertes Werkblei von Przibram, D. 11.365: 0.00096 % Cu, 0.00161 Bi, 0.00190 Ag, 0.00079 Fe, 0.00100 Zn, 0.00277 Sb, 99.9909 Pb, Summe 100.000. E. PRWONNIK (*Berg- u. hüttenm. Jahrb.* 28, 41; *Techn. J. B.* 26, (1880) 191). — Von der Hütte San Jacinto in Spanien: 98.16 % Pb, 1.06 Sb, 0.11 As, 0.33 Cu, 0.10 Fe, 0.242 Ag. F. MOLDENHAUER (*Schweiz. polyt. Z.* 1903, 118; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* 22, 89; *Techn. J. B.* 9, (1863) 184). — Von Laurion: 0.450 % bis 0.0533 % Ag, 0.00009 bis 0.00014 An, 0.40 bis 0.75 Cu, 0.02 bis 0.057 Ni, 0.02 bis 0.06 Fe, 1.09 bis 2.27 As, 0.70 bis 1.50 Sb, 0.02 bis 0.05 S. E. DIETZ (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 45, 263; *Techn. J. B.* 32, (1886) 173). — Von Leadville, Col.: a) Von den La Plata-Werken: 0.6112445 % Ag, 0.0000888 Au, 0.0479100 Cu, geringe Spur Sn, geringe Spur Bi, 0.0391365 As, 0.2138940 Sb, 0.0063000 Fe, 0.0016052 Zn. b) Von neun verschiedenen Werken (Mischung gleicher Teile): 0.793417 % Ag, 0.000891 Au, 0.071450 Cu, 0.000897 Sn, 0.011791 Bi, 0.219528 As, 0.347881 Sb, 0.012600 Fe, 0.000232 Zn, 0.048934 Schwefel. L. F. EMMONS (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 45, 57, 82; *Techn. J. B.* 32, (1886) 181).

g) *Hartblei*. — Hartblei, welches oft viel Sb und As, etwas Cu und Fe, bisweilen auch Ag und S enthält, ist hart und klingend, mit glänzendem silberweißen Bruche und besitzt körniges Gefüge. B. KERL (*Handb. metall. Hüttenkunde*, 1861, I, 720). Hartblei von Clausthal: 85.34 % Pb, 14.06 Sb, 0.10 Zn + Fe, 0.50 Cu = 100.000 %, STRENG u. OVERBECK (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 16, 203; *Techn. J. B.* 3, (1857) 79); 77.36 % Pb, 22.75 Sb, 86.34 Pb, 12.98 Sb, 0.68 Knifer. A. STRENG (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 20, 348; *Techn. J. B.* 7, (1861) 135). — Von Altenau 81.01 % Pb, 17.00 Sb, 0.22 Zn + Fe, 0.13 Cu, Summe 98.36. Von Lautenthal: 83.65 % Pb, 16.00 Sb, 0.30 Zn + Fe, 0.13 Cu, Summe 100.03, STRENG u. OVERBECK; 76.75 % Pb, 21.88 Sb, Summe 98.63. A. STRENG. — Von Andreasberg: 77.75 % Pb, 21.27 Sb, 0.42 Zn + Fe, 0.16 Cu, Summe 99.06. STRENG u. OVERBECK. — Von Nensohl: 0.554 % Sb, 0.157 Cu, Spur Eisen. v. LILL (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 26, 371; *Techn. J. B.* 13, (1867) 148). — Von Przibram: 12.46 % bis 24.72 % Sb. Bei gleichem Sb-Gehalt kann die Bruchbeschaffenheit variieren, sowie bei verschiedenem Sb-Gehalt gleiche Bruchbeschaffenheit zu beobachten ist. Seit 1866 wird nur Antimonblei mit 28 % bis 30 % Sb erzeugt. W. MRAZEK (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 26, (1867) 419; *Techn. J. B.* 14, (1868) 148); 83.68 % Pb, 15.39 Sb, 0.94 As, 0.17 Cu, 0.05 Fe, 0.014 Ag. v. LILL (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 36, 81; *Techn. J. B.* 23, (1877) 181); 18.082 % Sb, 0.124 As, 0.159 Cu, 0.019 Fe, 0.006 Ag, 0.393 Sn, 0.013 Ni, 0.009 Zn, Spuren S und Wismut. H. DIETRICH (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* 28, (1880) 489; *Techn. J. B.* 27, (1881) 81). — Abnormes Hartblei von Przibram: Bei geringem Fe-Zuschlag erfolgt auf Przibrämer Hütte ein Hartblei, das aus dem fl. in einen breiartigen Zustand übergeht und neben 4.437 % Sb, 3.431 % S enthält. Solches Prod. hat einen größeren Bruch und matten Glanz im Bruche als gewöhnliches Hartblei. C. BALLING (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 26, (1867) 419; *Techn. J. B.* 14, (1868) 149).

h) *Weichblei*. — Der Eschweiler Gesellsch. f. Berg- u. Hüttenbau in Stolberg bei Aachen: 99.989397 % Pb, 0.001005 Ag, 0.001872 Cu, 0.003655 Bi, 0.002485 Sb,

0.000664 Fe, 0.000922 Nickel. R. FRESenius (*Z. anal. Chem.* 9, 242; *Techn. J. B.* 16, (1870) 147). — Von der Röstperiode der Bleiberger Bergwerks-Union in Kärnten: 0.00069 % Cu, 0.00025 Ag, Spur Sb, Spur As, 0.00055 Fe, 0.00076 Zn, 0.01476 Schwefel. A. ESCHKA (*Berg- u. hüttenm. Jahrb.* 22, (1874) 389; *Techn. J. B.* 21, (1875) 233). — Von der Preßarbeit der Bleiberger Bergwerks-Union in Kärnten: 0.0075 % Cu, 0.00025 Ag, 0.00703 Sb, 0.00721 As, 0.00088 Fe, Spur Ni, 0.00082 Zn, 0.01785 Schwefel. ESCHKA. — Von der k. ungar. Hütte in Oláhposbánya (erhalten aus den Werkbleien [s. diese] mittels Entsilberung durch Zn und raffiniert durch PbSO<sub>4</sub> und NaCl): 0.135 % Bi, 0.003 Cu, 0.0014 Fe, 0.006 Silber. SCHNEIDER (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 36, 81; *Techn. J. B.* 23, (1877) 132). — Von Nagybánya: 99.755 % Pb, 0.175 Sb, 0.062 Bi, 0.001 Cu, 0.006 Ag, Spuren Au, 0.001 Fe. D. im gegossenen Zustande 11.347, im gehämmerten und gewalzten 11.350. — Weichblei der Gewerkschaft C. Struggl's-Erben zu Raibl in Kärnten: a) Rührblei, D. im gegossenen Zustande 11.3628, im gehämmerten und gewalzten 11.3670; 0.0001 % Cu, 0.00003 Ag, 0.0070 Fe, 0.0570 Sb, 0.0040 Schwefel. SCHNEIDER (*Berg- u. hüttenm. Jahrb.* 26, 203; *Techn. J. B.* 24, (1878) 279). b) Preßblei, D. in gegossenem Zustande 11.3569, in gehämmertem und gewalzt 11.3599; 0.0010 % Cu, 0.00008 Ag, 0.0077 Fe, 0.1434 Sb, 0.0192 As, 0.0013 Schwefel. PÄRWOZNIK (*Berg- u. hüttenm. Jahrb.* 27, 188; *Techn. J. B.* 25, (1879) 254). — Von Prizbram aus dem Jahre 1832: 0.0013 % Ag, 0.0012 Cu, 0.0021 Bi, 0.0029 Sb, 0.0017 Fe, 0.0011 Zn; oder 0.0015 % Ag, 0.0009 Cu, 0.0022 Bi, 0.0016 Sb, 0.0010 Fe, Spur Zink, A. EXELI (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* 30, 15, 186, 302, 520; *Techn. J. B.* 28, (1882) 150 [aus anderen Jahren a. a. O. u. *Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* 29, (1881) 568; 32, (1884) 45, 489; *Techn. J. B.* 30, (1884) 174]); vom Jahre 1833: 0.0014 % Ag, 0.0021 Cu, 0.0018 Bi, 0.0029 Sb, 0.0010 Fe, 0.0008 Zn; Spur Sn, 99.9900 Pb (aus der Differenz); 1884: 0.0014 Ag, 0.0019 Cu, 0.0021 Bi, 0.0030 Sb, 0.0012 Fe, 0.0010 Zn, 99.9864 Pb (aus der Differenz), EXELI (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* 32, 45, 489; *Techn. J. B.* 30, (1884) 174); aus dem Jahre 1888 nach H. DIETRICH: 0.0019 % Ag, 0.0018 Cu, 0.0021 Bi, 0.0031 Sb, 0.0012 Fe, 0.0008 Ni, 0.0009 Zink, A. ZDRÁHAL (*Berg- u. hüttenm. Jahrb.* 28, *Techn. J. B.* 36, (1890) 392); aus dem Jahre 1890: 0.0017 % Ag, 0.0019 Cu, 0.0024 Bi, 0.0035 Sb, 0.0018 Fe, 0.0010 Ni, 0.0010 Zn (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* 33, 497; *Techn. J. B.* 36, (1890) 392). — Von Laurion (vom Verschmelzen gewaschener Ekboladen mit Fe-Schlacken und Kalkstein): 0.0587 % Ag, 0.588 Cu, 0.001 Ni, 0.011 Fe, 0.025 As, 0.344 Sb, 0.001 SnO<sub>2</sub>, 0.035 Calcium. E. DIETZ (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 47, 263; *Techn. J. B.* 32, (1886) 173). — Flammofenblei von der Gewerkschaft Littai in Krain: 0.1229 % Cu, 0.0037 Ag, Spuren Au, 0.0014 Fe, 0.0010 Zn, 0.0015 Antimon. — Pb nach der ersten Entsilberung der K. ungar. Berg-Direktion in Nagybánya: 0.0224 % Bi, Spuren Cu, 0.0020 Ag, 0.0044 Fe, 0.4515 Antimon. PÄRWOZNIK (*Techn. J. B.* 27, (1881) 81).

i) *Frischblei*. — Vom Oberharz: 99.262 % Pb, 0.150 Sb, 0.125 Cu, 0.125 Zn, Spur Fe, Summe 99.662, v. GRABA; 98.91 % Pb, 0.25 Cu, 0.39 Zn, Spur Fe, Summe 99.55, v. GRABA; 99.70 % Pb, Spur Sb, 0.07 Cu, 0.20 Zn, Summe 99.07, v. GRABA; 99.48 % Pb, 1.10 Sb, 0.06 Cu, 0.36 Zn; 97.69 % Pb, 1.34 Sb, 0.09 Cu, 0.88 Zn; 98.51 % Pb, 1.00 Sb, 0.14 Cu, 0.42 Zink. STRENG (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 18, 203; *Techn. J. B.* 3, (1857) 79). — Von Clausthal: 99.773 % Pb, 0.138 Sb, 0.071 Cu, 0.16 Fe, 0.002 Zink, STRENG (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 22, 343; *Techn. J. B.* 7, (1861) 135); 99.837 % Pb, 0.099 Sb, 0.057 Cu, 0.007 Fe, Spur Zink. STRENG. Mit Koks gefrischt: 99.759 % Pb, 0.168 Sb, 0.072 Cu, 0.001 Fe, Spur Zink. Mit Holzkohlen gefrischt: 99.886 % Pb, 0.046 Sb, 0.067 Cu, 0.001 Fe, Spur Zink. HAHN (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 23, 88; *Techn. J. B.* 10, (1864) 134). — Von Lautenthal: 99.873 % Pb, 0.088 Sb, 0.032 Cu, 0.004 Fe, 0.003 Zink. STRENG. — Von Prizbram: 0.03325 % Ag, 0.24145 Cu, 0.01328 Sb, 0.00137 As, 0.00268 Fe, 0.00100 Zn, 0.00333 Nickel. W. MRAZEK (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 33, (1874) 413).

k) *Steinblei*. — Von Clausthal: 99.787 % Pb, 0.138 Sb, 0.027 Cu, 0.020 Fe, 0.011 Zink. LEHZEN (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 23, 88; *Techn. J. B.* 10, (1864) 134).

l) *Krätzblei*. — Von Mechernich (Magdalenenhütte): 0.0125 % Ag, 0.3400 Cu, 0.7128 Sb, 0.0028 Fe, 0.0130 Ni, Summe 1.0811 %. H. JÄGER (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 35, (1875) 129; *Techn. J. B.* 21, (1876) 231).

m) *Schrotblei*. — Nach Wegnahme des Abzugs, rohe D. 10.879: 94.73 % Pb, 0.48 Cu, 0.11 Fe, 2.02 Sb, 1.92 As; nach 20-stünd. Schmelzen, rohe D. 10.947: 95.09 % Pb, 0.75 Cu, 0.12 Fe, 2.18 Sb, 1.91 Arsen. REICH (*Jahrb. Sachsen* 1860, 37; *Techn. J. B.* 6, (1860) 159).

n) *Schlackenblei*. — Rohe D. 10.787: 92.41 % Pb, 0.18 Cu, 0.04 Fe, Spur Ni, 5.54 Sb, 1.64 As, 0.13 S; nach 14-stündigem Raffinieren, rohe D. 11.162: 97.56 % Pb, 0.44 Cu, 0.03 Fe, 0.03 Ni, 0.47 Sb, 0.56 As; nach 19-stündigem Raffinieren (Weichblei), rohe D. 11.340: 98.68 % Pb, 0.54 Cu, 0.03 Fe, 0.04 Ni, 0.06 Sb, 0.05 Arsen. REICH.

o) *Unreines Kaufblei*. — Von kristallinischem Bruche und D. 9.9: 82.75 % Pb, 10.86 Sb, 5.20 Ni, 0.86 Fe, Spuren Arsen. A. D. MACHATTI (*Chem. N.* 10, (1864) 193; *Techn. J. B.* 11, (1865) 208).

B. *Abfall-, Zwischen- und Nebenprodukte der Darstellung.* — Sind Bleistein, Bleischaum, Saigerdörner, Schlacken, Gekrätz, Speisen, Ofenbrüche, Flugstaub, Anodenschlamm, künstliche Produkte.

a) *Bleistein.* — Besteht aus Sulfiden. Ist nach PLATTNER meist  $n(\text{Fe.Zn})\text{S}$ ,  $m(\text{Fe}_2.\text{Cu}_2.\text{Pb})\text{S}$ . Enthält außer einer geringen Menge  $\text{Ag}_3\text{S}$  häufig noch  $\text{NiS}$  und  $\text{CoS}$ , ferner  $\text{As}_2\text{S}_3$  und  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , die mit einem Teile des  $\text{Cu}_2\text{S}$  zu  $m\text{Cu}_2\text{S}(\text{As.Sb})_2\text{S}_3$  oder mit einem Teile des  $\text{PbS}$  zu  $m\text{PbS}(\text{As.Sb})_2\text{S}_3$  verbunden sein können. B. KERL bei F. STOHMANN u. B. KERL (MUSPRATT) (*Encyklop. Handb. Techn. Chem.*, 4. Aufl., Braunschweig 1888, I, 1518). Zwischen den beiden Hauptbestandteilen  $\text{PbS}$  und  $\text{FeS}$  besteht keine Verb. Das Verhalten der untersuchten Gemische macht die Existenz höher oder niedriger geschwefelter Verbb. wahrscheinlich, doch bedarf der Einfluß von überschüssigem Fe und Pb auf das System  $\text{PbS-FeS}$  noch eingehender Verss. H. WEIDMANN (*Metall.* 3, 660; *Techn. J. B.* 52, (1906) 254). — Die Menge des Bleisteins hängt von Gehalte der Beschickung an S ab. — Bruchflächen verschieden, je nach den Mengen von Pb und Fe im Stein. Der arme (wenig Pb und Ag enthaltende) Stein hat körnigen Bruch und eine dem  $\text{FeS}$  ähnliche Farbe; der reiche strahligen Bruch mit glänzenden, zur Tiegelfwand lotrecht stehenden Strahlen, enthält neben zahlreichen Poren auch Bleitropfen eingeschlossen und zeigt eine etwas ins Bläuliche spielende Farbe. Heißt *ordinärer Bleistein* zum Unterschiede von *kupferigen Steinen*, die beim Saigerdörnerschmelzen fallen. Der ordinäre Bleistein wird nach Abröstung als ein  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  enthaltender Zuschlag beim Erzschnmelzen durchgesetzt. R. VAMBRA (*Berg- u. hüttenm. Jahrb.* 48, 1; *Techn. J. B.* 46, (1900) 175).

Oberharzer Bleisteine (von der Niederschlagsarbeit) sind meist derb, oft strahlig, zuweilen kristallisiert. Nach RAMMELSBURG im wesentlichen  $n\text{FeS}, m\text{PbS}$ ; nach HAUSMANN Gemenge von  $\text{PbS}$  mit  $\text{FeS}$  und  $5\text{FeS}, \text{Fe}_2\text{S}_3$  (Magnetkies). KERL (1518). Krist. Schlichstein von Clausthaler Hütte, nach BRÜEL  $\text{FeS}, \text{Pb}_2\text{S}$ , mit 73.346% Pb, 9.814 Fe, 0.396 Cu, 0.198 Zn, 0.116 Ag, 0.397 Sb, 15.338 S; nach ÖHME mit 63.00 Pb, 19.00 Fe, 0.20 Cu, 17.50 Schwefel. Derber Schlichstein von Clausthaler Hütte,  $\text{FeS}(\text{Fe}_2\text{S}, \text{PbS}, \text{Cu}_2\text{S})$ , nach BODEMANN mit 41.50% Pb, 34.05 Fe, 0.36 Cu, 0.12 Ag, 0.66 Sb, 23.82 Schwefel. Rastofenstein, porös von Clausthaler Hütte,  $\text{FeS}(\text{Fe}_2\text{S}, \text{PbS}, \text{Cu}_2\text{S})$ , nach BRÜEL mit 13.65% Pb, 63.14 Fe, 0.88 Cu, 0.03 Ag, 0.13 Sb, 22.01 Schwefel. Rastofenstein, porös, von Clausthaler Hütte,  $2\text{FeS}(\text{Fe}_2\text{S}, \text{Cu}_2\text{S}, \text{PbS})$ , nach BODEMANN mit 8.26% Pb, 58.00 Fe, 0.90 Cu, 0.02 Ag, 2.40 Sb, 31.38 Schwefel. Krist. Bleistein vom Steindnrchstechen von Clausthaler Hütte,  $\text{PbS}, \text{Fe}_2\text{S}$ , nach JOY u. RAMMELSBURG mit 52.27% Pb, 28.32 Fe, 1.42 Cu, 1.56 Zn, 0.31 Sb, 16.12 Schwefel. Derber von Clausthaler Hütte, nach RIVOT mit 36.00% Pb, 33.20 Fe, Spur Cu, 2.50 Zn, 5.30 Sb, 22.00 Schwefel. Krist. von Lautenthaler Hütte,  $\text{FeS}(\text{Fe}_2\text{S}, \text{Cu}_2\text{S}, \text{Sb}_2\text{S}_3)_2$  nach BODEMANN,  $6\text{FeS}, 5\text{PbS}$  nach RAMMELSBURG; mit 59.33% Pb, 19.60 Fe, 1.10 Cu, 0.17 Zn, 0.13 Sb, 18.92 Schwefel. Derber,  $3\text{FeS}, 2\text{PbS}$ , von Lautenthaler Hütte mit 53.31% Pb, 21.56 Fe, 0.23 Cu, 2.24 Zn, 0.38 Sb, 19.33 Schwefel. Große Kristalle von Lautenthaler Hütte,  $\text{FeS}(\text{Fe}_2\text{S}, \text{PbS}, \text{Cu}_2\text{S})$  nach BODEMANN;  $3\text{FeS}, 4\text{PbS}$  nach RAMMELSBURG; mit 65.78% Pb, 13.03 Fe, 1.15 Cu, 0.67 Zn, 0.18 Sb, 17.27 Schwefel. Bleistein von Lautenthaler Hütte, Kristalle nach BRÜEL,  $\text{FeS}, 8(\text{Fe}_2\text{S}, \text{Cu}_2\text{S}, \text{PbS})$  nach BODEMANN,  $5\text{FeS}, 4\text{PbS}$  nach RAMMELSBURG; mit 60.69% Pb, 20.36 Fe, 1.49 Cu, 0.55 Zn, 0.36 Sb, 16.40 Schwefel. Von Lautenthaler Hütte, Kristalle, nach BROMEIS mit 63.787% Pb, 13.721 Fe, 1.533 Cu, 2.255 Zn, 18.70 Schwefel. Von Andreasberger Hütte, Kristalle nach AVENARIUS,  $\text{FeS}(\text{Fe}_2\text{S}, \text{PbS}, \text{Cu}_2\text{S}, \text{Ag}_2\text{S}, \text{Sb}_2\text{S}_3, \text{As}_2\text{S}_3)$  nach BODEMANN; mit 35.68% Pb, 31.55 Fe, 3.79 Cu, 1.49 Sb, 1.07 As, 0.25 Mn, 23.92 Schwefel. Von Andreasberger Hütte, Kristalle nach AVENARIUS und nach BODEMANN; mit 61.71% Pb, 17.91 Fe, 0.77 Cu, 1.30 Zn, 0.18 Mn, 18.13 Schwefel. Oberharzer Bleistein vom Raschetteofenschmelzen mit Unterharzer Cu-Schlacken, mit 10.88% Pb, 55.90 Fe, 3.33 Cu, 1.13 Zn, 0.03 Ag, 0.27 Sb, 26.67 Schwefel; bei Zuschlag von geröstetem Bleistein, mit 11.50% Pb, 57.20 Fe, 5.20 Cu, 0.033 Ag, 22.30 Schwefel. Von Oberharzer Hütte (nicht bezeichnet) nach STRENG (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 23, 88; *Techn. J. B.* 10, (1864) 134) mit 63.18% Pb, 1.56 Cu, 0.30 Sb, 0.46 Zn, 0.78 Fe, 12.42 mechanische Beimengungen, 0.30 As, 17.06 S, Summe 99.81. Nenerer von Clausthaler Hütte mit 14.4% Pb, 45.90 Fe, 6.30 Cu, 0.3 Ni, 1.60 Zn, 0.05 Ag, 0.10 Sb, 0.30 Mn, 24.40 S, 4.50 Schlacke; 16.26 Pb, 43.75 Fe, 5.66 Cu, 0.29 Ni, 3.79 Zn, 0.04 Ag, 0.21 Sb, Spnr Mn, 24.77 S, 3.45 Schlacke. Nenerer von Lautenthaler Hütte, mit 12.83% Pb, 48.20 Fe, 6.53 Cu, 0.40 Ni, 2.60 Zn, 0.035 Ag, Spnr Sb, 0.30 Mn, 25.80 S, 1.84 Schlacke. Die neueren Steine von Clausthal und von Lautenthal enthalten durchschnittlich: 14% Pb, 6 Cu, 0.25 bis 0.30 Ag. Bleistein (von der Röstarbeit) von Clausthaler Hütte, erzeugt bei einem Verss., den gerösteten Bleiglanz mit Eisenfrischschlacken zu verschmelzen, nach STRENG  $5\text{PbS}, 2\text{Fe}_2\text{S}_3$  oder  $2\text{PbS}, \text{Fe}_2\text{S}_3$ ; mit 66.97% Pb, 15.64 Fe, 0.16 Cu, 0.43 Zn, 0.11 Ag, Spur Sb, 15.95 Schwefel. KERL (1519). —

Unterharzer Bleisteine: Von der Röstarbeit in Oker nach ULRICH nahe (PbS, ZnS), (Fe<sub>2</sub>S, Cu<sub>2</sub>S); mit 8.64% Pb, 44.34 Fe, 17.43 Cu, 7.76 Zn, 2.19 Sb und As, 19.64 Schwefel. Von der Röstarbeit in Oker von Meliert-Erzen, mit 5.09% Pb, 30.53 Fe, 16.81 Cu, 16.35 Zn, 16.38 Schwefel. — Bleistein von Holzappel von Erz- und Steinschmelzen: 49.0% Pb, 3.3 Fe, 27.0 Cu, 2.3 Zn, 18.4 Schwefel. — Von Emser Hütte: 19.0% Pb, 26.0 Fe, 17.0 Cu, 10.5 Sb, 27.5 S. — Von Mechernich: 10.10% PbS, 1.95 Cu<sub>2</sub>S, 0.40 Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, 32.34 FeS, 51.97 Fe<sub>2</sub>S, 0.40 NiS, 0.31 SiO<sub>2</sub>. — Freiburger Bleisteine: Nach LAMPADIUS mit 25.130% Pb, 33.120 Fe, 12.100 Cu, 0.201 Ag, 2.450 As, 19.526 Schwefel. Von Halsbrücker Hütte, nach KERSTEN mit 28.26% Pb, 32.04 Fe, 11.31 Cu, Spur Ni, 0.82 Zn, 0.20 Ag, 4.753 Sb, 1.70 As, 21.41 Schwefel. Veränderter Bleistein von der Bleiarbeit mit Erzrohstein, PbS, FeS, 2Fe<sub>2</sub>S oder Pb<sub>2</sub>S, 4FeS, 3Fe<sub>2</sub>S nach RAMMELSBERG, mit 20.250% Pb, 27.051 Fe, 27.614 Cu, 1.010 Ni, 0.231 Zn, 0.117 Ag, 3.21 Sb, 0.650 As, 21.314 Schwefel. Veränderter von der gewöhnlichen Bleiarbeit von Halsbrücker Hütte, 2PbS, 3FeS, Fe<sub>2</sub>S oder Pb<sub>2</sub>S, 7FeS, 2Fe<sub>2</sub>S, nach PLATTNER mit 21.816% Pb, 37.202 Fe, 12.944 Cu, 0.544 Ni, 1.439 Zn, 0.099, 0.849 Sb, 0.731 As, 22.847 Schwefel. Kupferbleistein von Halsbrücker Hütte, nach IHLE mit 24.80% Pb, 15.20 Fe, 36.20 Cu, 2.64 Ni und Zn, 0.16 Ag, 0.718 Sb, 21.00 Schwefel. Gewöhnlicher Kupferbleistein von Antonschütte, nach KERSTEN mit 9.80% Pb, 44.00 Fe, 27.80 Cu, 4.4 Ni, 1.7 Zn und Ag, 1.1 As, 11.20 Schwefel. Gewöhnlicher Kupferstein von Antonschütte, bei Zuschlag von 3<sup>2</sup>/<sub>3</sub>% Fe zum gerösteten Bleistein erhalten, mit 7.10% Pb, 40.10 Fe, 33.2 Cu, 8.2 Ni, 1.1 Zn und Ag, 1.1 As, 9.10 Schwefel. KERL. — Bleistein von der Arbeit mit Schlackenrohstein von Muldner Hütte, PbS, 3Fe<sub>2</sub>S oder Pb<sub>2</sub>S, 2FeS, nach PLATTNER mit 23.288% Pb, 36.017 Fe, 15.277 Cu, 2.329 Ni, 0.136 Zn, 0.121 Ag, 1.005 Sb, 1.248 As, 19.852 Schwefel. KERL. — Von Muldner Hütte: 0.27% Ag, 25.30 Cu, 19.29 Pb, Spur Bi, 0.66 Sb, 3.77 As, 21.88 Fe, 0.24 Ni + Co, 6.87 Zn, 20.46 S, Summe 98.74; Spurstein: 0.29% Ag, 55.43 Cu, 16.86 Pb, 0.22 Sb, 3.50 Fe, 0.41 Ni + Co, 3.44 Zn, 20.12 S, Summe 94.85; krist. Spurstein: 0.31% Ag, 54.29 Cu, 28.11 Pb, 0.05 Sb, 0.10 Fe, 0.8 Ni + Co, 16.1 S, Summe 99.76; Konzentrationsstein: 0.31 Ag, 73.95 Cu, 4.85 Pb, 0.02 Bi, 0.06 Sb, 0.18 As, 0.13 Fe, 0.21 Ni + Co, 18.98 S, Summe 98.90. Stein vom Konzentrationseschlackenverändern: 0.18% Ag, 43.80 Cu, 13.72 Pb, 0.25 Sb, 13.99 Fe, 1.20 Ni + Co, 4.42 Zn, 20.73 S, Summe 98.29. A. SCHERTEL (*Jahrb. Sachsen* 1887, II, 13). — Von Příbram vom Jahre 1882: 0.105% Ag, 22.23 S, 11.16 Pb, 11.55 Zn, 1.59 Cu, 41.31 Fe, 1.40 MnO, 0.05 CaO, 3.06 SiO<sub>2</sub>, 0.93 Sb, 0.55 As, Spur Ni + Co, Spur Sn, Spur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4.79 O an Fe(Zn), Summe 98.725 (nach C. MANN). A. ZDRÁHAL (*Berg- u. hüttenm. Jahrb.* 38, (1890) 24). Ordinärer Bleistein von der Hütte in Příbram 32.06% Pb, 0.142 Ag, 1.79 Cu, 0.15 Bi, 0.15 As, 0.29 Sb, 0.64 Sn, 32.18 Fe, 5.98 Zn, 0.10 Mn, 0.80 Ni und Co, 0.49 SiO<sub>2</sub>, 0.21 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.51 CaO, 0.04 MgO, 0.12 K<sub>2</sub>O, 0.20 Na<sub>2</sub>O, Spur P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 19.24 S als Sulfid, 1.43 SO<sub>3</sub>, 2.59 Sauerstoff. VAMBERA. Auswüchse von der Hütte in Příbram, d. h. oxydierter Bleistein, der beim Aufsteigen durch die Schlacke etwas von den Schlacke bildenden Oxyden (FeO und ZnO) an die Schlacke abgegeben hat: 42.32% Pb, 0.208 Ag, 2.64 Cu, 0.16 Bi, 0.27 As, 0.19 Sb, 0.05 Sn, 22.86 Fe, 2.56 Zn, 0.32 Mn, 0.16 Ni und Co, 1.35 SiO<sub>2</sub>, 1.11 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1.46 CaO, 0.24 MgO, 0.15 K<sub>2</sub>O, 0.10 Na<sub>2</sub>O, Spur P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 5.30 S als S-Metall, 9.90 SO<sub>3</sub>, 7.46 Sauerstoff. R. VAMBERA. — Bleistein von Pontgibaud, nach Rivot mit 79.5% Pb, 12.20 Fe, 1.1 Zn, 4.2 Sb und As, 2.3 S; 67.0 Pb, 22.4 Fe, 1.1 Zn, 4.5 Sb und As, 4.0 Schwefel. — Von Pezey (im schottischen Ofen erzeugt) mit 91.5% Pb, 1.5 Fe, 5.0 S, 2.0 Schlacke; im Krummofen erzeugt, mit 76.0% Pb, 8.0 Fe, 12.0 S, 4 Schlacke. — Von Villeforte: 51.6% Pb, 24.5 Fe, 3.0 Cu, 1.0 Zn, 1.7 Sb, 16.6 S, 0.6 Schlacke. — Von Poullaouen, im Flammofen erzeugt, mit 85.5% Pb, 0.9 Fe, 3.2 Cu, 10.4 S; im Krummofen erzeugt, mit 3.5% Pb, 64.0 Fe, 0.8 Cu, 31.6 Schwefel. KERL. — Von der Bornaull'schen Hütte im Altai vom Jahre 1880: 27.86% S, 2.80 Ba, 5.42 Pb, 27.86 Fe, 29.40 Cu, 6.65 Zn, 0.143 Ag; 32.80 S, 5.197 Ba, 5.033 Pb, 20.58 Fe, 26.02 Cu, 4.35 Zn, 0.4 Ag, 0.42 Ca, 2.05 Mg. Von der Pawlow'schen Hütte: 22.74% S, 15.82 Pb, 19.95 Fe, 25.65 Cu, 7.56 Zn, 0.15 Ag, 0.12 Mn, 1.33 Ca, 0.15 Magnesium. N. v. JOSSA u. N. v. KURNAKOFF (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 45, (1886) 548; *Techn. J. B.* 33, (1887) 403).

b) *Bleischaum*. — Ausgesaigter Reichschaum von Mechernich (Magdalenenhütte): 48.80% Pb, 39.00 Zn, 5.33 Cu, 1.22 Ag, 0.36 Sb, 1.28 Fe, Spur As, Spur Ni. H. JÄGER (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 34, (1875) 125; *Techn. J. B.* 21, (1876) 231). Schaum von der Hütte San Jacinto in Spanien von Raffinieren im Flammofen gab ein Pb folgender Zus.: 80.59% Pb, 17.88 Sb, 0.49 As, 0.50 Cu, 0.27 Fe, 0.08 Ag. F. MOLDENHAUER (*Schweiz. Polyt. Z.* 8, 186; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* 26, 89; *Techn. J. B.* 9, (1863) 184).

c) *Saigerdörner*. — Von Freiberg (nach dem Entkupferu des Werkbleis): 62.40% Pb, 0.17 Ag, 17.97 Cu, kein Bi, 2.32 As, 0.98 Sb, 0.04 Sn, 1.09 Ni + Co, 0.43 Fe, 0.07 Zn, 4.00 S, 1.87 O, Summe 91.34. A. SCHERTEL (*Jahrb. Sachsen*; *Techn. J. B.* 28, (1882) 147). Das zum Saigern gelangende Werkblei enthält nach A. SCHERTEL: 0.544% Ag, 0.940 Cu, 0.066 Bi, 0.449 As, 0.820 Sb, 0.210 Sn, 0.055 Ni und Co, 0.027 Fe, 0.022 Zn, 0.200 Schwefel. Die Saigerdörner enthalten somit fast den gesamten S, 96% des Ni, 93% des Cu und 25% des As-Gehalts aus dem Blei. BALLING (150). Von Příbram, nach

C. MANN 70.66% Pb, 0.14 Ag, 4.90 Cu, Spnr Bi, 2.05 As, 2.01 Sb, 1.06 Sn, 2.57 Fe, 0.64 Cu, 6.53 S, 1.80 Sand und Kohle, Spur Zn, Spnr MgO, Spur SO<sub>3</sub>, Spnr Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A. ZDRÁHAL (Berg- u. hüttenm. Jahrb. 38, 1; Techn. J. B. 36, (1890) 381). Vom gesaigerten Werkblei in Pribram fallen 6% Saigerdörner; vom Gehalte des Pb an Cu (0.07 bis 0.10%) werden 80% bis 90% in die Saigerdörner übergeführt. BALLING (150).

d) Schlacken. — Die beim Verschmelzen ungerösteter Erze fallenden Schlacken pflegen höher siliziert zu sein als die gerösteter Erze; sie sind infolgedessen strengflüssiger (saiger), fließen zäher, erstarren langsamer, zerspringen dabei weniger und sind glasartiger. So sind z. B. Gemenge von Singulo-, Bi- und Trisilikaten die bei der Niederschlagsarbeit nngerösteter Erze erzeugten Oberharzer Schlichschlacken. Sie sind nach PLATTNER  $m[(CaO, MgO, PbO)_2(SiO_2)_3], (Al_2O_3)_2(SiO_2)_3, n(FeO, SiO_2)$ . Noch höher siliziert, Gemenge von Tri- und Bisilikaten, infolgedessen auch strengflüssiger, sind die bei einem Versuchschmelzen in einer Art Eisenhochofen (Rastofen) erzeugten Oberharzer Schlacken, nach PLATTNER  $m[(CaO, MgO, PbO, FeO)_2(SiO_2)_3], n(FeO, SiO_2), Al_2O_3$ . Teils Singulosilikate, teils Gemenge von Singulo- und Bisilikaten sind die beim Verschmelzen gerösteter Erze erzeugten älteren Freiburger Schlacken, nach PLATTNER  $2Al_2O_3, 3SiO_2, m[(CaO, MgO, MnO, PbO, FeO)_2, SiO_2]$ , öfters mit mehr oder weniger (CaO, MnO, PbO, FeO)SiO<sub>2</sub> verbunden, auch mit geringen Mengen von ZnO, Cu<sub>2</sub>O und Sulphid, sowie von K<sub>2</sub>O und Na<sub>2</sub>O bei Anwendung von Holzkohlen zum Schmelzen. KERL (1531).

Krist. Schlacken von der Bleihütte in Kaltwasser bei Raibl: a) Schlacke vom Ver-  
rösten zinkhaltiger Bleischliche. (1) Grundmasse des Rüstgutes, grau. Uebergang von mikro-  
kristallinischer zur holokristallinischen Struktur: 59.15% PbO, 7.52 SiO<sub>2</sub>, 6.77 ZnO, 3.62 FeO,  
1.86 CaO, 0.55 MgO, 16.17 Pb, 2.5 Schwefel. Formel:  $22PbS, Ca_{10}Mg_3Zn_{22}Pb_{76}Fe_4Si_8O_{202}$ .  
(2) Kristalle des Rüstgutes grau bis gelbgrün, bis zu 1 cm lange Nadeln, radialfaserig,  
büschelförmig einander durchquerend: 61.5% PbO, 16.62 SiO<sub>2</sub>, 18.26 ZnO, 1.99 MgO,  
1.69 FeO, Spuren CaO. Die Kristalle stellen ein Orthosilikat von der Formel PbZnSiO<sub>4</sub>,  
dar und erscheinen als ein Pb-Zn-Chrysolith mit geringem Gehalt an Fe und Mg:  
 $Mg_2Zn_2Pb_{10}FeSi_{10}O_4$ . β) Von der Röstreduktionsarbeit. (1) Grundmasse: 1.8% Kohle, 25.9  
SiO<sub>2</sub>, 5.26 FeO, 13.84 PbO, 19.11 ZnO, 11.44 MnO, 9.12 FeO, 6.96 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3.81 CaO, 1.77 MgO,  
Summe 98.71. Nach Abzug der in Säure unl. Eisensilikate, 1.8% Kohle, 4.38 SiO<sub>2</sub>, 5.26 FeO  
ist die Formel:  $2Al_2SiO_5, Ca_3Mg_2Mn_2Zn_{10}Pb_3Fe_2Si_2O_{68}$ . (2) Kristalle der Schlacke, lichtbraun,  
säulenförmig angeordnet: 1.12% Kohle, 24.51 SiO<sub>2</sub>, 4.98 FeO, 6.94 PbO, 33.42 ZnO, 13.04  
FeO, 10.25 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3.50 MnO, 1.70 MgO, Summe 99.46. Formel:  $5Al_2SiO_5, (Mg_2Mn_2Zn_{20}Pb_2Fe_5)$   
 $Si_2O_9$ , nach Abzug der in Säure unl. Eisensilikate, von 1.12% Kohle, 4.15 SiO<sub>2</sub>, 4.98 FeO.  
P. HEBERDY (Z. Kryst. 21; Techn. J. B. 39, (1893) 318). Absetzbare von Muldner  
Hütte: 34.80% SiO<sub>2</sub>, 0.001 Ag, 2.39 PbO, 0.18 CuO, 36.38 FeO, 13.25 ZnO, 8.1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.50  
CaO, 2.66 MgO, 1.37 S, Summe 99.63. Von der Erzarbeit der Muldner Hütte, aus besonders  
zinkreicher Beschickung gefallen: 27.15% SiO<sub>2</sub>, 0.013 Ag, 3.86 PbO, 0.60 CuO, 38.58 FeO,  
2.36 MnO, 17.83 ZnO, 2.55 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.32 BaO, 3.15 CaO, 1.06 MgO, 2.27 S, Summe 99.73. —  
Von der Erzarbeit auf Halsbrückner Hütte: 28.85% SiO<sub>2</sub>, 0.036 Ag, 6.18 PbO, 1.05 CuO,  
0.42 SnO<sub>2</sub>, 38.47 FeO, 3.30 MnO, 10.27 ZnO, 2.45 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.56 BaO, 4.88 CaO, 0.57 MgO,  
4.00 S, Summe 101.00. Dieselbe Schlacke nach dem ersten Verändern: 33.00% SiO<sub>2</sub>,  
0.005 Ag, 3.93 PbO, 1.00 CuO, 0.12 SnO<sub>2</sub>, 35.28 FeO, 3.30 MnO, 11.23 ZnO, 4.10 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  
0.62 BaO, 4.35 CaO, 1.18 MgO, 1.71 S, Summe 99.82. Dieselbe Schlacke, zweimal verändert  
und absetzbar geworden: 33.10% SiO<sub>2</sub>, 0.001 Ag, 1.32 PbO, 0.65 CaO, 0.10 SnO<sub>2</sub>, 40.72 FeO,  
2.93 MnO, 9.06 ZnO, 4.20 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.88 BaO, 4.77 CaO, 1.02 MgO, 1.33 S, Summe 100.08. —  
Von der Spnrrarbeit der Muldner Hütte: 32.71% SiO<sub>2</sub>, 8.16 PbO, 1.40 CuO, 38.01 FeO,  
9.14 ZnO, 5.30 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2.88 BaO, 0.59 CaO, 0.74 S, Summe 98.93. Von der Konzentrations-  
arbeit daselbst: 30.6% SiO<sub>2</sub>, 14.51 PbO, 4.40 CuO, 8.10 FeO, 0.38 NiO + CoO, 1.95 ZnO,  
1.80 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 28.63 BaO, 7.70 CaO, 0.72 MgO, 0.18 S, Summe 98.97. A. SCIERTEL (Jahrb.  
Sachsen 1883, II, 13). — Von Pribram 1880: 30.40% SiO<sub>2</sub>, 1.15 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 36.81 FeO, 2.70 MnO,  
10.17 ZnO, 4.25 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2.20 PbO, 0.003 Ag<sub>2</sub>O, 9.24 CaO, 0.02 MgO, 3.13 S, Spur Sb,  
Spnr Cu, Spur Ni + Co, Summe 100.073 (nach C. MANN). Aus dem Jahre 1882: 28.00%  
SiO<sub>2</sub>, 1.10 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 35.83 FeO, 3.00 MnO, 9.43 ZnO, 5.55 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1.67 PbO, 0.002 Ag<sub>2</sub>O, 10.86  
CaO, 0.68 MgO, 2.52 S, Spur Sb, Spnr Cu, Spnr Ni + Co, Spur As, Summe 98.642 (nach  
C. MANN). A. ZDRÁHAL (Berg- u. hüttenm. Jahrb. 38, (1890) 26). — Schlacke von der  
Hütte in Pribram: 3.16% Pb, 0.003 Ag, 0.04 Cu, Spur Bi, 0.12 As, 0.09 Sb, 0.21 Sn,  
22.98 Fe, 4.74 Zn, 3.78 Mn, 0.11 Ni und Co, 31.56 SiO<sub>2</sub>, 3.88 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Spur BaO, 16.47 CaO,  
0.36 MgO, 0.22 K<sub>2</sub>O, 0.17 Na<sub>2</sub>O, 1.04 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 1.48 S als Sulfid, 0.11 SO<sub>3</sub>, 1.24 Sauerstoff.  
Schlackenkruste, die sich auf dem erstarrten Schlackenkuchen bildet: 8.70% Pb, 0.055 Ag,  
0.07 Cu, Spur Bi, 0.10 As, 0.28 Sb, 0.29 Sn, 20.65 Fe, 5.86 Zn, 1.80 Mn, 0.09 Ni und Co,  
28.36 SiO<sub>2</sub>, 4.55 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 13.66 CaO, 0.79 MgO, 5.49 Schwefel. Obere Kruste: 15.90% Pb,  
0.058 Ag, 0.78 Cu, 0.08 Bi, 0.09 As, 0.16 Sb, 0.32 Sn, 25.06 Fe, 5.25 Zn, 2.02 Mn, 0.15 Ni  
und Co, 19.11 SiO<sub>2</sub>, 2.02 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10.35 CaO, 0.32 MgO, 0.35 K<sub>2</sub>O, 0.30 Na<sub>2</sub>O, 0.78 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,  
4.29 S als Sulfid, 2.21 SO<sub>3</sub>, 2.95 Sauerstoff. Von der Kruste abgesehen, besteht die Schlacke

aus drei Schichten, der glasigen, der dichten und der kristallinischen. R. VAMBERA (*Berg- u. hüttenm. Jahrb.* 48, 1; *Techn. J. B.* 46, (1900) 171). — Schlacke von der Ludwigshütte bei Peggau in Steiermark: 29.85%  $\text{SiO}_2$ , 10.73  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 19.36  $\text{FeO}$ , 4.27  $\text{PbO}$ , 10.85  $\text{ZnO}$ , Spuren  $\text{Cu}$ , Spuren  $\text{Sb}$ , Spuren  $\text{Mn}$ , 8.33  $\text{CaO}$ , Spuren  $\text{BaO}$ , 1.52  $\text{MgO}$ , Spuren  $\text{Na}_2\text{O}$ , 0.60  $\text{K}_2\text{O}$ , 0.18  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 4.14  $\text{CaS}$ , Summe 99.83. F. LIPP (*Berg- u. hüttenm. Jahrb.* 33, 193; *Techn. J. B.* 31, (1885) 140). — Von Pertusola, bei gutem Ofengang: 29.1233%  $\text{SiO}_2$ , 37.7435  $\text{FeO}$ , 9.0236  $\text{ZnO}$ , 20.0725  $\text{CaO}$ , 2.5573  $\text{S}$ , 1.2922 Bleioxyd; bei schlechtem Ofengang: 30.0692%  $\text{SiO}_2$ , 36.6046  $\text{FeO}$ , 1.9383  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 9.9172  $\text{ZnO}$ , 15.1911  $\text{CaO}$ , 1.2019  $\text{S}$ , 4.1469 Bleioxyd. C. ERNST (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* 34, 221; *Techn. J. B.* 32, (1886) 180). — Reine Schlacke der Bornaul'schen Hütte am Altai vom Jahre 1880: 38.35%  $\text{SiO}_2$ , 4.11  $\text{PbO}$ , 2.30  $\text{CuO}$ , 2.22  $\text{S}$ , 17.83  $\text{FeO}$ , 10.75  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 9.71  $\text{ZnO}$ , 0.23  $\text{BaO}$ , 2.29  $\text{MgO}$ , 13.92 Calciumoxyd. Reine Schlacke der Pawlow'schen Hütte am Altai: 45.60%  $\text{SiO}_2$ , 1.96  $\text{PbO}$ , 0.275  $\text{CuO}$ , 1.90  $\text{S}$ , 10.17  $\text{FeO}$ , 18.73  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 7.51  $\text{ZnO}$ , 2.42  $\text{BaO}$ , 3.65  $\text{MgO}$ , 0.43  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 0.37  $\text{MnO}$ , 7.52 Calciumoxyd. N. v. JOSSA u. N. v. KURNAKOFF (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 45, (1886) 547; *Techn. J. B.* 33, (1887) 403). — Schlacken von Barbalaki, welche daselbst eine ungeheure Bergschlucht ausfüllen und auf Laurentiushütte verschmolzen werden: 27.50% (23.60%)  $\text{SiO}_2$ , 2.75 (3.72)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 12.00 (9.26)  $\text{CaO}$ , 0.15  $\text{BaO}$ , 1.90 (1.57)  $\text{MgO}$ , 0.15 (0.32)  $\text{K}_2\text{O}$ , 0.85 (0.74)  $\text{Na}_2\text{O}$ , 0.37  $\text{Fl}$ , 25.20 (22.91)  $\text{FeO}$ , 2.15  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0.15 (1.85)  $\text{MnO}$ , 15.36 (21.05)  $\text{PbO}$ , 0.00813  $\text{Ag}_2\text{O}$ , 1.40 (0.38)  $\text{CuO}$ , 5.50 (4.09)  $\text{ZnO}$ , 0.04 (1.82)  $\text{As}_2\text{O}_3$ , 0.07 (0.08)  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , 0.27 (2.43)  $\text{S} + \text{SO}_2$ , 0.45 (0.58)  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 5.50 Kohlendioxyd. L. DIETZ (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 34, 119; *Techn. J. B.* 21, (1875) 234; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* 45, (1886) 272). — Von Carvalo: 32.87%  $\text{SiO}_2$ , 3.72  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 18.80  $\text{CaO}$ , 0.13  $\text{BaO}$ , 2.10  $\text{MgO}$ , 0.27  $\text{CuO}$ , 1.07  $\text{Na}_2\text{O}$ , 0.92  $\text{Fl}$ , 14.78  $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ , 1.06  $\text{MnO}$ , 11.04  $\text{PbO}$ , 0.00580  $\text{Ag}_2\text{O}$ , 0.03  $\text{CuO}$ , 7.70  $\text{ZnO}$ , 1.61  $\text{As}_2\text{O}_3$ , 0.67  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , 0.55  $\text{S} + \text{SO}_2$ , 0.48  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 3.55  $\text{CO}_2$ . Von Puntasesa: 27.50%  $\text{SiO}_2$ , 5.50  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 26.00  $\text{CaO}$ , 0.08  $\text{BaO}$ , 1.75  $\text{MgO}$ , 0.70  $\text{K}_2\text{O}$ , 1.02  $\text{Na}_2\text{O}$ , 5.65  $\text{Fl}$ , 11.54  $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0.58  $\text{MnO}$ , 9.64  $\text{PbO}$ ; 0.00340  $\text{Ag}_2\text{O}$ , 0.06  $\text{CuO}$ , 9.46  $\text{ZnO}$ , 0.31  $\text{As}_2\text{O}_3$ , 0.11  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , 0.12  $\text{S} + \text{SO}_2$ , 0.21  $\text{P}_2\text{O}_5$ . — Von Sintermi: 28.80%  $\text{SiO}_2$ , 10.50  $\text{CaO}$ , 1.93  $\text{MgO}$ , 0.96  $\text{K}_2\text{O}$ , 0.67  $\text{Na}_2\text{O}$ , 14.70  $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ , 1.29  $\text{MnO}$ , 14.76  $\text{PbO}$ , 0.23  $\text{CuO}$ , 6.31  $\text{ZnO}$ , 0.77  $\text{As}_2\text{O}_3$ , 0.23  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , 0.92  $\text{S} + \text{SO}_2$ , 0.36  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 3.57  $\text{CO}_2$ . — Von Ergasteria: 24.10%  $\text{SiO}_2$ , 2.90  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 23.97  $\text{CaO}$ , 0.08  $\text{BaO}$ , 1.40  $\text{MgO}$ , 0.67  $\text{K}_2\text{O}$ , 1.21  $\text{Na}_2\text{O}$ , 6.29  $\text{Fl}$ , 13.52  $\text{FeO}$ , 1.48  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0.32  $\text{MnO}$ , 11.68  $\text{PbO}$ , 0.00612  $\text{Ag}_2\text{O}$ , 0.075  $\text{CuO}$ , 5.78  $\text{ZnO}$ , 0.58  $\text{As}_2\text{O}_3$ , 0.13  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , 0.31  $\text{S} + \text{SO}_2$ , 0.20  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 2.89  $\text{CO}_2$ . — Von Sulukuki: 28.50%  $\text{SiO}_2$ , 6.05  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 19.55  $\text{CaO}$ , 2.80  $\text{MgO}$ , 11.82  $\text{FeO}$ , 6.36  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 2.78  $\text{MnO}$ , 12.29  $\text{PbO}$ , 0.07  $\text{CuO}$ , 5.50  $\text{ZnO}$ , 3.40 Kohlendioxyd. L. DIETZ (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 45, (1886) 272).

**Bleisteinschlacken.** — Der Bleistein wird entweder nur auf  $\text{Cu}$  oder zugleich auch auf  $\text{Ag}$  weiter verarbeitet. Die Bleisteinschlacken werden abgesetzt oder bei passenden Schmelzarbeiten zugeschlagen. Sie sind meist basischer als die Erzschlacken. Die Oberharzer Schlacken sind Gemenge von Singulo- und Bisilikaten, nach PLATTNER:  $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2, m[(\text{K}_2\text{O}, \text{CaO}, \text{MnO}, \text{PbO})_2, 2\text{SiO}_2]_n, n(2\text{FeO}, \text{SiO}_2)_m = 2, n = 4$ , nach BODEMANN mit einer geringen Menge  $\text{TiO}_2$  und 3.5% eingemengtem  $\text{FeS}$ : 32.34%  $\text{SiO}_2$ , 5.06  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2.07  $\text{CaO}$ , 43.90  $\text{FeO}$ , 10.01  $\text{PbO}$ , 0.05  $\text{Cu}_2\text{O}$ , 1.20  $\text{MnO}$ , 0.05  $\text{K}_2\text{O}$ ; nach RAMMELSBURG: 39.79  $\text{SiO}_2$ , Spur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2.12  $\text{CaO}$ , 46.44  $\text{FeO}$ , 9.17  $\text{PbO}$ , Spur Schwefel. Schlacke vom ersten Steindurchstechen auf Clausthaler Hütte nach BIERWIRTH: 33.94%  $\text{SiO}_2$ , 3.12  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 6.11  $\text{CaO}$ , 37.83  $\text{FeO}$ , 18.69  $\text{PbO}$ , 0.21 Schwefel. KERL. Von Altenauer Hütte, mit  $\text{HCl}$  aufschließbar, D. 3.74 bis 3.78, nach STRENG: 29.90%  $\text{SiO}_2$ , 5.92  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 11.98  $\text{CaO}$ , 48.29  $\text{FeO}$ , 2.34  $\text{PbO}$ , 0.68  $\text{ZnO}$ , 1.06  $\text{MgO}$ , 0.71  $\text{K}_2\text{O}$ . Von Lautenthaler Hütte, D. 3.58, nach STRENG: 34.98%  $\text{SiO}_2$ , 4.46  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 7.40  $\text{CaO}$ , 44.97  $\text{FeO}$ , 7.23  $\text{PbO}$ , 1.47  $\text{ZnO}$ , 0.70  $\text{MgO}$ . Von Andreasberger Hütte, D. 3.81, nach STRENG: 32.67%  $\text{SiO}_2$ , 6.34  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 11.23  $\text{CaO}$ , 31.72  $\text{FeO}$ , 12.73  $\text{PbO}$ , 2.39  $\text{ZnO}$ , 1.09  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , 1.38  $\text{MgO}$ . Vom Schmelzen im Hochofen, D. 3.62 bis 3.54, nach STRENG: 35.78%  $\text{SiO}_2$ , 9.98  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 11.87  $\text{CaO}$ , 30.32  $\text{FeO}$ , 6.71  $\text{PbO}$ , 3.20  $\text{ZnO}$ , 2.17  $\text{MgO}$ . B. KERL. Vom zweiten Durchstechen im Hochofen, D. 3.81 bis 3.92, nach STRENG: 30.78%  $\text{SiO}_2$ , 7.97  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 9.82  $\text{CaO}$ , 23.60  $\text{FeO}$ , 21.56  $\text{PbO}$ , 1.54  $\text{ZnO}$ , 1.84  $\text{MgO}$ . Neuere Oberharzer Schlacke: 29.25%  $\text{SiO}_2$ , 13.95  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 5.85  $\text{CaO}$ , 48.60  $\text{FeO}$ , 0.57  $\text{PbO}$ , 0.10  $\text{Cu}_2\text{O}$ , 0.71  $\text{MgO}$ . KERL. [Andere bei KERL.]

e) **Rückstände (Gekrüt) vom Flamm- und Herdofenbetriebe.** — Gemenge von Silikaten, Oxyden, Sulfiden,  $\text{Fl}$ -Verbb. und Sulfaten. — Flammofenrückstände: Von Poullaouen vom Verschmelzen der silberhaltigen roten Erde von Huëlgoat, nach BERTHIER: 2.5%  $\text{PbO}$ , 29.6  $\text{SiO}_2$ , 64.5  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 1.0  $\text{ZnO}$ , 2.5  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; bei Ggw. zinkhaltiger Erze, nach BERTHIER: 0.4%  $\text{PbO}$ , 35.6  $\text{SiO}_2$ , 42.0  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 20.8  $\text{ZnO}$ , 1.0  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Vom Verschmelzen von Arsenaten und Phosphaten von Katzenthal, mit 15.0%  $\text{P}_2\text{O}_5$  und 4.6% Kohle in den Schlacken: 11.0%  $\text{PbO}$ , 27.6  $\text{SiO}_2$ , 26.2  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 3.4  $\text{ZnO}$ , 4.6  $\text{MnO}$ , 1.6  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 4.0  $\text{PbS}$ . B. KERL. Von Pezey, nach BERTHIER: 17.0%  $\text{PbO}$ , 17.0  $\text{SiO}_2$ , 53.5  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 11.5  $\text{BaO}$ , 5.0  $\text{PbS}$ . Vom Verschmelzen von  $\text{PbSO}_4$  zu Birmingham: 15.6%  $\text{PbO}$ , 29.4  $\text{SiO}_2$ , 13.4  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 5.7  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 28.4  $\text{CaO}$ , 5.5  $\text{PbS}$ . Von Tarnowitz: 33.18%  $\text{PbO}$ , 3.56  $\text{SiO}_2$ , 8.96  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 22.86  $\text{ZnO}$ , 1.82  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 11.19  $\text{CaO}$ , 13.27  $\text{PbSO}_4$ , 4.82  $\text{BaSO}_4$ . B. KERL. Von Granington-Erzen (aus Bleiglanz,

Weißbleierz und Schwerspat) ohne Znschlag von Flußspat: 34.0% PbO, 3.0 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10.5 CaSO<sub>4</sub>, 51.0 BaSO<sub>4</sub>, 1.5 CaFl<sub>2</sub>. Von Erzen von Lee bei Matloc in Derbyshire bei Zuschlag von Flußspat: 9.0% PbSO<sub>4</sub>, 2.0 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2.0 ZnO, 8.0 CaO, 33.0 CaSO<sub>4</sub>, 30.0 BaSO<sub>4</sub>, 13.6 CaFl<sub>2</sub>; oder 22.0% PbSO<sub>4</sub>, 4.5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und ZnO, 8.0 CaO, 22.5 CaSO<sub>4</sub>, 25.0 BaSO<sub>4</sub>, 16.0 CaFl<sub>2</sub>; am Ende der Arbeit nngeschmolzen, auf der Flammofensohle zurückbleibend: 12.0% PbSO<sub>4</sub>, 15.4 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 7.2 ZnO, 16.0 CaO, 17.6 PbS, 1.6 CaSO<sub>4</sub>, 22.0 BaSO<sub>4</sub>, 7.2 CaFl<sub>2</sub>; oder 30.0 PbSO<sub>4</sub>, 5.6 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 8.0 ZnO, 14.7 CaO, 2.0 PbS, 5.6 CaSO<sub>4</sub>, 24.4 BaSO<sub>4</sub>, 8.5 CaFl<sub>2</sub>. KERL. [Andere bei KERL.] — Gekrätz vom amerikanischen Bleiherd bei Bleiberg in Kärnten, nach PLATTNER: 37.71% PbO, 5.26 SiO<sub>2</sub>, 1.76 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 8.86 CaO, 1.42 MgO, 19.50 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.46 MoO<sub>3</sub>, 19.20 ZnO, 5.04 SO<sub>3</sub>. KERL. [Verarbeitung auf Pb s. unter „Gewinnung aus Gekrätz“. (S. 42).]

f) *Bleispelsen*. — Entstehen beim Verschmelzen von Ag, Co, Ni, Pb, Cu enthaltenden Erzen mit bleisichen Zuschlägen. Enthalten hauptsächlich (Fe,Ni,Co)<sub>2</sub>As, mit mehr oder weniger Sulfiden von Fe, Pb, Cu, Sb, Zn und Ag gemengt oder verbunden. KERL (1523). — Von Halsbrücker Hütte, nach KERSTEN: 10.10% Pb, 1.25 Cu, 51.00 Fe, 14.90 Ni, 0.05 Ag, 20.10 As, 1.02 Schwefel. Von Muldner Hütte: 20.64% Pb, 22.65 Cu, 14.90 Fe, 6.82 Ni und Co, 4.91 Zn, 8.80 Sb, 19.88 As, 0.15 Ag, 1.19 S, Summe 99.94. A. SCHERTEL (*Jahrb. Sachsen* 1897, II, 14). Vom Unterharz, nach AHREND: 26.11% Pb, 44.56 Cu, 5.54 Fe, 1.63 Co, 0.71 Ni, 0.13 Ag, 12.98 As, 5.21 Sb, 2.86 S; nach JORDAN: 0.60% Pb, 5.68 Cu, 68.03 Fe, 1.67 Co, 6.51 Ni, 0.003 Ag, 5.04 As, 3.35 Sb, 7.81 Schwefel. Vom Rastofenschmelzen auf Clausthaler Hütte, nach BODEMANN: 67.18% Pb, Spur Cu, Spur Fe, 30.27 Sb, 1.48 S. Von Andreasberger Hütte, nach BODEMANN: 90.52% Pb, 0.34 Cu, 2.58 Fe, 0.14 Ag, 0.13 As, 1.24 Sb, 5.05 Schwefel. KERL. [Andere bei KERL.] Nach C. GUILLEMAIN (*Metall.* 7, (1910) 595; *Techn. J. B.* 56, (1910) 293), Herkunft nicht genannt, z. B. [andere a. a. O.]: 2.3% Pb, 7.3 Cu, 7.05 Ni und Co, 10.06 As, 5.5 Sb, 0.00005 Ag; 5.26% Pb, 8.26 Cu, 1.5 Ni und Co, 33.33 Fe, 9.12 As, 3.01 Sb, 5.56 S; 5.27% Pb, 10.32 Cu, 5.82 Ni und Co, 48.15 Fe, 13.9 As, 10.5 Sb; 8.4% Pb, 4.83 Cu, 2.00 Ni und Co, 28.1 Fe, 0.5 As, 1.5 Sb; 14.20% Pb, 7.88 Cu, 3.8 Ni und Co, 32.66 Fe, 22.7 As, 13.23 Sb, 4.6 Schwefel. — Die Bleispelsen werden im gerösteten Zustand mit Arsenkies, Schwerspat und quarzthaliger Substanzen auf einen Ag und Cu enthaltenden Stein und eine konz. Speise mit größerem Gehalt an Ni und Co verschmolzen. KERL. Sie werden durch Verlassen abgeröstet und dann durch Verschmelzen im Schachtofen konzentriert. Man erhält eine Speise mit wesentlich höherem Gehalt an Ni und Co und gleichzeitig einen Teil des Ag und Pb als Metall, während Cu mit einem anderen Teil von Ag, Pb, Ni, Co in einen durch Zuschlag von armem Blei- oder Kupferstein erzeugten Stein übergeht. Eine Speise mit 9.9% Pb, 6.65 Cu, 48.5 Fe, 3.4 Ni und Co, 0.00021 Ag, 18.5 As, 3.4 Sb, 6.2 S gab beim Durchschmelzen im Schachtofen einen Stein mit 4.75% Pb, 8.15 Cu, 30.8 Fe, 11.25 Ni und Co, 0.00025 Ag, 20.6 As, 0.95 Sb. [Ueber das Raffinieren der Speise auf der Halsbrücker Hütte s. HÜBNER (*Z. B. H. Sal.*; *Techn. J. B.* 51, (1905) 286).]

g) *Ofenbrüche*. — Die Ofenbrüche (Ansätze im Schachte oder Herde der Schmelzöfen) bestehen gewöhnlich aus PbS, enthalten aber öfter noch andere Sulfide, namentlich ZnS, FeS, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Ag<sub>2</sub>S, auch wohl Oxide und Metallsalze. KERL (1532). — Ofenbrüche der Oberharzer Bleiöfen, derb oder in Würfeln mit treppenförmig vertieften Begrenzungsflächen, oft mit schönen Anlauffarben, nach METZGER: 95.5% PbS, 3.2 FeS, Spur ZnS, 2.5 Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Spur Ag<sub>2</sub>S. Von Schemnitz, nach SCHEDA: 2.00% Pb, 1.26 Cu, 4.06 Zn, 30.12 Fe, 0.0009392 Au, 0.028357 Ag, 15.34 S, 47.97 Erden. Kristallinischer gelbbrauner Ofenbruch von der Viktor-Friedrichs-Hütte in Anhalt, nach RIENECKER: 13.78% PbO, 42.00 SiO<sub>2</sub>, 40.53 FeO, 3.54 CaO. Ofengalmei von den Kommunion-Unterharzer Hütten, schmutzig grüne, dichte, schalige Massen, nach AHREND: 8.27% PbO, 80.29 ZnO, 0.23 CuO, 5.06 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.35 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1.42 SiO<sub>2</sub>, 0.23 CO<sub>2</sub>, 0.23 SO<sub>3</sub>, 3.21 S. KERL.

h) *Flugstaub*. — [Vgl. S. 42 und BALLING (*Die Metallhüttenkunde*, Berlin 1885. 161).] — Vom Bleierzrösten auf Walter-Croneckhütte in Rodzdin, nach KOSMANN (*Z. B. H. Sal.* 31, (1883) 223) 62.80% PbO, 3.20 ZnO, 25.80 SO<sub>3</sub>, 0.08 Ag, 4.44 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1.96 CaO, 1.50 CdO. Vom Blenderösten auf Godulahütte, nach KOSMANN: 14.486% PbO, 15.430 ZnO, 15.101 SO<sub>3</sub>, 25.696 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1.640 CaO, 2.449 CdO, 7.423 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1.065 MgO, 0.604 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10.976 Unl. BALLING. [Andere a. a. O.] Von den Oberharzer Hütten: 34.8% Pb, 18.0 PbO, 2.9 Pb<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, 1.0 Zn, 1.5 ZnO, 3.0 As und Sb, 1.0 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4.5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 12.3 SiO<sub>2</sub>, 7.8 S, 2.8 SO<sub>3</sub>, 2.5 Kohlenstoff. Von den Unterharzer Hütten: 20.26% PbO, 28.90 ZnO, 0.72 CuO, 0.07 Ag, 0.45 CaO, 5.43 S, 18.14 unl. Rückstand, 9.58 Glühverlust. Von der Emser Hütte z. B.: 60.48% Pb, 3.17 Zn, 0.24 As, 0.42 Sb, 0.003 Fe, 2.12 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1.15 CaO, 6.22 S, 14.78 SO<sub>3</sub>, 8.00 Kohlenstoff. Von den Freiburger Hütten: 35.2% Pb, 5.28 Zn, 1.30 CdO, 28.3 As, 1.57 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1.01 CaO, 0.25 MgO, 6.19 SiO<sub>2</sub>, 3.38 SO<sub>3</sub>, 1.17 Kohlenstoff. SCHNABEL (556). [Andere bei SCHNABEL.] Von den Halbhochöfen der Muldner Hütte in Freiberg: 27.9% PbO, 13.0 PbSO<sub>4</sub>, 3.0 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 49.5 ZnO, 2.1 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Von der Hütte in Mechnich: 37.60% PbO,



49.45 PbSO<sub>4</sub>, 0.50 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.16 CuO, 0.56 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1.24 CuCO<sub>3</sub>, 0.40 MgCO<sub>3</sub>, 0.01 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.87 SiO<sub>2</sub>. KERL (1539). [Andere bei KERL.] — Verarbeitung des Flugstaubs s. S. 42. Ferner: THE SULPHIDES REDUCTION Co. (D. R.-P. 128 534 *Techn. J. B.* 48, (1902) 213); an der Hütte San Jacinto in Spanien: F. MOLDENHAUER (*Schweiz. polyt. Z.* 8, 186; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* 22, 89; *Techn. J. B.* 9, (1863) 184).

i) *Bleirauch*. — Bleirauch aus Trockenkondensatoren in Gestalt einfacher Kanäle: 43.99% PbSO<sub>4</sub>, 15.88 ZnSO<sub>4</sub>, 3.75 FeSO<sub>4</sub>, 31.25 Kohle nsw., 5.25 freie H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. M. A. FALLZE (*Rev. univ.* 3, 367; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* 21, 382; *Techn. J. B.* 8, (1862) 181). Vom Gewölbe der Kondensationskammer der Krummofen in Pontgibaud: 66.5% PbO, 12.0 ZnO, 1.1 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 17.0 SO<sub>2</sub>. KERL (1538). Aus der Ventilorkammer der Krummofen bei Pontgibaud: 3.7% PbO, 13.0 PbSO<sub>4</sub>, 3.1 ZnO, 1.5 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 8.9 S, 55.4 Blei. KERL. Von der Vorwand der Halbhochöfen in Freiberg (Sublimat): 1.5% PbO, 95.0 ZnO, 1.5 SiO<sub>2</sub>; in Pontgibaud: 80.1% PbO, 9.0 PbSO<sub>4</sub>, 4.1 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4.9 SiO<sub>2</sub>. Von den Flammöfen in Pontgibaud, nach BERTHIER: 11.0% PbO, 60.0 PbSO<sub>4</sub>, 12.0 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 15.0 ZnO, 2.0 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; nach RIVOR: 39.0% PbSO<sub>4</sub>, 35.0 PbCO<sub>3</sub>, 2.7 ZnO, 1.5 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2.2 ZnSO<sub>4</sub>, 4.5 PbS, 13.2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub>. Von englischen Flammöfen: 47.62% PbO, 4 bis 3 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1.6 ZnO, 6 bis 4 CaO, 5 bis 1 PbS, 27 bis 26 SO<sub>2</sub>. Von Kärnthner Flammöfen: 66.0% PbO, 0.5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4.5 ZnO, 1 bis 2.3 SiO<sub>2</sub>, 27 bis 28 SO<sub>2</sub>. KERL. [Andere ebenda.] Von geschm. Schlacke: 14.64% PbS, 21.64 PbO, 1.70 SiO<sub>2</sub>, 1.0 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 21.0 ZnO, 1.60 SO<sub>2</sub>, 0.60 CaO, 0.18 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1.20 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.60 K<sub>2</sub>O, 0.85 Na<sub>2</sub>O, 24.80 Kohle, Spuren NH<sub>3</sub>. M. W. ILES (*Eng. Min. J.* 68, (1899) 729; *Techn. J. B.* 46, (1900) 171). — Der Bleirauch wird gewöhnlich mit CaO oder Ton eingebunden und bei anderen Schmelzprozessen zugesetzt; in England im Schlackenherd verschmolzen. BALLING (142). — *Verdichtung*: F. MOLDENHAUER (*Schweiz. polyt. Z.* 8, 186; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* 22, 89; *Techn. J. B.* 9, (1863) 184), J. R. HANNAY (D. R.-P. 151 863; *Techn. J. B.* 50, (1904) 246), K. FRIEDRICH (*Metall.* 3, 747; *Techn. J. B.* 52, (1906) 249; D. R.-P. 199 105; *Techn. J. B.* 54, (1908) 313). Hüttenrauchfrage in Nordamerika: C. SCHIFFNER (*Metall.* 5, 169; *Techn. J. B.* 54, (1908) 313).

k) *Anodenschlamm*. — Von dem Verf. nach KEITH: 23.97% Pb, 11.20 Bi, 14.44 Cu, 29.70 Sb, 18.435 Ag, Spur Fe, 0.090 Ni, 1.80 Zn, Summe 99.635. HAMPE (*Z. B. H. Sal.* 30, 81; *Techn. J. B.* 28, (1882) 156). — Von dem Verf. nach BETTS, aus Trail (British Columbia): 9.75% Pb, 4.91 As, 35.71 Sb, 1.40 Cu, 222.9 Unzen Ag in 1 t, 180.35 Unzen Au in 1 t; oder 12.6 Pb, 2.2 As, 24.6 Sb, 6.6 Cu, 3397.00 Unzen Ag, 81.99 Unzen An in 1 t. L. WHITEHEAD (*Mines Min.* 25, 285; *Techn. J. B.* 51, (1905) 294). — *Verarbeitung*: Nach L. WHITEHEAD wird der Anodenschlamm gekocht mit wss. NaOH, um etwa die Hälfte des Sb zu lösen, und mit 15% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, nm Cu, Fe und Bi zu lösen, darauf mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> geschmolzen. Das von der Schlacke getrennte Metall von 900 Feingehalt wird in bekannter Weise durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> geschieden. Nach G. BETTS (*Electrochem. Ind.* 4, (1905); *Metall.* 2, (1905) 473) wird der Anodenschlamm in saure Sulfat-Lsg. (4% bis 5% Fe als Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 0.5% bis 1% als FeSO<sub>4</sub>, 1% Cu als CuSO<sub>4</sub> und 4% bis 6% freie H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) eingetragen, welche vorher in einem mit Pb ausgekleideten Bottich durch Dampfstrahlgebläse und Luft unter Znschlag von CuO, Kupferhammerschlag und ähnlichem Cu-haltigem Material aufgerührt wurde. Pb, Cu, Ag setzen sich zu Sulfaten nm; As, Sb und Bi werden in Oxyde umgewandelt. Fe und Cu werden am besten in einer Filterpresse ausgewaschen, und die Lsgg. auf FeSO<sub>4</sub> und Elektrolyt-Cu verarbeitet. As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, das sich in ungefähr 10 T. der h. und 100 T. der k. Lsg. löst, wird dabei zum großen Teil durch Kristallisation ausgebracht. Der Filterpreßkuchen von Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, PbSO<sub>4</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und An wird in mit Pb ausgelegten Bottichen unter Einblasen von Luft mit einer wss. Lsg. von 2% bis 4% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 12% bis 15% HF behandelt. Vom Sb werden in 4 bis 5 Stunden ungefähr 95% gelöst. Sb wird elektrolytisch gefällt. Der Rückstand wird getrocknet, mit 15% bis 33% seines Gew. NaOH gemischt und auf guldisches Ag verschmolzen. Das Ag, das noch das Bi des Schlammes enthält, wird elektrolytisch geschieden.

l) *Künstliche Produkte*. — In einer Vertiefung auf der Sohle eines Ofens, in dem Bleierz niedergeschmolzen waren, fanden sich kleine glänzende Platten und Prismen des rhombischen Systems mit 66.9% Pb, 11.3 Cu, 11.2 Sn, 3.7 Sb, 0.8 Fe, 2.1 Si, 0.5 Schwefel. A. FRENCH (*J. Soc. Chem. Ind.* 8, 36; *Techn. J. B.* 35, (1889) 299).

C. *Varietäten der Handelsmarken*. a) *Kristalle*. — [S. a. Vorkommen (S. 5).] — α) *Darstellungs- und Bildungsweisen*. — 1. Kristallisiert aus dem Schmelzfluß in Oktaëdern [s. a. S. 59]. ROMÉ DE L'ISLE (*Kristallogr.* 3, (1783) 363); HAÜY (*Miner.* 3, (1804) 453); PAJOT (*Obs. sur la phys.* 38, (1791) 52); MONGEZ, MARX (*Schw.* 57, (1829) 193); BRAUNSDORF (*J. prakt. Chem.* 1, (1834) 120); nach C. HINTZE (*Handbuch der Mineralogie, Leipzig 1904*, I, 1, 338). Kristalle werden leicht erhalten, wenn man die obere Decke der zur Hälfte erstarrten

Schmelze durchstößt und die fl. M. abfließen läßt. MARX. Kristalle bis zu 4 mm Kantenlänge werden gewonnen, wenn man eben fl. Pb in die Ecke eines Pappkastens gießt und, sobald es teilweise zu erstarren beginnt, den noch fl. Teil durch Neigen des Kästchens in eine andere Ecke abfließen läßt. STOLBA (*Dingl.* 164, (1862) 371; *J. prakt. Chem.* 96, (1865) 180; *C.-B.* 1862, 444; *J. B.* 1862, 173). — 2. Durch Reduktion von  $\text{PbCl}_2$  mit  $\text{H}_2\text{S}$  bei Rotglut. DUROCHER (*Compt. rend.* 32, (1851) 823). — 3. Pb wird in eine mit W. überlagerte Lsg. von  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  oder  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  getaucht. Kleine glänzende Kristalle. WÖHLER (*Ann.* 85, (1853) 253). — 4. Man gießt einen kleinen flachen Knopf von reinem Pb, legt ihn so in einen Eierbecher, daß zwischen dessen Wand und der unteren Metallfläche möglichst wenig Zwischenraum ist, und läßt 5% bis 10% ig.  $\text{HNO}_3$  24 bis 48 Stdu. einwirken. Nach dem Waschen mit W. wird man gewöhnlich u. Mk. die kleinen glänzenden Kriställchen des Pb zwischen den allgemeinen quadratischen und hexagonalen Feldern bemerken. Sie dürften durch elektrolytische Ausscheidung des Metalls entstehen, das von der Oberseite unter Berührung von  $\text{HNO}_3$  und  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  gel. und an der Unterfläche, wo es nur mit  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  in Berührung ist, wieder abgesetzt wird. MIERS, HARTLEY u. DICK (*Z. Kryst.* 31, 583; *C.-B.* 1899, II, 786). — 5. Durch elektrolytische Zers. von Bleisalz-Lsgg. entstehen baumförmige Kristallgestalten (*Arbor Saturni*). Bei größerer Stromdichte bilden sich reguläre Oktaeder, bei geringer blätterartige, vermutlich dem monoklinen System angehörende Kristalle. Letztere Modifikation entsteht leichter aus Bleizucker als aus  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  und leichter aus konz. als aus verd. Lsg. Sie wird leicht in mehrere cm langen dünnen Streifen und gefiederten Blättchen erhalten. Die erstere tritt in sehr zierlichen oktaëdrischen Skeletten auf. Der Uebergang der einen Ausscheidung in die andere bei langsamer Aenderung der Stromintensität findet sprunghaft statt und bei gleichmäßiger Verteilung des Stromes auf verschiedene Spitzen an diesen gleichzeitig. O. LEHMANN (*Z. Kryst.* 17, (1890) 277). — 6. Man elektrolysiert  $\text{H}_3\text{PO}_4$  oder andere Säuren mit geringer Stromdichte zwischen Pb-Elektroden. ELBS u. RIXON. [Näheres [S. 25, unten.]

β) *Hüttenprodukte aus dem Schmelzfluss.* — B. von Kristallen erwähnen NÖGGERATH (*Schw.* 44, (1875) 252); LEONHARD (*Hüttenerzeugnisse, Stuttgart* 1858, 343); HAUSMANN (*Ges. Wiss. Götting.* 4; *J. B.* 1850, 26); SANDBERGER (*Jahrb. Ver. Naturk. Nassau* 9, (1854) II, 40); IHLE (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 17, (1858) 123); nach HINTZE.

b) *Schwammiges Blei.* — 1.  $\text{PbSO}_4$  oder  $\text{PbO}$ , das in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  taucht, wird leitend mit Fe verbunden. H. N. WARREN (*Chem. N.* 74, 144; *J. B.* 1897, 922). — 2. Man macht Bleioxyde mit W. oder verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder Salz-Lsgg. mit oder ohne Zusatz von Bindemitteln zu Pasten an, schmiert diese in stromleitende Träger ein, trocknet und reduziert elektrolytisch in sehr verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . [S. a. unter  $\text{PbSO}_4$ .] — 3. Man reduziert  $\text{PbO}_2$  elektrolytisch in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — 4. Bei der Elektrolyse von Bleisalz-Lsgg. entsteht häufig Bleischwamm. [Näheres s. unter „Allgemeines über Pb-Verbb.“] — 5. Auf Kathoden aus Pb bildet sich bei Elektrolyse von w. mäßig konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit hoher Stromdichte fest haftender grauer Schwamm. HABER (*Z. anorg. Chem.* 16, (1889) 438).

c) *Pulvriges Blei.* — 1. Fl. Pb wird auf einer Scheibe von 25 ccm Durchmesser gegossen, die sich in einer horizontalen Ebene 2000 mal in der Minute dreht. Der feine Regen von Metalltröpfchen wird in einem eine geringe Schicht W. enthaltenden Bassin aufgefangen, wodurch das Aneinanderhaften der Metallteilchen verhütet wird. ROSTAING (*Répert. chim. appl.* 1, (1858) 91; *Polyt. C.-B.* 1859, 305; *D. Gewerbestg.* 1859, 226; *Techn. J. B.* 5, (1859) 126). — 2. Man bläst einen starken Strom warmer Luft oder überhitzten Dampfes auf einen feinen Strahl von geschm. Blei. [Siehe ELEKTRIZITÄTSGES. GELNHAUSEN (*D. R.-P.* 70348 (1892)); L. CREVELING (*Am. P.*

665827 (1900.)] Das Prod. wird weiter mit sich schnell bewegenden Schlagstiften behandelt. UNION LEAD AND OIL Co. (D. R.-P. 152 695 (1902)).

d) *Schwarzes Blei*. — Entsteht durch Fällung von Pb auf Zn. Die Oberfläche eines Zinkzylinders wird einen Augenblick mit einem Pinsel berührt, der mit einer verd. Lsg. von Bleiacetat getränkt ist. W. SPRING u. C. VAN AUBEL (*Z. physik. Chem.* 1, (1887) 479).

e) *Kupferrotes Blei*. — Bei der Elektrolyse von  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. entstehen an der Kathode zuweilen kupferfarbene Blättchen. WÖHLER (*Ann., Ergänz.-Bd.* 1862, 135; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* 21, 392; *Techn. J. B.* 8, (1862) 182). Die kupferrote Farbe ist vermutlich eine Anlauffarbe, die von einer dünnen Schicht einer fremden Substanz herrührt. STOLBA (*J. prakt. Chem.* 94, 1141; *Techn. J. B.* 11, (1865) 208).

f) *Pyrophores Blei*. — Durch Reduktion von Bleitartrat bei möglichst tiefer Temp. VAN RIJN (*Chem. Weekbl.* 5, (1908) 1).

g) *Elektrisch zerstäubtes und kolloides Blei*. — 1. Bei der Elektrolyse stark verd. Mineralsäuren findet bei hohen Stromdichten eine Zerstäubung des Pb an der Kathode statt, um so leichter, je verd. die Säure und je höher die benutzte Spannung ist. Die Zerstäubung erfolgt noch leichter in alkal. Lsg. Raue Oberfläche und lockere Schicht begünstigen sie. G. BREDIG u. F. HABER (*Ber.* 31, (1898) 274). Durch den Gleichstromlichtbogen bei 30 Volt Bogenanspannung und 6.5 Amp. Spez. Leitfähigkeit des Hydrosols  $15.0 \times 10^{-6}$ . Wanderungsgeschwindigkeit des Pb im Hydrosol für einen Spannungsabfall von 1 Volt auf 1 cm  $12.0 \times 10^{-5}$  cm/Sek. Potentialdifferenz zwischen Pb-Teilchen und W. + 0.018 Volt. BURTON (*Phil. Mag.* [6] 11, (1906) 425). — 2. Durch den Gleichstromlichtbogen erhält man zwischen Fe- oder Zn-Drähten, von denen der kathodische mit einem elektrolytischen Beschlag von Pb versehen ist, braunes Hydrosol. J. BILLITZER (*Ber.* 35, (1902) 1933). — 3. Zerstäubung mit ultraviolettem Licht: Das Pb, dessen Oberfläche von Oxydschichten befreit sein muß, wird in eine flache Schale gelegt, mit dem Dispersionsmittel bedeckt und von oben her in einer Entfernung von einigen cm der Strahlung einer Heraeus'schen Quarzglas-Hg-Bogenlampe ausgesetzt. Nach wenigen Minuten zeigt die Fl., im Ultramikroskop betrachtet, das charakteristische Aussehen einer kolloiden Lsg. Pb zerstäubt sehr leicht zu kolloider Lsg. In W. wird schon nach fünf Minuten eine milchige Fl., die wahrscheinlich kolloides  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  enthält, gewonnen. THE SVEDBERG (*Ber.* 42, (1909) 4376). — 4. Bleimethylalkosol.  $\alpha$ ) Darst. wie bei (1). Spez. Leitfähigkeit  $10.0 \times 10^{-6}$ . Wanderungsgeschwindigkeit des Pb  $22 \times 10^{-5}$  in der Sekunde. Potentialdifferenz zwischen Pb-Teilchen und Methylalkohol + 0.044 Volt. BURTON.  $\beta$ ) Man zerstäubt Bleifolie, die in Methylalkohol suspendiert ist, unter Verwendung von Elektroden aus schwer zerstäubbarem Material (Fe, Al) und etwa 110 Volt. Das Pulver zerstäubt unter lebhafter Bewegung der Metallteilchen und intensiver Funken-Entw. an der ungeheuer großen Oberfläche. Die Stromstärke ist sehr gering, mit den gewöhnlichen Ampèremetern kaum meßbar. Im durchfallenden Lichte tiefbraun, im reflektierten blauschwarz. THE SVEDBERG (*Ber.* 38, (1905) 3617, 3620; *Ark. Kem. Min.* 2, (1905) Nr. 14, 6). — 5. Bleiäthylalkosol.  $\alpha$ ) Darst. wie bei 1). Spez. Leitfähigkeit  $2.3 \times 10^{-6}$ . Wanderungsgeschwindigkeit des Pb im Äthylalkohol  $4.5 \times 10^{-5}$  in einer Sekunde für den Spannungsabfall von 1 Volt auf 1 cm. Potentialdifferenz zwischen Pb-Teilchen und Methylalkohol + 0.023 Volt. BURTON.  $\beta$ ) Zerstäubung mit ultraviolettem Licht nach (2). Nach 5 Minuten eine schöne kolloide Pb-Lsg. THE SVEDBERG. — 6. Bleiisobutylalkosol.  $\alpha$ ) Die Sekundärleitung eines Funkeninduktoriums von 12 cm Schlagweite, mit parallel geschaltetem Glaskondensator von 225 qcm belegter Oberfläche, wird zu Elektroden von schwer zerstäubbarem Metall (z. B. Al) geführt, die in das Dispersionsmittel tauchen, und zwischen denen sich das zu zer-

stäubende Pb granuliert oder als zerschnittener Draht befindet. Im durchfallenden Lichte braun, im reflektierten schwarz; unbegrenzt haltbar. THE SVEDBERG (*Ber.* 39, (1906) 1712; *Ark. Kem. Min.* 2, (1906) Nr. 21, 11).  $\beta$ ) Zerstäubung mit ultraviolettem Licht nach (2); ebenso in Aethyläther, Aceton, Aethylacetat und Amylacetat. Verss. mit diesen Dispersionsmitteln, sowie weitere Verss. mit W. und Aethylalkohol ergaben, daß die Anzahl und Größe der Teilchen in verschiedenen Fällen sehr verschieden ausfallen kann, und daß die Zerstäubung überhaupt von der Natur des Dispersionsmittels abhängt. Es gelang, Sole mit in hohem Grade gleich großen und sehr kleinen Teilen herzustellen, die in lebhafter Brown'scher Bewegung begriffen waren. THE SVEDBERG.

h) *Allotropes Blei.* — Best. der Potentialdifferenz zwischen den beiden LEHMANN'schen „Modifikationen“ [s. (5) unter a,  $\alpha$ ] (S. 56) ergaben, daß die beiden Formen sich lediglich im Kristallhabitus unterscheiden. E. COHEN u. K. INOUE (*Chem. Weekbl.* 7, 454; *Z. physik. Chem.* 74, 202; *C.-B.* 1910, II, 441). — Elektrolisiert man ein Gemisch gleicher Mengen Alkaliumblei und -plumbat zwischen Walzbleiplatten bei 15° mit hoher Stromdichte (z. B. 2 Amp./qdm und mehr), so erhält man graue matte Kristalle von allotropem Blei, während bei geringer Stromdichte gewöhnliches Blei in silberweißen glänzenden Kristallen sich abscheidet. Die Grenzstromdichte hängt von der Natur des Elektrolyten, seiner Konz., der EMK. an den Elektroden und von der Temp. ab. CH. JEANTAUD (*Engl. P.* 52, (1906); *C.-B. Accumul.* 7, (1906) 266). Das allotrope Blei hat gegenüber dem gewöhnlichen geringeres At.-Gew., höhere Wertigkeit, also kleineres elektrochemisches Aeq., größere Verb.-Wärme und demnach höhere EMK. JEANTAUD; G. ROSSET (*C.-B. Accumul.* 6, (1905) 75). Auf die beschriebene Weise wird ein Blei erhalten, das sich vom gewöhnlichen weder durch elektrochemisches Aeq. noch durch EMK. unterscheidet. X. [ungenannter Autor] (*C.-B. Accumul.* 8, (1907) 61). Die mit allotropem Blei hergestellten Akkumulatoren haben besondere Vorzüge, ROSSET; nicht. X. (*C.-B. Accumul.* 7, (1906) 305).

i) *Radioaktives Blei.* — Das Pb selbst ist nicht radioaktiv, wie früher angenommen wurde. Die Radioaktivität rührt, je nach der Herkunft, von wechselnden Mengen RaO her, die mit der Zeit RaE und RaF erzeugen. Das Pb vermag das RaD stark anzureichern; zwischen „aktivem“ und gewöhnlichem Pb bestehen nur graduelle Unterschiede. Es liegt wahrscheinlich eine reine  $\alpha$ -Strahlung vor. J. ELSTER u. H. GEITEL (*Physikal. Z.* 9, 289; *C.-B.* 1908, I, 1967). Eine Isolierung des RaD aus dem Pb gelingt nicht. H. HERCHFINKEL (*Rad.* 7, 198; *C.-B.* 1910, II, 1030). — Uebrige Literatur: K. A. HOFMANN u. STRAUSS (*Ber.* 33, (1900) 3126; 34, (1901) 8, 903, 3033); F. GIESEL (*Ber.* 33, (1900) 3569; 35, (1902) 105); K. A. HOFMANN u. WÖLFEL (*Ber.* 35, (1902) 692; 36, (1903) 1040); K. A. HOFMANN (*Ber.* 35, (1902) 1453; 33, (1904) 2193); KORN u. STRAUSS (*Compt. rend.* 136, (1903) 1312); CL. WINKLER (*Ber.* 37, (1904) 1657); A. DCHIRME (*Compt. rend.* 139, (1904) 281); C. RUTHERFORD (*Phil. Mag.* [6] 8, (1904) 636); K. A. HOFMANN, GONDES u. WÖLFEL (*Ann. Phys* [4] 15, (1904) 615); BOLTWOOD (*Phil. Mag.* [6] 9, (1905) 599); J. DANYSZ FILS (*Compt. rend.* 143, (1906) 232); J. ELSTER u. H. GEITEL (*Physikal. Z.* 8, (1907) 273); K. A. HOFMANN, WÖLFEL u. EBERT (*Ber.* 40, (1907) 2425); J. C. MC LENNAN (*Physikal. Z.* 8, (1907) 556; 9, (1908) 440); H. GEITEL (*Physikal. Z.* 8, (1907) 776); C. S. WRIGHT (*Phil. Mag.* [6] 17, (1909) 295); M. LEVIN u. R. RUBE (*Physikal. Z.* 10, (1909) 576).

VI. Eigenschaften. A. Atom, Molekül, Wertigkeit, Charakter. a) Atom. — At.-Gew. für 1912: 207.10 (O = 16). Internat. Atomgew.-Kommission nach deren erstem Bericht durch F. W. CLARK, W. OSTWALD, T. E. THORPE (*Ber.* 42, (1909) 11; *Z. physik. Chem.* 65, (1909) 385). BAXTER u. WILSON (*Z. anorg. Chem.* 57, (1908) 174; *J. Am. Chem. Soc.* 30, (1908) 187) fanden diesen Wert durch Best. des Cl-Gehalts in PbCl<sub>2</sub> als AgCl. 15 Analysen ergaben im Mittel 207.190 (Ag = 107.93) oder 207.09 (Ag = 107.88). — Aeltere Angaben: 206.9 (O = 16). Ber. der Kommission durch H. LANDOLT, W. OSTWALD, K. SKUBERT (*Ber.* 31, 12761; *J. B.* 1898, 11). 206.92 (O = 16), 205.36 (H = 1). 4. jährlicher Ber. des Komitees über Atomgewichte durch F. W. CLARK (*J. Am. Chem. Soc.* 19, 359; *J. B.* 1897, 7). 204.9012 (O = 16), 207.060 (O = 16.0122), ber. nach den Unters.-Ergebnissen von STAS, J. THOMSEN (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1894, 323; *J. B.* 1895, 5). 206.95 (O = 16), seinerzeit am sichersten. F. W. CLARK (*Chem. N.* 63; *J. B.* 1891, 79). 206.91 (O = 16). W. A. NOYES (*Ber.* 24, 238; *J. anal. appl. Chem.* 5, 36; *J. B.* 1891, 81, 238). 206.91, mit der Schwankung 0.05 (am PbSO<sub>4</sub> und Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). J. D. VAN DER PLAATS (*Ann. Chim. Phys.* [6] 7, 499; *Chem. N.* 54, 52; *J. B.* 1886, 43). 205.919 ± 0.014 [ber. von OSTWALD; 206.802, ber. von BRAUNER; 206.9984 (O = 16.0162, N = 14.0054), ber. von DUBREGIL (*Bull. soc. chim.* [4] 5, 341; *C.-B.* 1909, I, 1955)], durch Umwandlung von Pb in Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> aus 10 Verss. STAS (*Unters. über die Gesetze der chem. Propert.*; deutsch von ARONSTEIN, Leipzig 1867); OSTWALD (*Lehrb. allgem. Chem.*, Leipzig

1903, I, 41). 206.914  $\pm$  0.009 [ber. von OSTWALD; 206.929 ber. von BRAUNER (*Abegg-Auerbach, Handb. anorg. Chem.*, III, 2, Leipzig 1909, 613); 206.9971 (O = 16.0250, S = 32.0062), ber. von DUBREUIL], durch Umwandlung von Pb in PbSO<sub>4</sub> aus 6 Verss. STAS. 207.46 [ber. von OSTWALD; 206.88, ber. von BRAUNER] durch Best. des Cl im PbCl<sub>2</sub> mit Ag, aus 5 Verss. (Best. von PbCl<sub>2</sub>: 2Ag). DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* [3] 55, (1859) 129). 206.97 [ber. von OSTWALD; 206.80, ber. von BRAUNER], durch Best. des Cl im PbCl<sub>2</sub> mit Ag, aus 4 Verss. MARGINAC (*Oeuvres Compl.* 1, (1858) 574; *Bibl. univ.* 1858, 186) [206.85 ber. von BRAUNER aus 3 Verss. (Best. von PbCl<sub>2</sub>: 2AgCl)]. 207.36, durch Reduktion von Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> zu PbO, aus 4 Verss. ANDERSON u. SVANBERG (*Ann. Chim. Phys.* [3] 9, (1843) 254; *J. prakt. Chem.* 27, (1843) 38). Durch Umwandlung von Pb in PbSO<sub>4</sub>, aus 2 Verss. 207.02 [ber. von OSTWALD; 207.05, ber. von BRAUNER]. TURNER (*Phil. Trans.* 1883, 527). 206.89 [ber. von OSTWALD, 207.64 ber. von BRAUNER], durch Umwandlung von PbO in PbSO<sub>4</sub>, aus 7 Verss. TURNER. 206.45, ber. von BRAUNER auf Grund der von BERZELIUS (*Gilb.* 37, (1811) 252; *Lehrb.*, 5. Aufl., 3, 1197) aus 3 Verss. durch Oxydation von Pb mit HNO<sub>3</sub> und Glühen des Abdampfrückstandes gef. Verhältniszahlen. 209.89, ber. von BRAUNER aus 2 Verss. nach BERZELIUS: Oxydation von PbS mit Königswasser (Best. von PbS: PbSO<sub>4</sub>); 207.35, aus 1 Vers.; 206.97, aus 4 Verss.; 207.61, aus 2 Verss., ber. von BRAUNER nach BERZELIUS: Auflösen von Pb in HNO<sub>3</sub> und Abdunsten mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Best. von Pb: PbSO<sub>4</sub>); 207.98, ber. von BRAUNER aus 1 Vers.; 207.51, aus 3 Verss. nach BERZELIUS: Umwandlung des PbO in Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und dann in PbSO<sub>4</sub> (Best. von PbO: PbSO<sub>4</sub>); 207.06, ber. von BRAUNER aus 9 Verss. von BERZELIUS: Reduktion von sehr reinem, durch Glühen von basischem Nitrat dargestelltem PbO im H-Strom. Nach CLARK ist das Verhältnis aller 9 Verss. im Mittel Pb: O = 92.8271: 7.1729. BRAUNER.

b) *Molekül.* — Mol.-Gew. bei 1870° 210 bis 239. H. VON WARTENBERG (*Z. anorg. Chem.* 56, 320; *C.-B.* 1908, I, 339). In seinen Amalgamen einatomig. RAMSAY (*Z. physik. Chem.* 3, (1889) 359); G. MEYER (*Z. physik. Chem.* 7, (1891) 477).

c) *Wertigkeit.* — Ist ein-, zwei- und vierwertig. Die Existenz von einwertigen Ionen konnte direkt nach der Zirkulationsmethode von BOSE (*Z. Elektrochem.* 13, 477; *C.-B.* 1907, II, 781) nachgewiesen werden, da eine heiße Bleisalz-Lsg. Pb auflöst und in der Kälte wieder abgibt. Dementsprechend bildet ein Bleistück, das auf zwei verschiedene Temp. gehalten wird, in einer Bleisulfat-Lsg. eine Thermokette, deren Wrkg. in der Abscheidung von schwammigem Pb auf den kalten Oberflächen besteht. H. G. DENHAM u. A. J. ALLMAND (*Proc. Chem. Soc.* 24, 14; *J. Chem. Soc.* 93, 424; *C.-B.* 1908, I, 2136). Das Pb folgt als zweiwertiges Ion dem FARADAY'schen Gesetz. Aus der Größe des Mol.-Gew. von Bleimethyl [s. Blei und Kohlenstoff] ergibt sich die Vierwertigkeit des Pb. — (Von den Eigenschaften des vierwertigen Pb ist noch wenig bekannt.) — W. ESCH (*Chem. Ztg.* 27, 297; *C.-B.* 1903, I, 945) entwickelt eine eigene Theorie, die sich auf die Existenz der Trisulfatometableisäure, H<sub>2</sub>Pb(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, gründet.

d) *Charakter.* — Im periodischen System hat das Pb seinen Platz in der 10. Reihe, 4. Gruppe, zwischen Tl und Bi. Nach A. BAUDRIMONT (*Compt. rend.* 43, 594; *J. B.* 1859, 201) ist es mit den Erdalkalimetallen in eine Gruppe zu stellen. Nach E. W. WETHERELL (*Chem. N.* 90, (1904) 271; *C.-B.* 1905, I, 140) hat das Pb einen Begleiter, der das Atom.-Gew. und damit die Eigenschaften so verändert, daß es scheinbar nicht an richtiger Stelle im periodischen System steht. Der Einfluß ist groß. Pb sollte das Atom.-Gew. 204 haben.

B. *Physikalische Eigenschaften.* a) *Struktur.* — Kubische Kristalle, regelmäßige Oktaeder. BRAUNSDORF (*J. prakt. Chem.* 1, (1834) 120). [S. a. S. 55.] MONGEZ erhielt beim langsamen Erkalten des Pb vierseitige Pyramiden; MARK (*Schw.* 57, (1829) 293) dieselben farrenkrautartigen Gebilde, in denen NH<sub>4</sub>Cl kristallisiert, wenn er größere Mengen geschm. Pb zur Hälfte erstarren ließ und das noch fl. Pb nach Durchbrechung der Decke abgoß. [Abbildungen bei W. CAMPBELL (*Metall.* 4, (1907) 329).] STOLBA (*Dingl.* 164, 371; *J. B.* 1859, 201) konnte auf dieselbe Art wie bei Zink [ds. Handb. IV, 1, 6] das Pb in vollkommen ausgebildeten, mit den Spitzen oder Kanten zusammenhängenden Oktaedern kristallisiert erhalten. In derselben Form fand es HAUSMANN (*Ges. Wiss. Götting.* 4; *J. B.* 1850, 26) als Hüttenprodukt und IHLE (*Berg- u. Hüttenm. Ztg.* 17, (1858) 123; *J. B.* 1859, 201) in der Höhlung eines Bleifußstücks. KAHLBAUM (*Z. anorg. Chem.* 29, (1902) 278) erhielt durch Sublimation schöne spiegelnde Kristalle {111}, {100} (ersteres vorherrschend). Gewöhnlich weist das aus dem Schmelzflusse erstarrende Metall rektwinklige dendritische Wachstumsformen auf, selten deutliche Hexaeder. BEHRENS (*Das mkr. Gefüge der Metalle und Legierungen, Hamburg und Leipzig* 1894, 58). Die Oberfläche der Barren des Handels zeigt

sehr oft charakteristische Dendriten, besonders in der Richtung der Längsachse. Durch Ätzen wird leicht körniges Gefüge bloßgelegt. Beim Ätzen einer Schnittfläche sieht man dendritische Wachstumsformen von den Seiten und in geringerem Maße von der Oberfläche aus, während in der Mitte, bis zu der die kühlende Wrkg. nicht reicht, die Körner mehr oder weniger gleichmäßige Dimensionen haben. An kleinen Barren, die mit Essigsäure oder  $\text{HNO}_3$  tief geätzt sind, treten die Gruben, welche die in jedem Korn gleich orientierten Tetraeder bei ihrer Auflösung hinterlassen haben, deutlich hervor. Gute Gefügeproben erhält man (außer nach dem obigen Verf., das Kristallskelette von fast derselben guten Ausbildung wie die derjenigen in den Lunkern von Stahlblöcken liefert) durch Gießen dünner Platten auf Steinunterlagen und Unters. der Bodenflächen. Die größeren Körner zeigen ein feines dendritisches Gefüge, in dem die sekundären Körner parallel zu einer der beiden rechtwinklig zueinander stehenden Hauptachsen angeordnet sind. Tempern bewirkt ein Anwachsen der Körner; es werden mit großer Geschwindigkeit bei  $20^\circ$  ungewöhnlich große Kristalle hervorgerufen, unter denen viele Verwachsungen vorkommen. [Mikrophographien im Original.] [Wrkg. mechanischer Beanspruchungen unter f.] CAMPBELL. Pb, das einige Zeit in verd.  $\text{HNO}_3$  gelegen hat, bedeckt sich an der Unterseite, wahrscheinlich durch elektrolytische Ausscheidung, mit winzigen Kriställchen der Kombination  $a\{100\}$ ,  $d\{110\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $m\{311\}$ , die teils nach einer tetragonalen, teils nach einer trigonalen Achse verlängert sind und daher als hexagonale Prismen erscheinen. MIERS (*Z. Kryst.* 31, (1899) 583; *Miner. Mag.* 12, (1899) 113). In Pajsberg und Länjbanshyttan natürliche Kristalle mit  $\{111\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{110\}$ . G. FLANK (*Ark. Kemi Min.* 3, (1903) Nr. 11, 1; *Z. Kryst.* 48, (1911) 527). — Die aus Pb-Lsgg. durch den elektrischen Strom ausgeschiedenen Wachstumsformen (Bleibaum) bestehen zum Teil aus parallel gestellten Oktaedern, zum Teil aus einer blätterigen (monoklinen?) Modifikation, je nach der Stromstärke [vgl. S. 56]. O. LEHMANN (*Z. Kryst.* 17 (1890) 274). Die Vegetation ist stets der Anode zugewandt. J. SCHIDLOWSKY (*J. russ. phys. Ges.* 9, 50; *Wied. Ann. Beibl.* 1, 296; *J. B.* 1877, 167). — Aus bleireichen Amalgamen erhielt PUSCHIN (*Z. anorg. Chem.* 36, (1903) 244) rechtwinklig gestrichte Pb-Aggregate. — Unter der Einw. starken Druckes konnten J. A. EWING u. ROSENHAIN (*Trans. Roy. Soc. [A]* 193, 353; *N. Jahrb. Miner.* 1901, II, 170; *Bull. soc. franç. minér.* 23, 228; *C.-B.* 1901, I, 361; II, 759) sekundäre Zwillinge erzeugen, die sich auf polierten Flächen durch die verschiedene Richtung der Gleitflächen kundgaben. Bei dem auf Glas erstarrten Blei tritt der Aufbau aus Kristallkörnern ohne Ätzung schon gut hervor. Infolge des Pressens erfolgen Verschiebungen in den Körnern, die zu Gleitstreifen führen. EWING u. ROSENHAIN. Die Deformation des Pb findet durch Gleitung nach den Oktaederflächen statt. HUMFREY (*Trans. Roy. Soc.* 200, (1903) 225; *Z. Kryst.* 41, (1901) 388). — Bei gewöhnlicher Temp. entsteht durch Biegen ein faseriger weißer Bruch. Der unreinen, besonders des Sulfide enthaltenden Bleies ist körnig. Wird ein Bleiblock allmählich bis nahe zum Schmp. erhitzt und dann durch Hammerschläge zerbrochen, so zeigt er eine deutlich kristallinische, bei reinem Metall unregelmäßig prismatische, bei weniger reinem ins Faserige übergehende Textur. Die Achsen der Prismen oder Fasern stehen senkrecht zur Oberfläche. BAKER (*Pract. Mechanic's J.* [2] 9, 7; *J. B.* 1864, 747). Das weiche Blei hat faserigen Bruch; die Fläche ist von roten oder blauen Farben durchzogen. C. BRIGEL (*Ber.* 6, (1873) 192).

b) *Dichte*. — Die D. des gegossenen Pb ist um so höher, je reiner es ist und gibt daher einen Anhaltspunkt für die Weichheit. KNAB (*Traité Métall., Paris* 1891). D.<sup>10</sup> 11.3415, in der Leere dest., ungepreßt; 11.3470, in der Leere dest., auf 10 000 Atm. gepreßt. KANLBAUM, ROTH u. SIEDLER (*Z. anorg. Chem.* 29, (1902) 238). Pb erfährt (gleich allen Körpern, die sich beim Schmelzen ausdehnen) durch starken Druck eine Volumenvergrößerung; D. geflossen 11.3351, gewalzt 11.3348, angelassen 11.3410. W. SPRING (*Bull. Acad. Belg.* 1903, 1066; *C.-B.* 1904, I, 776). Gaseinschlüsse im Pb sind die Ursache für die ungleichen Dichten. So hat ungepreßtes Pb D.<sup>14</sup> 11.350, unter 20 000 Atm. einmal gepreßtes D.<sup>14</sup> 11.501, zweimal gepreßtes D.<sup>15</sup>

11.492. SPRING (*Bull. Acad. Belg.* [3] 6, (1883) 507). Gegossen 11.352, gewalzt 11.358. KNAB. Pb zieht sich beim Schmelzen wahrscheinlich zusammen, F. NIES u. A. WINKELMANN (*Ber. Vers. d. Naturf. Danzig; J. B.* 1880, 1247); dehnt sich wahrscheinlich aus. E. WIEDEMANN (*Wied. Ann.* 20, 228; *J. B.* 1883, 51). [Vgl. ROBERTS u. WRIGHTSON (*Wied. Ann.* 18, (1883) 364.) Nach E. WIEDEMANN könnte das Schwimmen der festen Metalle auf den geschmolzenen wie es NIES u. WINKELMANN beobachteten, von Konvektionsströmen herrühren, welche durch Temperaturdifferenzen entstehen, die notwendig zwischen Rand und Mitte des Gefäßes auftreten. D. fest 11.40, fl. 10.37. W. CH. ROBERTS u. R. WRIGHTSON (*Nat.* 24, 470; *Wied. Ann. Beibl.* 5, 817; *J. B.* 1881, 36; *Phil. Mag.* [5] 13, (1881) 360; *J. B.* 1882, 40). D.<sup>323</sup> fest 11.005, D.<sup>325</sup> fl. 10.645. G. VINCENTINI u. D. OMODEI (*Atti di Torino* 23, (1887) 8; *Wied. Ann. Beibl.* 12, (1888) 176; *J. B.* 1888, 156). D.<sup>20</sup> 11.193. TOMLINSON (*Proc. Roy. Soc.* 37, (1884) 109). — Ueber die Konstanz der D. und die an Bleizylindern angestellten Verss. s. FR. KICK (*Dingl.* 229, 559; *J. B.* 1878, 23). — Aeltere Angaben: Gegossen 11.3523. HERAPATH; BRISSON (*Die spez. Gewichte der Körper*, übers. von BLUMHOF, mit Zusätzen von KÄSTNER). Vgl. F. REICH (*Jahrb. Berg- u. Hüttenm.* 1860, 179). 11.353 bis 11.388. GUYTON-MORVEAU (*Gilb.* 34, (1810) 214). Die D. nimmt, wegen B. von Rissen, durch Hämmeru eher ab als zu; nur wenn das Metall nach keiner Seite ausweichen kann, nimmt sie von 11.358 auf 11.388 zu. GUYTON-MORVEAU. D. von bestem sibirischen Pb: KUPFER (*Ann. Chim. Phys.* 40, (1829) 289; *Kastn. Arch.* 8, (1831) 340); REICH. Aus reinem krist.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  durch Glühen im Porzellantiiegel und Reduktion durch Kohle erhalten, D.<sup>o</sup> 11.3888. KARSTEN (*Schw.* 65, (1832) 413). D. 11.445 [nach REICH zu hoch] MUSCHENBROCK (*Introductio ad phil. nat.* II, 540); BERZELIUS (*Lehrb.*, übers. von WÖHLER, *Dresden* 1826, II, 287). [Vgl. F. REICH (*J. prakt. Chem.* 78, (1859) 330.) Sehr langsam erkaltet und krist., D. 11.254, in W. gegossen 11.363. SAINTE CLAIRE DEVILLE (*Compt. rend.* 40, (1855) 769). Gegossen D.<sup>24</sup> 11.372, D.<sup>o</sup> 11.352; gewalzt D.<sup>21</sup> 11.376 bis 11.383, D.<sup>o</sup> 11.358 bis 11.365; pattinsoniertes silberfreies Probieblei mit weniger als 0.1% Cu und Fe, D.<sup>o</sup> 11.374, 11.365, 11.363; aus reinem  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$  mit 0.007 Fe erhalten, D.<sup>o</sup> 11.3695, 11.3683; dasselbe, zwischen Papier breit geschlagen und die Oberfläche sorgfältig wieder blank gemacht, D.<sup>o</sup> 11.3675. F. REICH (*Jahrb. Berg- u. Hüttenm.* 1860, 180). D.<sup>o</sup> 11.376 HOLZMANN (*Pogg.* 110, (1860) 21). D.<sup>133</sup> 11.376. MATTHIESSEN (*Pogg.* 110, (1880) 26). Sehr reines pattinsoniertes aus Altenau (mit 0.015% bis 0.02% Cu und 0.02% bis 0.04% Sb), D.<sup>4</sup> 11.395, auf die Normalumstände reduziert 11.386. STRENG (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 19, 125; *C.-B.* 1860, 670). [S. daselbst auch Dichten anderer, weniger reiner Sorten.] D.<sup>6</sup> 11.3708. KORN bei MUSPRATT (*Techn. Chem.* 4. Aufl., *Braunschweig* 1888, I, 1627). D. fest 11.4, fl. 10.37. ROBERTS bei MUSPRATT. An Proben von sehr reinem Pb fand TOOKEY D.<sup>15-9</sup>, unter KCN geschm. 11.358, dasselbe gehämmert 11.387, an einem herausgemeißelten Stück davon 11.382. PERCY-RAMMELSBERG (*Die Metallurgie des Bleies, Braunschweig* 1872, 2). Vom Ende einer gegossenen Bleibarre genommen D.<sup>4</sup> 11.345, D.<sup>23</sup> 11.352, von der Mitte D.<sup>4</sup> 11.358, D.<sup>18</sup> 11.359, D.<sup>23</sup> 11.366. P. SCHWEITZER (*Am. Chemist.* 7; *J. B.* 1876, 257). — [Tabelle zur Reduktion der rohen Dichten auf die wahre D.<sup>o</sup> bei REICH.]

c) Härte. — Pb ist weicher als die übrigen Schwermetalle; gibt auf Papier grauen Strich; läßt sich leicht mit dem Messer schneiden und mit dem Fingernagel ritzen. Es verschmiert eine gewöhnliche Feile und läßt sich nur mit der Raspel bearbeiten. PERCY-RAMMELSBERG. Gewisse Holzwespen (*Sirex gigas*) durchbohren Bleiplatten, z. B. der Schwefelsäurefabriken; die Löcher zeigen eine rauhe, fein gekerbte Oberfläche. MUSPRATT. Durch wiederholtes Umschmelzen an der Luft wird das Pb härter und spröder, infolge der Beimengung von Oxyd. CORIOLLS (*Ann. Chim. Phys.* [3] 44, (1855) 103). Die Härte des Pb wird hauptsächlich durch S, Sb und As, sowie durch Cu und Fe, wenn diese gleichzeitig mit S verbunden vorkommen, hervorgerufen. BAKER (*Practical Mechanic's J.* [2] 9, 7; *J. B.* 1864, 747). Härtezahl [man ermittelt das Maximum des Druckes einer Linse auf die Flächeneinheit, stellt durch Multiplikation mit  $\frac{3}{2}$  den Grenzdruck im Mittelpunkt der Druckfläche und durch Multiplikation desselben mit der Kubikwurzel aus dem Linsenradius die Härtezahl fest] für Pb mit weniger als 1% Ag, Cu, Sb: 10 kg/qmm; von ungefahr der gleichen abs. Härte wie Gips. F. AUERBACH (*Ann. Phys.* [4] 3, 108; *J. B.* 1900, 350). Härte

(Quotient aus kg Belastung und qmm der Eindrucksfläche) 5.7. KÜRTH (*Physikal. Z.* 8, 417; *C.-B.* 1907, II, 631). Härtenummer (Diamant = 10) 1.5. RYDBERG (*Z. physik. Chem.* 33, (1900) 353). Härte = 16, wenn Staffordshire Roheisen Nr. 3 = 1000, CALVERT (*Dingl.* 152, (1859) 130) bei MUSPRATT, = 1, wenn Sn=2, Hartblei = 3. GOLLNER (*Kick's Techn. Blätter* 1882, 181) bei MUSPRATT. Uebergang des Pb ans dem kristallinen (weichen) in den amorphen (harten) Zustand durch Hämmeru: G. T. BEILBY (*Phil. Mag.* [6] 8, (1904) 258; *C.-B.* 1904, II, 758). — Ueber die Begriffe „Ueberhärtetes“ und „Unterhärtetes“ Metall, sowie „Anlaßwirkung“ und „säkulare Anlaßwirkung“ s. P. DUHEM (*Z. physik. Chem.* 34, (1900) 312). [Ueber Verhalten gegen Druck s. unter f.)]

d) *Zähigkeit*. — Zähigkeit sehr gering, sodaß sich Pb nicht zu feinem Draht ausziehen läßt, SCHNABEL (*Handb. Metallhüttenk., Berlin* 1901, I, 388); bis zu einem gewissen Grade zähe und leicht biegsam. PERCY-RAMMELSBURG (*Die Metallurgie des Bleies, Braunschweig* 1872, 2). Bleidraht von etwa 0.0003 m reißt unter einer Belastung von 14.75 kg, BERZELIUS (*Lehrb. Chem.*, 3. Aufl., Dresden, III, 352); PERCY-RAMMELSBURG (*a. a. O.*, 6); einer von 0.0002 m unter Belastung von 9 kg, BERTHER (*Traité des essais* 1834, II, 662); PERCY-RAMMELSBURG; einer von 0.001875 m unter Belastung von 6.5 kg. BAUDRIMONT (*Traité Chim.* 1840, II, 179); PERCY-RAMMELSBURG. Reiner Bleidraht verlängert sich vor dem Zerreißen sehr beträchtlich, solcher von 0.4215 m Länge und 0.0016 m Dicke auf 2.131 m; jedoch kommt bei solchen Verss. viel auf die Zeitdauer des Belastens an. KARMARSCHE (*Pharm. C.-B.* 1834, 337); PERCY-RAMMELSBURG. Zähigkeit von reinem Pb (ans Oxyd, das aus Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> erhalten war) in kg auf 1 qmm Durchschnitt zwischen 15° bis 20°: Pb gegossen 1.25 und 2.21; gestreckt 2.07 und 2.36; Draht 1.80 und 2.04, bei 100° 0.54. WERTHEIM (*Ann. Chim. Phys.* [3] 12, (1844) 409); PERCY-RAMMELSBURG.

e) *Festigkeit*. — Hat geringe abs. Festigkeit. KERL bei MUSPRATT (1626). Abs. Festigkeit auf 1 qcm: Pb gegossen 63.5 bis 126 (100), gewalzte Platten 83.5 bis 273.5 (175), Draht 213 bis 232.5 kg (230). BACH (*Z. Ver. d. Ing.* 29, (1885) 629); LEDEBUR (*Verarbeitung der Metalle auf mechan. Wege* 1877, 20, 326); KERL bei MUSPRATT (1627). Durch Zusatz von 0.02% Cu wird die Festigkeit etwas erhöht. LUNGE u. SCHMID (*Z. angew. Chem.* 1892, 650). Pb gezogen: Festigkeit gegen Zug 2.1, gegen Druck 5; angelassen: Festigkeit gegen Zug 1.8, gegen Druck 5 kg/qmm. AUERBACH bei LANDOLT-BÖRNSTEIN (*Physik.-Chem. Tabellen*, 3. Aufl., Berlin 1905, 53). Bei -182° nimmt die Zugfestigkeit zu. DEWAR (*Chem. N.* 71, 192, 199; *J. B.* 1895, 549).

f) *Dehnbarkeit und Brüchigkeit*. — Läßt sich leicht zu dünnen Platten walzen. Die Dehnbarkeit des Pb steht nicht im Verhältnis zu seiner Geschmeidigkeit. PERCY-RAMMELSBURG. [S. unter d.)] Pb-Draht von 1/16 Zoll Durchmesser wird für den Gebrauch der Gärtner angefertigt. PERCY-RAMMELSBURG. Fremde Beimengungen (namentlich Sb, As, S und PbO) beeinträchtigen die Dehnbarkeit. KERL bei MUSPRATT (1627). — Plättchen von Pb lassen sich unter 2000 Atm. Druck zu einer kompakten Masse pressen. SPRING (*Ann. Chim. Phys.* [5] 22, (1881) 181). [Verss. über Pressung auch bei CORIOLIS (*Ann. Chim. Phys.* [3] 44, (1855) 103); PERCY-RAMMELSBURG. [Nach HALLOCK (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 34, 277; *J. B.* 1887, 7) läßt sich an Pb, das unter 6000 Atm. Druck gepreßt ist, nicht die geringste Veränderung wahrnehmen; auch Zusammenfließen ist nicht zu beobachten. Nach DEWAR (*Chem. N.* 91, (1905) 216) läßt sich Pb bei gewöhnlicher Temp. unter einem Druck von 7.5 Tonnen, bei 170° erst unter einem Druck von 67.5 Tonnen zum Fließen bringen. Erhitzt man Pb bis zu einem gewissen Punkte, so läßt es sich zu vollen oder hohlen Zylindern pressen, von denen erstere für die Anfertigung von Geschossen dargestellt, letztere in der Form von Röhren in großem Maßstabe gezogen werden. PERCY-RAMMELSBURG. — Durch Druck und Zug erleiden regelmäßig ausgebildete Bleikristalle Veränderungen. Einfacher Zug verursacht ein Welligwerden der Oberfläche und Dislokation vorher parallel gerichteter Teilchen. Nach starkem Druck und Zug erfolgt allmählich eine Rekristallisation in kleinere Partikel, die durch Erwärmen des Probestückes auf 100° beschleunigt wird. J. C. W. HUMFREY (*Proc. Roy. Soc.* 70, 462; *C.-B.* 1902, II, 779). Durch



Biegung entstehen in der Struktur nach a) [S. 60] zahlreiche feine Spaltlinien, welche die Hauptachse der Dendriten unter  $45^\circ$  schneiden und zu mehreren Systemen angeordnet sind. Walzen zerstört die Körner unter B. eines feinen Gefüges, das sich leicht durch Ätzen erkennen läßt. [Mikrophotographien im Original.] CAMPBELL. — Die Dehnungsgrenze, d. h. der Zug, bei dem Pb eine eben merkliche bleibende Dehnung erleidet, beträgt 0.3 kg/qmm; die Grenzdehnung, d. h. die dabei auftretende vorübergehende relative Dehnung, 0.00013 kg/qmm. AUERBACH bei LANDOLT-BÖRNSTEIN. — Nach PERCY steht die Dehnbarkeit durch Stoß und Druck (Hämmern, Pressen, Walzen) unter der des Pt und über der des Feinkorneisens und Stahls, die Dehnbarkeit durch Zug weit unter derjenigen der letzteren Metalle und noch unter der des Zinks. KERL. — [Bruch s. unter a.)]

g) *Elastizität und Kompressibilität.* — Besitzt nach LAGERHJELM nur  $\frac{1}{10}$  der Elastizität des Eisendrahts. PERCY-RAMMELSBURG. Läßt man die elfenbeinerne 3.55 g schwere Kugel eines 0.30 m langen Pendels, die  $45^\circ$  hoch erhoben wurde, gegen senkrecht aufgestellte Pb-Platten aufschlagen, so geben die Größe des Rückschlags und die Zahl der Aufschläge, die erfolgen, ehe das Pendel zur Ruhe kommt, ein relatives Maß des Elastizität. Mittlere Zahl der Aufschläge 7.2. Maximum und Minimum des Rückschlagswinkels  $6^\circ$  bis  $9^\circ$ . J. THOULET (*Compt. rend.* 96, 1373; *J. B.* 1883, 1918). Läßt man eine auf  $-182^\circ$  abgekühlte Bleikugel auf eine Unterlage fallen, so ist der Durchmesser der Abflachung  $\frac{1}{3}$ , so groß, als wenn man dieselbe Kugel bei gewöhnlicher Temp. aus derselben Höhe fallen läßt. DEWAR (*Chem. N.* 71, 192, 199; *J. B.* 1895, 549). — Elastizitätsgrenze, d. i. der Zug, der dem untersuchten Draht eine bestimmte bleibende und gut meßbare Verlängerung, nämlich 0.00005 seiner Länge, erteilt: untere für gezogenes Pb 25, angelassenes 20 kg/qcm, WERTHEIM (*Pogg. Erg.-Bd.* 2, (1848) 1), 25, O. FAUST u. G. TAMMANN (*Z. physik. Chem.* 75, (1911) 118); obere für angelassenes Pb 102, FAUST u. TAMMANN. Zerreißgrenze von angelassenem Pb für schnelle Belastung 207 kg/qcm, langsame 236. WERTHEIM. — Elastizitätsmodul, d. i. die Belastung in kg auf 1 qmm Querschnitt, dividiert durch die von ihr bewirkte relative Längsänderung, für Pb gezogen bei  $15^\circ$  1803, Pb angelassen bei  $15^\circ$  1727, bei  $100^\circ$  1630, WERTHEIM (*Ann. Chim. Phys.* [3] 12, (1844) 385; 23, (1849) 52; *Pogg. Ergänzungsbd.* 2, (1848) 1; *Pogg.* 78, (1849) 138) [vgl. AUERBACH bei LANDOLT-BÖRNSTEIN (*a. a. O.*, 43)]; 1493, CL. SCHAEFFER (*Ann. Phys.* [4] 5, (1901) 220; 9, (1902) 665, 1124); 1556. E. H. AMAGAT (*Compt. rend.* 108, (1889) 1199; *J. Phys.* [2] 8, (1889) 197, 358). Bei  $0^\circ$   $E = 190$  kg/qmm, beim abs. Nullpunkt 270, W. SUTHERLAND (*Phil. Mag.* [5] 32, 31, 215, 524; *J. B.* 1891, 19); 178.6 (Schwingungsmethode), 165.6 (statische optische Methode). E. GRÜNEISEN (*Ann. Phys.* [4] 22, 801; *C.-B.* 1907, II, 15). — Elastizitätskoeffizient, d. i. der reziproke Wert des Elastizitätsmoduls,  $E = 1.556$  (Mittel aus 1.626 und 1.493), E. H. AMAGAT (*Ann. Chim. Phys.* [6] 22, 94; *J. B.* 1891, 15), 1.862. H. BUFF (*Pogg. Jubelbd.*, 349; *J. B.* 1874, 45). — Poisson'sche Konstante 0.4282 (Mittel aus 0.4252 und 0.4313). AMAGAT. — Elastizitätszahl, d. i. das Verhältnis der Querkontraktion zur Längsdilatation,  $\mu = 0.375$ , MALLOCK (*Proc. Roy. Soc.* 29, (1879) 157; 46, (1889) 283; 49, (1891) 380), 0.428. AMAGAT. [Vgl. AUERBACH.] — Torsionsmodul, der in kg/qmm durch die Beziehung  $T = \frac{E}{2(\mu + 1)}$  gegeben ist,  $T = 550$ . CL. SCHAEFFER (*Ann. Phys.* [4] 5, (1901) 220; 9, (1902) 665, 1124). Sein Temperaturkoeffizient 78.7, SCHAEFFER; 80.0. KATZENELSOHN (*Dissert., Berlin* 1887). [Vgl. AUERBACH.] — Kompressibilität: Mittlere Vol.-Änderung durch 0.987 Atm. zwischen 98.7 und  $5 \times 98.7$  Atm. 2.2 (At.-Gew. 207, At.-Vol. 18.2). Die Kompressibilität ist eine deutliche periodische Funktion des At.-Gew.; die entsprechende Kurve gleicht der Kurve der At.-Volumina. TH. W. RICHARDS (*Z. Elektrochem.* 13, 519; *C.-B.* 1907, II, 1143). Kompressibilitätskoeffizient, d. i. die relative Vol.-Abnahme, dividiert durch die in Atm. ausgedrückte Druckzunahme:  $C \times 10^9 = 2761$ . E. H. AMAGAT (*Compt. rend.* 108, (1889) 1199; *J. Phys.* [2] 8, (1889) 192, 358). [Vgl. AUERBACH bei LANDOLT-BÖRNSTEIN (43).]

Koeffizient der kubischen Kompressibilität, d. i. der Bruchteil des Vol., um den Pb durch den Druck einer Atm. zusammengedrückt wird:  $C \times 10^6 = 2.761$ . E. H. AMAGAT (*Ann. Chim. Phys.* [6] 22, (1891) 98). [Vgl. AUERBACH bei LANDOLT-BÖRNSTEIN (48).]

$\frac{\alpha}{\omega} \times \left(\frac{P}{p}\right)^4 = \text{konst.}$ , worin  $\alpha$  der Ausdehnungskoeffizient,  $\omega$  der Kompressibilitätskoeffizient,  $P$  die D. und  $p$  das Atom-Gew. eines Metalls ist, ergibt für Pb nach den Zahlen von AMAGAT 0.048. E. BOGGIO-LERA (*Atti dei Linc.* [4] 6, 163; *J. B.* 1890, 103).

h) *Schall.* — Schallgeschwindigkeit in reinem Pb 1320 m/sec., A. MASSON (*Cosmos* 10, 425; *Pogg.* 103, (1858) 272); in weichem Pb bei 15° bis 20° 1227.4. WERTHEIM (*Ann. Chim. Phys.* [3] 12, (1844) 385) bei LANDOLT-BÖRNSTEIN (*a. a. O.*, 797).

i) *Geruch.* — Pb verbreitet beim Reiben zwischen den Fingern einen eigenartigen Geruch. PERCY-RAMELSBERG (*a. a. O.*, 7).

k) *Optische Eigenschaften.*  $\alphaFarbe. — Bläulichgrau, auf frischem Schnitte mit lebhaftem Metallglanz. Das nach STAS dargestellte Pb ist heller, weißer. [Ueber schwarzes und über rotes Pb s. unter „Arten“ (S. 57).]$

$\beta$ ) *Eigenstrahlung.* — Pb sendet (gleich einer Reihe anderer Metalle) Strahlen aus, welche die Luft ionisieren; die Strahlen setzen sich, ebenso wie die des Ra, aus mindestens 2 Strahlenarten verschiedener Durchdringungsfähigkeit zusammen.

|        | s   | s' | v    | v'   | $\alpha$ |
|--------|-----|----|------|------|----------|
| Pb (1) | 270 | 0  | 10.2 | 14.2 | 11.5     |
| Pb (2) | 260 | 0  | 13.4 | 26.8 | 12.0     |

s = die durch die  $\alpha$ -Strahlen erzeugte Anzahl der Ionen auf 1 qcm Oberfläche in der Sekunde bei vollständiger Absorption in Luft, v = die von den  $\varphi$ - und  $\gamma$ -Strahlen in jedem cem Luft erzeugten Ionen in 1 Sekunde,  $\alpha$  = die Dicke der Luftschicht, durch die vollständige Absorption der  $\alpha$ -Strahlen erzeugt wird, s' und v' = die ber. entsprechenden Größen für die Sekundärstrahlen. N. R. CAMPBELL (*Phil. Mag.* [6] 11, 206; *C.-B.* 1906, I, 809). Pb selbst sendet keine merklichen durchdringenden Strahlen aus, sondern wirkt absorbierend auf die allgemein auf der Erde vorhandene stark durchdringende Strahlung. Stark radioaktives Pb (aus Pechblende) gibt trotz seiner enormen ionisierenden Wrkg. keine Ra-Emanation.  $\beta$ -Strahlen sind nur in unerheblichem Maße vorhanden,  $\alpha$ -Strahlen hingegen beträchtlich. Es ist unentschieden, ob Pb ein selbständiges aktives Element ist oder nicht. J. ELSTER u. H. GEITEL (*Physikal. Z.* 7, 841; *C.-B.* 1907, I, 937). [Ueber Sekundärstrahlung nach BARKLA, CAMPBELL, SIEGL und über Ionisation der Luft in einem geschlossenen Gefäß durch Eigenstrahlung von den Wänden siehe ds. Handb. IV, 1, 516.] Die durch Absorption von X-Strahlen bewirkte Sekundärstrahlung ist stärker als bei Fe, Ag, Sn und Aluminium, schwächer als bei den magnetischen Metallen. HURMUSZEC (*Ann. sci. Jassy* 3, 258; *C.-B.* 1906, I, 988). Geschwindigkeit der unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen abgegebenen Elektronen für weiche Strahlen  $6.3$  bis  $7.6 \times 10^9$ , harte  $6.3$  bis  $8.3 \times 10^9$ . P. D. INNES (*Proc. Roy. Soc.* [A] 79, 442; *Sc. Abstr.* [A] 10, (1907) 545).

$\gamma$ ) *Reflexion.* — Brechungsexponent für die Linien  $\lambda = 589$  und  $630 \mu\mu = 2.01$  und  $1.97$ , DRUDE bei LANDOLT-BÖRNSTEIN (624); für rotes Licht 2.2. HAUGHTON (*Phil. Trans.* 153, (1863) 81). Refraktionsäquivalent (für Pb = 103.5) 12.1. Spez. Brechungsvermögen 0.117. J. H. GLADSTONE (*Proc. Roy. Soc.* 16, (1867) 439). Spez. Refraktion (At.-Gew. 206.95) 0.129 oder 0.119. Atomrefraktion 26.7(?) oder 24.5. J. H. GLADSTONE (*Proc. Roy. Soc.* 60, (1897) 140). — Pb rein,  $\varphi = 75^\circ$ :

|                    | C <sub>1</sub> | C <sub>2</sub> | $2\psi_1$ | $2\psi_2$ |
|--------------------|----------------|----------------|-----------|-----------|
| Kurze Zeit gewalzt | 40.17          |                | 61°41'    |           |
| Lange Zeit gewalzt | 40.29          | 40.26          | 61°52'    | 61°26'    |

Normaler Zustand: C = 40.17;  $2\psi = 61^\circ 39'$ ; nk = 3.48; u = 2.01; k = 1.73;  $\mu^2 = 16.1$ ; J = 62.1.  $\varphi = 76^\circ 42'$ ;  $\varphi' = 30^\circ 45'$ . P. DRUDE (*Wied. Ann.* 39, (1890) 527). — Pb unrein durch 2.2% Sn,  $\varphi = 75^\circ$ :

|                    | C <sub>1</sub> | C <sub>2</sub> | $2\psi_1$ | $2\psi_2$ |
|--------------------|----------------|----------------|-----------|-----------|
| Kurze Zeit gewalzt | 40.22          |                | 58°24'    |           |
| Lange Zeit gewalzt | 40.28          |                | 61°40'    | 61°47'    |

Normaler Zustand: C = 40.22;  $2\psi = 61^\circ 43'$ ; uk = 3.44; u = 1.97; k = 1.74. DRUDE.

l) *Verhalten gegen besondere Strahlen.* — Fängt man die von 50 mg RaBr<sub>2</sub> ausgehenden Strahlen mit einer schräg gestellten Metallplatte auf und mißt die Intensität

Carl Winter's Universitätsbuchhandlung, Heidelberg.

Soeben erschien:

# Chemische Experimentierübungen

für

**Studierende und Lehrer.**

Von

**Dr. Max Dittrich,**

a. o. Professor an der Universität Heidelberg.

Preis geheftet M. 5.—, in Leinwand gebunden M. 5.80.

An einigen Hochschulen sind für die künftigen Lehrer der Chemie und Physik an Mittelschulen Übungen im Halten von Experimentalvorträgen eingerichtet. Der Wert solcher Übungen kann nicht hoch genug veranschlagt werden: nichts ist für den Mittelschullehrer schlimmer, als wenn er sich auf der Hochschule nicht wenigstens einige Übung im Experimentalvortrag hat erwerben können. Die Folgen der fehlenden Übung bleiben, wie der Verfasser richtig bemerkt, nicht aus: der Lehrer verliert bald, da ihm die Versuche mißlingen, die Lust am Experimentieren vor den Schülern, beschränkt sich auf die allereinfachsten Experimente und gibt auch diese schließlich noch ganz auf. Und das ist sicher kein erstrebenswerter Zustand. Dem künftigen und auch dem bereits im Amte tätigen Lehrer zu zeigen, wie man mit den einfachen Mitteln, die der Etat einer Mittelschule zur Verfügung stellen kann, zahlreiche Experimente instruktiv und richtig auszuführen vermag, ist der Zweck des vorliegenden Buches. Man kann nur sagen, daß der Verfasser die Aufgabe, die er sich gestellt hat, geschickt gelöst hat. Zunächst werden die Arbeitsmethoden besprochen, und dann folgen im allgemeinen Teile Versuche, die die theoretischen Grundlagen der Chemie zu erläutern bestimmt sind. Im speziellen Teile finden sich zahlreiche Versuche, an deren Hand die wichtigsten Eigenschaften der Metalloide und Metalle sowie ihrer Verbindungen im Mittelschulunterricht klargelegt werden können. Den Schluß des Buches bildet der organische Teil, der eine gut getroffene Auswahl von Versuchen bringt. Das von der Verlagsbuchhandlung musterhaft ausgestattete, mit 111 Figuren versehene Buch ist durchaus modern gehalten. Möge es sich im Kreise der Lehrer und Studierenden recht weiter Verbreitung erfreuen, und möge es vornehmlich auch dazu beitragen, daß an allen Hochschulen sich Kollegen finden, die sich der dankbaren Aufgabe unterziehen, die künftigen Lehrer im Halten solcher Experimentalvorträge zu unterweisen. Der Erfolg solcher Übungen, wie sie z. B. in Leipzig, Heidelberg, Erlangen abgehalten werden, ist erfahrungsgemäß sehr erfreulich.

A. Gutbier in „Deutsche Chemikerzeitung“.

Carl Winter's Universitätsbuchhandlung, Heidelberg.

Vor kurzem erschien:

# Lehrbuch der Pharmazeutischen Chemie

von

**Dr. Max Scholtz,**

a. o. Professor der pharmazeutischen Chemie an der Universität Greifswald.

Erster Band:

## Anorganischer Teil.

Mit 56 Abbildungen und einer Spektraltafel.

Gr. 8°. Geh. 10 Mark 60 Pf., geb. 11 Mark 60 Pf.

Apothekerztg. Nr. 52. 1910.

Der Titel dieses — wie ich gleich hemerken will — sehr guten Werkes entspricht eigentlich nicht dem Inhalte, oder besser gesagt, der Inhalt entspricht nicht ganz dem Titel. Das Werk ist, wie der Verfasser im Vorwort selbst sagt, ein vollständiges Lehrbuch der Chemie mit Hervorhebung des pharmazeutisch Bedeutsamen<sup>4</sup>, und deshalb ist es eigentlich kein Lehrbuch der „pharmazeutischen Chemie“. Aber das ist für den Zweck des Werkes nebensächlich. Der Verfasser hat die Absicht gehabt, dem Pharmazeuten die Chemie so darzustellen, daß er für alle ihm in seiner praktischen Tätigkeit und während seines Studiums begegnenden chemischen Erscheinungen eine den modernen Anschauungen entsprechende Erklärung findet. Die Ausführung dieser Absicht ist dem Verfasser vorzüglich gelungen. In sehr klarer, leicht faßlicher Weise sind an der Hand von gut gewählten Beispielen die heute gültigen chemischen Theorien erklärt, und es wird dem Studierenden sehr leicht gemacht, sich in die modernen Anschauungen in der Chemie hineinzudenken. . . .

Süddeutsche Apothekerztg. Nr. 60. 26. Juli 1910.

Das vorliegende Lehrbuch ist ein vollständiges Lehrbuch der Chemie mit Hervorhebung des pharmazeutisch wichtigen Stoffs. Der Verf. ging mit vollem Recht davon aus, daß das Studium der pharmazeutischen Chemie nur im Zusammenhang mit der allgemeinen Chemie erfolgreich sei.

Abwechslend von anderen Lehrbüchern sind im Zusammenhang mit den genannten mehr physikalischen Gesetzen nur die allgemeinen chemischen Grundbegriffe und die allerwichtigsten Gesetze, wie Gasgesetze, vor dem speziellen Teil besprochen, während die übrigen theoretischen Fragen erst da zur Erläuterung kommen, wo sie zum ersten Male in der Anordnung und Reihenfolge der Elemente des speziellen Teils zur Anwendung gelangen. . . .

Wenn durch die Anwendung des Stoffs der theoretische Teil vielfach auseinandergerissen ist und an zusammenhängender Uebersicht verloren hat, so hat die Art der Behandlung des theoretischen Teils den nicht zu unterschätzenden Vorteil, daß theoretische Fragen immer da besprochen werden, wo ihre Nutzenanwendung durch praktische Beispiele im fortlaufenden Text zum ersten Male erläutert werden. Daß dies für den Anfänger zum besseren Verständnis von Werte sein wird, dürfte unbestritten sein.

QD  
151  
G5  
1905  
4:2  
asc.5-24

203. Lief.

(Band IV, Abt. 2, Bogen 5-24.)

Gmelin—Kraut's  
**Handbuch  
der anorganischen Chemie**

Siebente gänzlich umgearbeitete Auflage

Unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen

Herausgegeben von

Professor Dr. **C. Friedheim** †

und

Professor Dr. **Franz Peters**

Inhalt: **Blei und Verbindungen**; bearbeitet von Prof. Dr. Franz Peters, Berlin-Lichterfelde u. Dr. Fr. Schaar-Rosenberg †, Charlottenburg.  
—Die kristallographischen Angaben von Dr. H. Steinmetz, München.



~~~~~ Heidelberg 1922 ~~~~~  
Carl Winter's Universitätsbuchhandlung

Verlags-Nr 29.

GERMANY

Preis (Lief. 199-203) M. 200.— (Ausland: 18 nord. Kr., 1—|— L.,
40 Franz. Frs., 12 Fl., 60 Lire, 20 Schw. Frs., 6 Doll.)

der von der bestrahlten Oberfläche ausgehenden Strahlen, so ist sie am größten für Blei. J. A. McCLELLAND (*Phil. Mag.* [6] 9, 230; *C.-B.* 1905, I, 713). Die γ -Strahlung des Ra nimmt nach Durchdringung von Pb von 12 cm Plattendicke an nicht mehr exponentiell ab. Es treten deutliche Wendepunkte in der Kurve auf, wobei λ bis 0.25 sinkt. Y. TUOMIKOSKI (*Physikal. Z.* 10, (1909) 372). Die Ionisation durch sekundäre γ -Strahlen ist klein. R. D. KLEEMAN (*Proc. Roy. Soc.* [A] 82, 358; *C.-B.* 1909, II, 1196). Streuungskoeffizient beim Durchgange von γ -Strahlen durch Pb 0.397. M. ISHINO (*Phil. Mag.* [6] 33, (1917) 129). Ein Bleischirm löst die γ -Strahlen in drei Gruppen von verschiedener Stärke auf. B. KEETMAN (*Ann. Phys.* [4] 52, (1917) 709). Pb liefert keine wesentlich andern Absorptionskoeffizienten wie U, Hg, Au, Ba. Die Absorptionskurven für RaB stimmen teilweise mit denen für RaC überein. H. RICHARDSON (*Proc. Roy. Soc.* [A] 91, 396; *C.-B.* 1915, II, 259).

— Emission von δ -Elektronen beim Auftreffen von α -Strahlen: H. A. BUMSTEAD u. A. G. MCGOUGAN (*Am. J. sci.* [Sill.] [4] 34, 309; *Phil. Mag.* [6] 24, 462; *C.-B.* 1912, II, 1803). Vgl. a. N. CAMPBELL (*Phil. Mag.* [6] 24, 527; *C.-B.* 1912, II, 1804).

— Für reflektierte β -Teilchen aus UX ist der Absorptionskoeffizient des durchdringenden Teils an einem dicken Pb-Schirm 20.2 cm^{-1} , an einem dünnern größer. W. WILSON (*Proc. Roy. Soc.* [A] 87, 100; *C.-B.* 1912, II, 1180). Die Absorption ist exponentiell, wird aber bei mehr durchdringenden Strahlen ungefähr linear. Die Absorptions- und Reflexionskurven schneiden sich in einem Punkte, der ungefähr der Hälfte der größten Ionisation entspricht. Selektive Absorption ist nicht vorhanden. Die sekundäre Strahlung ist großenteils zurückgeschickte oder zerstreute primäre. W. B. HUFF (*Ion* 2, 360; *C.-B.* 1910, II, 1801).

— Die Röntgenstrahlung, die durch hohe Spannungen in einer Coolidge-Röhre erzeugt wird, dringt durch eine um dickere Bleischicht, je höher die Spannung ist (bei 196000 Volt durch 10 mm). Bei 105000 bis 144000 Volt wird die Strahlung nahezu exponentiell mit $\mu = 22$ absorbiert. Darüber nimmt μ mit wachsender Dicke der Bleischicht allmählich ab. E. RUTHERFORD (*Phil. Mag.* [6] 34, (1917) 153; *C.-B.* 1918, I, 4). Antikathode für Röntgenstrahlen: G. W. C. KAYE (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* 14, 236; *C.-B.* 1917, II, 1887). Das Durchdringungsvermögen der durch weiche Röntgenstrahlen erzeugten Sekundärstrahlen ist für Pb kleiner als für Ag, Ni, Sn, Zn und Cu. Die Anzahl der fortgeschleuderten Korpuskeln ist größer als bei Metallen mit niedrigerer D. bei gleicher Absorption der Primärstrahlen. C. D. COOKSEY (*Am. J. sci.* [Sill.] [4] 24, 285; *C.-B.* 1917, II, 1580). Pb beugt Röntgenstrahlen; die Photographie der Interferenzfiguren zeigt keine Ringe. K. E. F. SCHMIDT (*Physikal. Z.* 17, (1916) 554). Eigenlinien des von Röntgenstrahlen getroffenen Pb: J. LAUB (*Ann. Phys.* [4] 46, (1915) 785). Die durch Röntgenstrahlen erzeugten Sekundärstrahlen zeigen geringe Polarisation. J. HERWEG (*Ann. Phys.* [4] 29, (1909) 398). Spektrale Zerlegung des Röntgenlichtes an einem Bleirand: J. LAUB (*Physikal. Z.* 15, 732, 844; *C.-B.* 1914, II, 971, 1379); E. G. TAYLOR (*Physikal. Z.* 17, 316; *C.-B.* 1916, II, 543). Spektrum der durch X-Strahlen hervorgerufenen Sekundärstrahlung: DE BROGLIE (*Compt. rend.* 158, (1914) 1493; 162, (1916) 596; 163, (1916) 87); H. ROBINSON u. W. F. RAWLINSON, sowie E. RUTHERFORD und DIESE (*Phil. Mag.* [6] 28, 277, 281; *C.-B.* 1914, II, 1383, 1384); M. SIEGBAHN (*Compt. rend.* 162, (1916) 787); M. SIEGBAHN u. E. FRIMAN (*Physikal. Z.* 17, (1916) 17); M. SIEGBAHN u. E. JÖNSSON (*Physikal. Z.* 20, (1919) 251); W. STENSTRÖM (*Ann. Phys.* [4] 57, (1918) 347). Relativer Absorptionskoeffizient für X-Strahlen X. a. k. = 569. T. E. AURÉN (*Phil. Mag.* [6] 33, (1917) 471). Absorptionskoeffizienten von X-Strahlen durch 1 At. Pb (bezogen auf W.) bei $\lambda = 0.38, 0.36, 0.34, 0.30, 0.275, 0.26, 0.24, 0.22, 0.20$. T. E. AURÉN (*Phil. Mag.* [6] 33, 471; 37, 165; *C.-B.* 1917, II, 520; 1919, I, 795). Kritische Absorptionswellenlängen in $\lambda \times 10^8 \text{ cm}$: 0.9485, 0.8128, 0.7806 (etwa wie beim radioaktiven Pb). W. DUANE u. T. SHIMIZU (*Proc. Wash. S.* 198; *C.-B.* 1919, III, 913). Selektive Absorption für die von W, Au, Pt, Bi, Th und U ausgesandten sekundären X-Strahlen: J. CR. CHAPMAN (*Proc. Roy. Soc.* [A] 86, (1912) 439). — Erregung der Röntgenstrahlung von Pb durch Kanalstrahlen: M. WOLFFE (*Physikal. Z.* 18, (1917) 479; *C.-B.* 1918, I, 68).

m) *Thermische Eigenschaften.* a) *Verschiedenes.* — Die Strahlen verschiedener reflektierten Wärmefarben haben gleiche Polarisationswinkel (im Gegensatz zum Au, Ag, Cu und Spiegelferran). KNOBLAUCH (*Wied. Ann.* 10, (1880) 654). — *Innerer Temperaturgradient:* Im Innern entwickelt sich nicht dauernd Wärme (durch spontane Radioaktivität). Nur unmittelbar an der Oberfläche ist ein deutlicher Temp.-Sturz wahrzunehmen. SCH. B. SERVISS (*Am. J. sci.* [Sill.] [4] 24, (1907) 451; *C.-B.* 1908, I, 512).

β) *Ausdehnung durch die Wärme.* — Linearer Ausdehnungskoeffizient bei 0° bis 100° $0,2799$, MATTHIESSEN (*Proc. Roy. Soc.* 15, (1866) 220; *Pogg.* 130, (1864) 50; *Phil. Mag.* [4] 32, (1866) 472); $0,3005$, CALVERT u. JOHNSON (*Rep. Brit. Assoc.* 1858, 46); bei 16° bis 100° $0,2936$, GLATZEL (*Pogg.* 160, (1877) 497); bei 40° $0,2924$, bei 50° $0,2948$, FIZEAU (*Pogg.* 138,

(1869) 261); bei etwa 320° 0,295. VICENTINI u. OMODEI (*Atti di Torino* 23, (1887/88) 38). — Kubischer Ausdehnungskoeffizient für das fl. Metall bei 325° bis 357° 0,129. VICENTINI u. OMODEI. — Die Ausdehnungswärme λ ist, wenn α den linearen, β den kubischen Wärmeausdehnungskoeffizienten, δ die Dichte bedeuten, $\lambda = \frac{\delta s \alpha}{\beta} = 5.880$. H. BUFF (*Pogg.* 145, (1872) 629). — Das Prod. aus der linearen

Ausdehnung λ in die absol. Schmelztemp. T ist (wie bei Hg, Sn, Tl, Cd, Mg, Zn, Al, Ag, Au, Cu, Fe, Pt, Ir, Rh) etwa 0.02. LÉMERAY (*Compt. rend.* 131, (1900) 1291). Das Prod. aus abs. Schmelztemp. und Ausdehnungskoeffizienten ist 2036. P. FRENCIEN u. V. POULSEN (*Tidskr. Phys. Kem.* 1896, I, 45; *Chem. Ztg.* 20, *Rep.* 125; *J. B.* 1896, 67). Der Ausdehnungskoeffizient steht in Beziehung zum Schmp., TH. CARNELLEY (*Ber.* 12, (1879) 439); gehorcht der Thiesen'schen Formel. E. GRÜNEISEN (*Ann. Phys.* [4] 33, (1910) 33). Siehe dazu CH. H. LINDEMANN (*Physikal. Z.* 12, (1911) 1197; *C.-B.* 1912, I, 470).

γ) Leitvermögen für Wärme. — Abs. Wärmeleitfähigkeit bei 0° 0.0836, LORENZ (*Wied. Ann.* 13, (1881) 422, 582); bei 4° bis 45° 0.0825, P. MACCHIA (*Atti dei Linc.* [5] 16, (1907) I, 507 [II]); bei 7° 0.0719, H. F. WEBER (*Ber. Berl. Akad.* 1880, 457); bei 15° 0.081, BERGER (*Compt. rend.* 105, (1887) 224); 0.0793, KIRCHHOFF u. HANSEMANN (*Wied. Ann.* 13, (1881) 406); bei 18° 0.0827, JAEGER u. DISSELHORST (*Abh. Phys.-Techn. Reichsanst.* 3, (1900) 269); bei 100° 0.0764, LORENZ, 0.0815, JAEGER u. DISSELHORST; bei -183° 0.108. MACCHIA (II). Innere Wärmeleitfähigkeit bei 40° 0.0857. GLAGE (*Ann. Phys.* [4] 18, (1905) 904). Verhältnis der Wärmeleitfähigkeit bei 16° : $100^{\circ} = 1.016$. P. MACCHIA (*Atti dei Linc.* [5] 15, (1906) II, 620). Das Verhältnis der inneren Wärmeleitfähigkeit bei -35° bis $+12^{\circ}$ und bei $+16^{\circ}$ bis $+70^{\circ}$ beträgt 1.158, bei -35° bis 12° und bei 60° bis $+100^{\circ}$ 1.177. MACCHIA (II). Temp.-Leitfähigkeit bei 40° 0.244. GLAGE. k_e ist konstant. TH. PECZALSKI (*Compt. rend.* 160, (1915) 766). Temperaturkoeffizient a der Wärmeleitfähigkeit -0.0008610 . LORENZ. — Relative Wärmeleitfähigkeit (Ag = 100) bei 12° 8.5, WIEDEMANN u. FRANZ (*Pogg.* 89, (1853) 497); (Ag = 1000) 287. CALVERT u. JOHNSON (*Compt. rend.* 47, (1858) 1069). — Das Verhältnis der Leitfähigkeiten für Wärme und Elektrizität (λ/κ) nimmt mit fallender Temp. stark ab und ist der abs. Temp. (T) angenähert proportional. MACCHIA (II). Letzteres trifft nicht zu. Konstanz besteht innerhalb der thermodynamischen Skala. PECZALSKI. $\lambda/\kappa T$ wird bei $T = 373^{\circ}$ bis 20° auch nicht annähernd konstant, ebenso wenig wie λ konstant ist. W. MEISSNER (*Ann. Phys.* [4] 47, 1001; *C.-B.* 1915, II, 1128).

δ) Spezifische Wärme. — Wahre spez. Wärme bei 0° 0.0297, H. SCHIMPF (*Z. physik. Chem.* 71, (1910) 257); bei 15° 0.02993, 50° 0.03040, 100° 0.03108, 150° 0.03176, 200° 0.03243, 250° 0.03312, 300° 0.03380, A. NACCARI (*Gazz. chim. ital.* 18, (1888) 30); 50° 0.0306, 100° 0.0314, 200° 0.0332, 300° 0.0342. P. SCHÜBEL (*Z. anorg. Chem.* 87, (1914) 100). Zwischen 0° und 97.5° gilt (Pb, D. 11.341) $S_t = 0.03020 (1 + 0.000400t - 0.00000036t^2)$. E. H. u. E. GRIFFITHS (*Proc. Roy. Soc. [A]* 88, (1913) 549). Die spez. Wärme hängt von der thermischen Vorbehandlung ab. LE VERRIER (*Compt. rend.* 114, (1892) 907); E. COHEN (*Z. physik. Chem.* 89, (1915) 489). Mittlere spez. Wärme zwischen 100° u. 10° 0.030884, und 2° 0.030885, und 14° 0.030886, und 16° 0.030888, und 18° 0.030889, und 20° 0.030890, A. BARTOLI u. E. STRACCIATI (*Rend. Ist. Lomb.* 28, (1895) II; *Gazz. chim. ital.* 25, (1895) I, 389; *Z. physik. Chem.* 18, (1895) 575); 0° bis 230° 0.038 (Gesamtwärme $0.038 \times t$), 220° bis 250° fast Null (Gesamtwärme fast konstant), 250° bis 300° 0.0465 (Gesamtwärme $8.15 + 0.0465 \times t - 250$), LE VERRIER (*Compt. rend.* 114, (1892) 907); 0° bis 100° 0.03151, TOMLINSON (*Proc. Roy. Soc.* 37, (1884) 109); 18° bis 100° 0.0310, U. BEHN (*Wied. Ann.* 66, (1898) 237); 20° bis 100° 0.03046, H. E. SCHMITZ (*Proc. Roy. Soc.* 72, (1903) 177); 0.03171, L. SCHÜTZ (*Wied. Ann.* 46, (1892) 184); 17° bis 108° 0.03050, 13° bis 191° 0.03195, 16° bis 292° 0.03437, SPRING; 19° bis 48° 0.0315, REGNAULT (*Pogg.* 53, (1842) 88); 100° bis 115° (bezogen auf die spez. Wärme des W. von 15°) 0.030887 (das Pb enthielt 0.3% Tl und Spuren anderer Metalle), FORCH u. NORDMEYER (*Ann. Phys.* [4] 20, (1906) 423); (ohne Temp.-Angabe) 0.0320, BURTON u. MARSHALL (*Proc. Roy. Soc.* 50, (1892) 130); s. a. A. MAGNUS (*Ann. Phys.* [4] 31, (1910) 597) im Nachtrage; nach verschiedenen Beobachtern im Mittel, SCHÜBEL (95); (ohne Temp.-Angabe) für das feste Metall 0.0314, für das fl. 0.0402, PERSON (*Ann. Chim. Phys.* [3] 24, (1848) 136); ungepreßt 0.03033, gepreßt 0.03083, G. W. A. KAHLBAUM, K. ROTH u. PH. SIEDLER (*Z. anorg. Chem.* 29, (1902) 248); bei

gewöhnlicher Temp. von reinem Pb 0.047063 (Mittel aus 0.047634, 0.04805, 0.045505), also für den Schmp. etwa 0.03240; von Werkblei (mit 0.3 % Sb) 0.031708. F. GLASER (*Metall.* 1, (1904) 121). Beim Schmelzen nimmt die spez. Wärme etwas ab; nach dem Schmelzen ist sie bei allen Temp. 0.0340. I. IITAKA (*Sc. Rep. Tôhoku* 8, 99; *J. Soc. Chem. Ind.* 38, (1919) A., 866). Für das fl. Metall bei 310° 0.03556, bei 360° 0.04096, W. SPRING (*Bull. Acad. Belg.* [3] 11, 355; *Bull. soc. chim.* [2] 46, 255; *J. B.* 1886, 193). Bei tiefen Temp.: zwischen -79° bis 20° 0.0294, SCHÜTZ; -78° bis 11° 0.03065, REGNAULT; -186° bis 18° 0.0296, BEHN; -192° bis 20° 0.0293, SCHMITZ; -190° bis +14° 0.0305, C. FORCH u. P. NORDMEYER (*Ann. Phys.* [4] 20, (1906) 423); bei -188° bis +20° 0.0300, TH. W. RICHARDS u. F. G. JACKSON (*Z. physik. Chem.* 70, (1910), II. Arrhenius Festbd., 414); bei etwa 50° abs. 0.0240, J. DEWAR (*Proc. Roy. Soc.* [A] 89, (1913) 158); 76.8° bis -3° 0.0303. W. NERNST, F. KOREF u. F. A. LINDEMANN (*Ber. Berl. Akad.* 1910, 247). Es gilt die Formel $w = \frac{0.1626}{38}$

+ 0.00070. W. NERNST (*Ber. Berl. Akad.* 1911, 306; *C.-B.* 1911, I, 1183). Sie liefert zu hohe, die von EINSTEIN zu niedrige Werte; am besten nach DEBYE zu ber. E. H. u. E. GRIFFITHS (*Proc. Roy. Soc.* [A] 90, (1914) 557 [II]). Allgemeine Formel: W. NERNST u. F. A. LINDEMANN (*Ber. Berl. Akad.* 1911, 494; *C.-B.* 1911, I, 1733). [S. a. W. NERNST (*Ann. Phys.* [4] 36, (1911) 395).] — Beziehung zum Wärme-Ausdehnungskoeffizienten: CH. H. LINDEMANN (*Physikal. Z.* 12, (1911) 1197; *C.-B.* 1912, I, 470). Zwischen der Dichte (ρ), dem Elastizitätsmodul (E), der spez. Wärme (c) und dem linearen Ausdehnungskoeffizienten (β) besteht die Beziehung $99.04 \sqrt{\frac{E}{\beta}} = 57.698 \sqrt{\frac{c}{\beta}} - 637$. J. KLEIBER (*Ann. Phys.* [4] 46, (1915) 1054).

ϵ) *Atomwärme.* — Wahre Atomwärme bei 0° 6.01, SCHIMPF; bei -188° bis +20° 6.21, RICHARDS u. JACKSON; bei -183° bis -75° 6.08, H. BARSCHALL (*Z. Elektrochem.* 17, (1911) 341); bei einer mittleren Temp. von -85° 6.06, von +60° 6.31, SCHMITZ; bei 100° bis 18° 6.4, 18° bis -79° 6.2, -79° bis -186° 6.0, BEHN; bei etwa 50° abs. 4.96. DEWAR. Nach GRIFFITHS (II) bei den abs. Temp. T°:

| | | | | | | | | | |
|----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| T° | 23 | 37 | 50 | 80 | 100 | 140 | 200 | 300 | 380 |
| | 2.96 | 4.50 | 5.14 | 5.72 | 5.87 | 5.97 | 6.10 | 6.32 | 6.49 |

Zwischen 0° und -212° sinkt die Atomwärme von 6.27 auf 5.61. Es gilt die Formel $6.31 + 0.2 \frac{t}{100} - 0.55 \frac{t^2}{10^5}$. Bei Temp. über 0° fällt der letzte Ausdruck fort. W. NERNST (*Ber. Berl. Akad.* 1910, 262).

ζ) *Schweisbarkeit.* — Verminderung durch Ggw. von W. wie bei anderen Metallen. W. SPRING (*Bull. Acad. Belg.* [3] 16, 43; *Z. physik. Chem.* 2, (1888) 68).

η) *Schmelzen.* — Ueber Vol.-Änderung beim Schmelzen vgl. unter b) [S. 61]. — Erstarrungspunkt (von drei reinen Handelsproben, im Mittel) 327.43° (gemessen mit Pt-Widerstandsthermometer), von Muldenblei 1.5°, von Bleirohr 2° niedriger, C. W. WÄIDNER u. G. K. BURGESS (*Bull. Bur. Stand.* 6, (1909) 163); (Cu-Konstantan-Thermolement) 327.3°. L. H. ADAMS u. J. JOHNSTON (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 33, (1912) 534). Schmp. 327.60°, HEYCOCK u. NEVILLE (*J. Chem. Soc.* 65, (1894) 65); 327.69° (Pt-Widerstandsthermometer), CALLENDAR u. GRIFFITHS (*Chem. N.* 63, (1891) 1; *Z. physik. Chem.* 7, (1891) 332); 327.7°, CALLENDAR (*Phil. Mag.* [5] 48, 519; *J. B.* 1899, 121); 328.9° (Gasthermometer), HOLLBORN u. DAY (*Ann. Phys.* [4] 2, (1900) 505); 325°, VICENTINI u. OMODEI (*Atti di Torino* 23, (1887/88) 38); 325°, SLEDENTOPF (*Ueber Kapillaritätserschein. geschm. Metalle, Dissert., Göttingen* 1897); 322° (Thermolement), FAY u. GILLSON (*Am. Chem. J.* 27, (1902) 81). — Aeltere Angaben: 262°, BIOT; 282°, NEWTON; 312°, MORVEAU; 322°, DALTON, CRIGHTON; 325° (später 326°), RUDBERG; 326°, v. RIMSDYK (*Chem. N.* 20, 32; *J. B.* 1869, 993); 326.2° (Luftthermometer), PERSON; 332°, PERSON; 334°, KUPFER; 334° (Hg-Thermometer), PERSON. — Schm. in el. Sicherungen: R. EDLER u. R. SCHUSTER (*Mitt. Techn. Gew.-Mus.* [2] 19, (1910) 143). — Kristallisationsgeschwindigkeit in der Nähe des Schmp. 140 mm/Min. J. CZOCHRALSKI (*Z. physik. Chem.* 92, (1917) 219). Geringe Unterkühlung, selbst beim Rühren. WÄIDNER u. BURGESS. — Erniedrigung des Schmp.

(Atomerniedrigungen für 1 At. Zusatz in 100 At. Lösungsmittel) durch Na 1.2, Mg 4.6, Cu 6.3, Zn 5.1, As 5.9, Ag 6.0, Pd 6.5, Cd 4.1, Sn 1.7, Sb 3.9, Au 6.4, Pt 6.4, Hg 3.4, Bi 3.0. C. T. HEYCOCK u. F. H. NEVILLE (*J. Chem. Soc.* 62, (1892) 1888; *Z. physik. Chem.* 11, (1893) 135). Sie ist proportional der zugesetzten Metallmenge und umgekehrt proportional dem Atom-(Mol.-)Gew. der zugesetzten Metalle. HEYCOCK u. NEVILLE (*J. Chem. Soc.* 59, (1889) 154; *Z. physik. Chem.* 3, (1889) 615). [Ueber Schmp.-Erniedrigungen im allgemeinen s. RAOUlt (*Compt. rend.* 95, 1030; *J. B.* 1882, 71); über die durch fremde Metalle auch unter den betreffenden Kapiteln.] Erstarrungspunkt des Handelsbleis (mit 1.27% Sn) 326°. E. WÜST (*Metall.* 6, (1909) 769). Beziehungen von Schmp., Sdp. und Bildungswärme: CARNELLEY (*Phil. Mag.* [5] 18, 1; *J. B.* 1884, 39). Periodizität des Schmp. und Sdp.: WERTHEIMER (*Chem. N.* 80, 265; *J. B.* 1899, 8). Oberflächenspannung beim Schmp. 51.94 mg/mm, ihr Temp.-Koeffizient 0.000287; daraus ber. Temp.-Koeffizient der mol. Oberflächenenergie 0.77. Spez. Kohäsion beim Schmp. 9.778, ihr Temp.-Koeffizient 0.000166. G. TAMMANN (*Z. physik. Chem.* 3, (1889) 442). Die Oberflächenspannung von geschm. Pb zu geschm. PbCl₂ nimmt durch KCl stark zu, diese Steigerung mit der Temp. stark ab. [S. a. Schmelzfluß-Elektrolyse.] R. LORENZ u. A. LIEBMANN (*Z. physik. Chem.* 83, (1913) 459). Geschm. Pb ist etwa dreimal so viskos wie W. Beim Abkühlen kündigt sich die Nähe des Erstarrungspunktes nicht durch erhöhte Veränderung der Viskosität an. Diese erfolgt erst im Augenblick des Festwerdens plötzlich. CH. E. FAWSITT (*Proc. Chem. Soc.* 24, (1908) 146; *J. Chem. Soc.* 93, (1908) 1299). S. a. ARPI (*Intern. Z. Metall.* 5, (1914) 142); M. PLÜSS (*Z. anorg. Chem.* 93, (1915) 1). — Druck beeinflusst den Schmp. nach J. JOHNSTON u. L. H. ADAMS (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 31, (1911) 501), in Übereinstimmung mit der Formel von Clausius-Clapeyron, folgendermaßen:

| Atm. | 150 | 250 | 350 | 500 | 1000 | 1490 | 2000 |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Schmp. | 326.53 | 327.46 | 328.12 | 329.26 | 333.38 | 337.35 | 341.38 |

— Schmelzwärme 5.86 Kal., RUDBERG (*Pogg.* 19, (1830) 133); 5.37, PERSON (*Ann. Chim. Phys.* [3] 24, (1848) 136, 156), MAZOTTO (*Mem. Ist. Lombardo* 16, (1891) 1); 4.78 Kal., GLASER; 5.320 Kal., SPRING (*Bull. Acad. Belg.* [3] 11, 355; *J. B.* 1886, 193); 5.53 Kal. IITAKA.

9) Sieden und Verdampfen. — Sdp. 1555°, O. RUFF u. B. BERGDAHL (*Z. anorg. Chem.* 106, (1919) 76); 1525° (best. mit dem WANNER'schen optischen Pyrometer), H. C. GREENWOOD (*Proc. Roy. Soc.* 82, (1909) 396; *Z. Elektrochem.* 18, (1912) 319); 1630° ± 20°, H. v. WARTENBERG (*Z. Elektrochem.* 19, (1913) 483); in der Leere des grünen Kathodenlichts bei mittlerer Steighöhe 1140° bis 1142°, bei einer Vergrößerung der Steighöhe um 45 mm 1172° bis 1173°. Die Dest. des Pb in der Leere des Kathodenlichtes vollzieht sich bei Ggw. eines kleinen Kohlen-splittterchens sehr glatt; bei 800° ist ein ziemlich dichter Beschlag entstanden, bei 1160° bis 1180° Außentemp. dest. das Metall lebhaft über. F. KRAFFT, R. KÜCH u. E. HAAGN (*Ber.* 36, (1903) 1690). Sdp. bei 105 mm 1315°; 266 mm 1410°; 6.3 Atm. 1870°; 12.7 Atm. 2100°. GREENWOOD (*Proc. Roy. Soc.* [A] 83, (1910) 483). — Verdampft bei 1450° bis 1600°, CARNELLEY u. WILLIAMS (*Ber.* 12, (1879) 1360); in der Luftleere bereits merklich bei lebhafter Rotglut, siedet jedoch erst bei starker Weißglut, SCHULLER (*Wied. Ann.* 18, (1883) 319), KAILBAUM, ROTH u. SIEDLER (*Z. anorg. Chem.* 29, (1902) 278); verdampft in der Leere des Kathodenlichts bereits bei 335°, F. KRAFFT u. L. BERGFELD (*Ber.* 38, (1905) 254); tiefste Verdampfungstemp. 360°. DEMARÇAY bei KRAFFT u. BERGFELD. — Spannung des Bleidampfes (ber. aus der des Hg) nach J. W. RICHARDS (*Electrochem. Ind.* 6, (1908) 115):

| | | | | | | | | | | | | | |
|-------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| t° | 625 | 658 | 691 | 724 | 757 | 790 | 822 | 555 | 888 | 921 | 954 | 987 | |
| mm Hg | 0.0002 | 0.0005 | 0.0013 | 0.0029 | 0.0063 | 0.013 | 0.026 | 0.050 | 0.093 | 0.165 | 0.285 | 0.478 | |
| t° | 1020 | 1053 | 1086 | 1119 | 1151 | 1184 | 1217 | 1250 | 1283 | 1316 | 1349 | 1382 | 1415 |
| mm Hg | 0.779 | 1.24 | 1.93 | 2.93 | 4.38 | 6.41 | 9.23 | 14.84 | 19.90 | 26.35 | 34.70 | 45.35 | 58.82 |
| t° | 1448 | 1480 | 1513 | 1546 | 1579 | 1612 | 1645 | 1678 | 1711 | 1744 | 1777 | 1800 | |
| mm Hg | 75.75 | 96.73 | 123 | 155 | 195 | 242 | 300 | 369 | 451 | 548 | 663 | 760 | |

| | | | | | | | | | | | |
|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|------|
| t° | 1951 | 2116 | 2280 | 2445 | 2609 | 2774 | 2938 | 3103 | 3267 | 3436 | 3525 |
| Atm. | 2.1 | 4.25 | 8 | 13.8 | 22.3 | 34.0 | 50 | 72 | 102 | 137.5 | 162 |

Dampfdruck nach J. JOHNSTON (*J. Ind. Eng. Chem.* 9, (1917) 873):

| | | | | | | | | |
|-------|------------------|------------------|------------------|-----|------|------|------|------|
| t° | 620 | 710 | 820 | 960 | 1130 | 1290 | 1360 | 1640 |
| mm Hg | 10 ⁻³ | 10 ⁻² | 10 ⁻¹ | 1 | 10 | 50 | 100 | 750; |

bei 808° 1.05×10^{-4} Atm., 996° 2.30×10^{-3} , 1178° 2.20×10^{-2} ; daraus innere Verdampfungswärme im Mittel 44 000 cal., abnehmend mit steigender Temp. VON WARTENBERG. Mol. Verdampfungswärme 45 500 cal. H. C. GREENWOOD (*Z. physik. Chem.* 76, (1911) 484). Berechnung des Korrektionsfaktors in der Ramsay-Young'schen Formel: W. HERZ (*Z. Elektrochem.* 25, (1919) 45). Der Dampfdruck des fl. Pb ergibt sich nach $\log p = -3140\alpha/T + 7.85 + \log \alpha$, worin $\alpha = 3.30$ ist. J. H. HILDEBRAND (*J. Am. Chem. Soc.* 40, (1918) 45). Geschm. Pb gibt bei 500° bis 520° keinen Dampf ab. L. LEWIN (*Z. Hyg.* 73, (1913) 154). Kritische Temp. (die für Hg = 1000 gesetzt): 2000° (ber.). GULBERG (*Z. physik. Chem.* 1, (1885) 234). Pb-Verflüchtigung beim Rösten Pb-haltiger Zinkblende: K. SANDER (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 61, (1902) 561). — Pb ist im Dampf bei 1870° einatomig. H. V. WARTENBERG (*Z. anorg. Chem.* 56, (1908) 370).

n) *Magnetische Eigenschaften.* — S. a. Elektromagnetismus unter o, 3. — Diamagnetisch. Das durch Schmelzen kristallinisch gewordene Pb besitzt eine etwa zehnmal größere magnetische Empfänglichkeit [s. a. K. HONDA (*Ann. Phys.* [4] 32, (1910) 1027)] als das durch Hämmern oder Ziehen deformierte. Ist die spez. magnetische Empfänglichkeit des W. 0.79×10^{-6} , so ist die des kristallinischen Pb 2.4×10^{-6} , des deformierten 0.2×10^{-6} . LOUITSCHINSKY (*Compt. rend.* 148, 1759; *C.-B.* 1909, II, 503). Die magnetische Empfänglichkeit ist veränderlich. Sie nimmt von -170° bis $+327^\circ$ numerisch ab, ändert sich bei 327° bis 600° nicht. M. OWEN (*Ann. Phys.* [4] 37, (1912) 657). Die „reduzierte“ Suszeptibilität als Stütze der Elektronentheorie des Magnetismus: G. BORELIUS (*Ann. Phys.* [4] 58, 489; *C.-B.* 1919, III, 113).

o) *Elektrische Eigenschaften.* 1. *Leitfähigkeit.* — Spezifische Leitfähigkeit $k/10.4$ in reziproken Ohm bei 0° (Hg von 0° = 1.063×10^4) 5.18, J. BERGMANN (*Wied. Ann.* 42, (1891) 90); 5.14, E. LORENZ (*Wied. Ann.* 13, (1881) 422, 582); 5.111, H. F. WEBER (*Ber. Berl. Akad.* 1880, 476); 5.04, BENOIST (*Compt. rend.* 76, (1873) 342); 5.02, MATTHIESSEN u. VON BOSE (*Pogg.* 115, (1862) 393); 4.688, A. OBERBECK u. J. BERGMANN (*Wied. Ann.* 31, (1887) 810); bei 0° bis 30° 5.06, BERGET (*Compt. rend.* 110, (1890) 76); bei 7° 5.35, WEBER; bei 15° 4.569. KIRCHHOFF u. HANSEMANN (*Wied. Ann.* 13, (1881) 406). Draht (Stab) bei 18° 4.80 (4.84), bei 100° 3.61 (3.64). JAEGER u. DIESELHORST (*Abh. Phys.-Techn. Reichsanst.* 3, (1900) 269). Bei 100° 3.60. LORENZ. Fest beim Schmp. 1.98, fl. beim Schmp. 1.04 [ebenso C. BENEDICKS (*Ark. Mat. Fys.* 6, (1910) Nr. 24; *Rev. Mét.* 8, (1911) *Extr.*, 20)], bei 358° 1.00, bei 860° 0.81. DE LA RIVE (*Compt. rend.* 57, (1863) 698). Beim Schmp. 1.057, Temp.-Koeffizient 0.488×10^3 für 327° bis 1000°. P. MÜLLER (*Metall.* 7, 730; *C.-B.* 1911, I, 614). El. Widerstand gerade vor dem Schm. 38.7 Mikrohm, gerade nachher 95.0. E. F. NORTHRUP (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 25, (1914) 388). Er verdoppelt sich beim Schmp. nahezu und wächst dann linear mit der Temp. E. F. NORTHRUP (*J. Franklin Inst.* 179, (1915) 621). Vgl. a. E. F. NORTHRUP u. V. A. SUYDAM (*J. Franklin Inst.* 175, (1913) 153). Bei 318° 1.06, geschm. 0.7205. VICENTINI u. OMODEI. Kalt gepreßt [aus den auf das Pt-Widerstandsthermometer bezogenen Angaben umgerechnet nach H. DICKSON (*Phil. Mag.* [5] 45, (1898) 525)] bei -183° 16.6, bei -78° 7.11, bei 0° 4.91, bei 90.4° 3.57, bei 196.1° 2.71. [Vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN (*Physik.-Chem. Tabellen*, 3. Aufl., Berlin 1905, 220), welchem Werke obige Angaben zum großen Teil entnommen sind.] — Aeltere Angaben: Bei 17.3° (das Leitvermögen des Ag bei 0° = 100 gesetzt) 7.77, A. MATTHIESSEN (*Pogg.* 103, (1858) 428); bei 0° 7.76, BENOIST (*Compt. rend.* 76, (1873) 342); bei 0° 8.277, 12° bis 13° 8.245, 100° (verglichen mit der Leitfähigkeit des Ag bei 0°) 5.761, 100° (verglichen mit der

Leitfähigkeit des Ag bei 100° 8.078. E. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* [3] 17, (1846) 242). In abs. Maß (Hg = 1) 4688. A. OBERBECK u. J. BERGMANN (*Wied. Ann.* 31, (1887) 792). — Elektrischer Leitwiderstand in internationalen Ohm für 1 cem 195 (10' ω) (ber. aus der Leitfähigkeit). MAHLKE u. HOLBORN bei LANDOLT u. BÖRNSTEIN (*a. a. O.*, 753). Widerstand (der des Cu bei 0° = 100 gesetzt) bei 0° 1076.80, 100° 1482.50, 200° 1888.20. ARNDTSEN (*Pogg.* 104, (1858) 1). [Vgl. CLAUDIUS (*Pogg.* 104, (1858) 650).] Widerstand r_0 (Hg = 1) 0.2075, $r_t = 1 + 0.003954 t + 0.000001430 t^2$. BENOIST. Spezifischer Widerstand bei 300° 49932, 275° 46897, 250° 43814, 225° 40953, 200° 38047, 175° 35322, 150° 32617, 125° 30151, 100° 27844, 75° 25686, 50° 23663, 25° 22047, 0° 19803, — 25° 17958, — 50° 16190, — 75° 14372, — 100° 12610, — 125° 10975, — 150° 9253, — 175° 7624, — 189° 6648. G. NICCOLAI (*Atti dei Linc.* [5] 16, (1907) I, 757, 909; *Physikal. Z.* 9, (1908) 367). — Pb zeigt in fl. He Ueberleitfähigkeit. F. B. SILSBEE (*J. Wash. Acad.* 6, (1916) 597). Widerstand bei tiefen Temp.: H. SCHMANK (*Ann. Phys.* [4] 45, (1914) 706). Berechnung der el. Widerstandsänderung mit der Temp. E. GRÜNEISEN (*Physikal. Z.* 19, (1918) 382). — Verhältnis des Widerstandes R bei t^0 zu dem bei 0° (R_0) und bei —192° (R_{-192}) sowie mittlerer Temp.-Koeffizient des Widerstandes (100 α), sämtlich umgerechnet auf 200°, nach L. HOLBORN (*Ann. Phys.* [4] 59, (1919) 158, 164):

| | | | | | | |
|---|--------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| { | t^0 | — 192 | — 78 | + 100 | + 200 | + 300 |
| { | R/R_0 | 0.2634 | 0.6911 | 1.4221 | 1.8769 | 2.3786 |
| { | t^0 | — 78 | 0 | 100 | 200 | 300 |
| { | R/R_{-192} | 2.624 | 3.796 | 5.399 | 7.126 | 9.03 |
| { | t^0 | — 135 | — 39 | + 50 | + 150 | + 250 |
| { | 100 α | 0.3749 | 0.3963 | 0.4222 | 0.4545 | 0.5022 |

Temp.-Koeffizienten. kubische: $a = 0.004039$, $b = 0.078117$, $c = 0.083214$, VICENTINI u. OMODEI (*Atti di Torino* 1889, 25; *Wied. Ann. Beibl.* 14, (1890) 177); lineare ($\alpha \times 10^5$) für 0° bis 100°: 411, J. DEWAR u. J. A. FLEMING (*Phil. Mag.* [5] 36, (1893) 271), 406, NICCOLAI, 422, F. HENNING (*Z. Instrum.* 1914, 116), 421, P. W. BRIDGMAN (*Proc. Nat. Acad. Sci.* 3, 1907) 10), 422, HOLBORN (146); für 18° bis 100° 0.0043, JAEGER u. DIESSELHORST; für das fl. Metall 0.00052. VICENTINI u. OMODEI. — Der Widerstand ändert sich angenähert proportional dem Drucke; Koeffizient $\frac{dR}{R} \times 10^4$ auf 1 Atm. — 143. W. C. WILLIAMS (*Phil. Mag.* [6] 13, (1907) 635). Widerstandsänderung bei 25.06° (Draht vom Durchmesser 1.08 mm):

| Druck in Atm. | Widerstand in Ohm | $\delta \times 10^{17}$ |
|---------------|-------------------|-------------------------|
| 1 | 0.39668 | 194 |
| 100 | 591 | 199 |
| 200 | 512 | 200 |
| 400 | 353 | 166 |
| 590 | 228 | 105 |
| 790 | 145 | 89 |
| 990 | 074 | 90 |
| 900 | 106 | 86 |
| 700 | 174 | 137 |
| 500 | 283 | 190 |
| 305 | 430 | 198 |
| 1 | 669 | |

S. LUSSANA (*N. Cimento* [4] 10, (1899) 771). [Vgl. LISSELL (*Dissert., Upsala* 1902).] Durch 1 Atm. vermindert sich der Widerstand von Bleidraht bei 3.8° um 12×10^{-6} des ursprünglichen Wertes. CHWOLSON (*Bull. Acad. Pétersb.* 11, (1880) 353; *Wied. Ann. Beibl.* 5, (1881) 449). Für nicht zu starke Drucke (p) gilt bei tiefen Temp. für den spez. Widerstand (w) $\Delta w/w = \gamma p$. γ bei 90° abs. = -2.25×10^{-5} , bei 20.3° = -1.7×10^{-5} , während LISSELL bei 273° = -1.44×10^{-5} fand. H. K. ONNES u. B. BECKMAN (*Verslag Akad. Wetensch.* 21, (1913) 888; *Chem. Abstr.* 8, (1914) 1049). Widerstandsänderung und Hall-Effekt bei 290°, 20.3°

und 14.5° abs.: H. K. ONNES u. B. BECKMANN (*Verlag Akad. Wetensch.* 21, (1913) 263). Der spez. el. Widerstand, die Abnahme durch Druck (bis 12000 kg/qcm) und sein Temp.-Koeffizient weichen unwesentlich von den Eigenschaften des Ra-Pb ab. P. W. BRIDGMAN (*Proc. Wash.* 5, (1919) 351; *C.-B.* 1920, I, 359). — Bei der Dehnung auf die doppelte Länge nimmt der spez. Widerstand eines Drahtes um 2.613 zu. H. TOMLINSON (*Proc. Roy. Soc.* 26, (1877) 401; *Wied. Ann. Beibl.* 2, (1878) 44). — Durch schwaches Ausglühen wächst der Widerstand um 0.5%. CHWOLSON (*Bull. Acad. Pétersb.* 10, 379; *Wied. Ann. Beibl.* 1, (1877) 363). — Durch transversale Magnetisierung wächst der Widerstand ziemlich wenig, mehr als bei Pt und Ta. weniger als bei Bi, Cd, Zn, Ag, Au, Sn, Pd. GRUNMACH u. F. WEIDERT (*Ber. d. physik. Ges.* 4, 359; *C.-B.* 1907, I, 605).

2. *Thermoelektrische Eigenschaften.* — Thermo-EMK. in Millivolt gegen Pt bei +100° +0.41 (Stab von 1 bis 2 cm Durchmesser gegossen; die andere Lötstelle auf 0°; ber. aus den gegebenen Daten unter Annahme einer quadratischen Beziehung zwischen Thermokraft und Temp.), W. JAEGER u. H. DIESELHORST (*Abh. Phys.-Techn. Reichsanst.* 3, (1900) 269); +0.44 [die in Pt-Graden angegebene Temp. ist nach DICKSON (*Phil. Mag.* [5] 45, (1893) 527) in Grade des Luftthermometers umgerechnet], DEWAR u. FLEMING (*Phil. Mag.* [5] 40, (1895) 118); gegen Hg +0.41. K. NOLL (*Wied. Ann.* 53, (1894) 874). Bei +200° gegen Hg 1.03, NOLL; bei -190° gegen Pt +0.21, bei -100° 0.12. DEWAR u. FLEMING. Gegen Cu bei +18° +2.9, JAEGER u. DIESELHORST (*a. a. O.*, 424); bei +49.2° +3.09, E. WAGNER (*Ann. Phys.* [4] 27, (1908) 992); bei +70.5° +3.23, WAGNER; bei +100° +3.4. JAEGER u. DIESELHORST. Gegen Konstantan ist nach P. CERMAK (*Ann. Phys.* [4] 26, (1908) 523):

| Temp.-
Unterschied | Volt $\times 10^{-5}$ | Temp.-
Unterschied | Volt $\times 10^{-5}$ |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 17.4 | 4 | 260 | 93.6 |
| 25 | 7 | 277 | 100.2 |
| 64 | 18.3 | 292 | 106.7 |
| 100 | 30 | 311 | 114.6 |
| 125 | 40 | 325 | 118.3 |
| 215 | 71.7 | 365 | 141 |
| 254 | 90.2 | 383 | 147.2 |
| | | 445 | 173.3 |

Beim Schmp. tritt eine sprunghafte Aenderung der EMK. nicht auf. P. CERMAK u. H. SCHMIDT (*Ann. Phys.* [4] 36, (1911) 575). Aber der Temp.-Koeffizient ändert sich, wohl weil zwischen festem und geschm. Pb eine zusätzliche Thermokraft entsteht. K. SIEBEL (*Das thermoel. Verhalten einiger Metalle usw., Dissert., Kiel; Ann. Phys.* [4] 45, (1914) 839; *C.-B.* 1915, I, 115). Er wird (wie bei andern Metallen) bei tiefen Temp. immer kleiner und nähert sich gegen den abs. Nullpunkt hin der Null. G. WIETZEL (*Ann. Phys.* [4] 43, (1914) 605). Die EMK. zwischen erhitzter und k. Stelle ist Null. N. A. GEZECHUS (*J. russ. phys. Ges.* [I] 39, (1907) 1; *Sc. Abstr.* [A] 11, (1908) 245). — Blei steht in der thermoelektrischen Spannungsreihe zwischen Mg und Zinn. MATTHIESSEN (*Pogg.* 103, (1858) 412). — Aenderung der Thermokraft durch mech. Bearbeitung: G. BORELIUS (*Ann. Phys.* [4] 60, (1919) 381; *C.-B.* 1920, I, 143). Einfluß des Druckes: unter hydrostatischem Druck bei +58° +5.6 Volt $\times 10^{-12}$, ohne Druck gegen Cu bei 60° +3.2 Mikrovolt. Die Richtung der vom Druck erzeugten Thermokraft bedeutet bei den meisten Metallen [s. die Tabelle a. a. O., 1000] eine Verschiebung des gedrückten Metalles in der thermoelektrischen Spannungsreihe nach Sb zu. WAGNER.

3. *Elektromagnetisches.* — Rotationskoeffizient des Hall-Effekts +0.00009. VON ETTINGSHAUSEN u. NERNST (*Ber. Wien. Akad.* 94, (1886) 560). Beziehung des Hall-Effekts zur thermoelektrischen Stellung der Metalle: P. DRUDE (*Ann. Phys.* [4] 3, (1900) 392). —

Peltier-Effekt, in cal. auf 1 Coulomb $\times 10^{-3}$ gegen Konstantan: bei 20° 2.07, 110° 2.83, 235° 3.83, 305° 4.46, 360° 4.92, 440° 5.60. P. CERMAK (*a. a. O.*, 529). Peltier-Effekt in relativem Maße (gemessen mit metallenen Luftthermometer nach Art der Abkühlungsmethode) 22.20. E. EDLUND (*Pogg.* 143, (1871) 404, 534). [Siehe WINKELMANN (*Handb. Physik*, 2. Aufl., 1908, V, 73).] Peltier-Wärme 2.43 Kal. H. JAHN (*Z. physik. Chem.* 18, (1895) 422) bei WINKELMANN. [S. a. K. BARDEKER (*Die elektrischen Erscheinungen in metallischen Leitern, Braunschweig* 1911, 73).] — Corbino-Effekt [über dessen Natur s. O. M. CORBINO (*Physikal. Z.* 12, 561; *C.-B.* 1911, II, 827)]: E. P. ADAMS u. A. K. CHAPMAN (*Phil. Mag.* [6] 28, (1914) 692). — Der Thomson-Effekt ist merklich Null, BERG (*Ann. Phys.* [4] 32, (1910) 447); nicht völlig. BATTELLI (*Phys. Rev.* 2, (1888) 722). Er ändert sich stetig mit der Temp., aber nicht linear. P. CERMAK (*Ann. Phys.* [4] 33, (1910) 1195). — [Vgl. a. ds. Handb. V, 1, 785].

4. *Lichtbogen-, Funken- und Glühentladung.* — Ueber Abhängigkeit der Spannungen bei Induktor- und statischen Entladungen von der Funkenlänge s. ds. Handb. IV, 1, 786. — Die Geschwindigkeit der durch die Oszillation eines Selbstinduktionsfunken erzeugten leuchtenden Dämpfe ist nicht merklich abhängig von Aenderungen der Kapazität, wächst mit der Funkenstrecke und nimmt ab mit größer werdender Selbstinduktion des Entladungsstromkreises. G. A. HEMSALECH (*Compt. rend.* 154, (1912) 767). In fl. Ar zeigt Pb bei Funkenentladung in 30 Minuten Spuren eines granweißen Pulvers, durch Lichtbogen 160 mg bläulichschwarze Substanz. F. FISCHER u. H. ILIOVICI (*Ber.* 41, (1908) 4449; *C.-B.* 1909, I, 342). — Einfluß einer Pb-Kathode auf die Länge des Crookes'schen dunklen Raums: F. W. ASTON (*Proc. Roy. Soc. [A]* 87, (1912) 437). Gasabsorption von Pb-Elektroden in Geißleröhren: B. HODGSON (*Physikal. Z.* 13, 595; *C.-B.* 1912, II, 895). Bei der Geißlerentladung in Luft und H tritt Polarisation ein, die erheblich über 2 Volt liegt, wesentlich von der Vorbehandlung der kathodischen Sonde abhängig und an Stellen der stärksten Ionisation am kleinsten ist. E. RUMPF (*Ann. Phys.* [4] 59, (1919) 1). Die *lichtelektrische Wirkung* des durch eine dünne Ag-Schicht filtrierten Lichtes einer Hg-Lampe wird durch Pb mehr geschwächt als durch Al und Zn, weniger als durch Messing, Sn, Ni, Fe, Cu, Pt, An und besonders Silber. G. REBOUL (*Compt. rend.* 158, 477; *C.-B.* 1914, I, 1143).

5. *Elektrokapillarität.* — Das geschm. System Pb/PbCl₂ zeigt kein kapillares Phänomen, wohl aber Pb/KCl (KJ, KCl; NaJ, NaCl) und zwar wie ein wss. Kapillarelektrometer. Empfindlichkeit von Pb/KCl bei 85° 0.3 $\times 10^{-5}$ Amp. G. VON HEVESY u. R. LORENZ (*Z. physik. Chem.* 74, 443; *C.-B.* 1910, II, 1182).

6. *Elektromotorisches Verhalten.* — Reiben mit Seide macht positiv elektrisch. W. M. JONES (*Phil. Mag.* [6] 29, (1915) 261). — *Gegen Flüssigkeiten.* — [S. a. das Verhalten als Kathode und als Anode im Abschnitt „Allgemeines über Legierungen und Verbb.“]. Wird die eine von zwei Bleidrahtelektroden, die W. berühren, bewegt, so wird sie positiv elektrisch. St. PROCOPIU (*Bul. soc. Rom.* 3, 187; *C.-B.* 1915, I, 1041). — Bleielektroden, die in neutralen Lsgg. sehr scharf das Potential des Pb geben, werden erhalten durch Verbleien von ausgeglühtem Pt-Draht in schwach saurer etwa 0.005 n. Lsg. von Pb(C₂H₃O₂)₂ in ausgekochtem W., Abspritzen des weißlichen schlammigen Nd. mit ausgekochtem W. und sofortiges Einsetzen in das zu messende Element, sodaß der verbleite Teil vollkommen in den Elektrolyten untertaucht. Das Potential ändert sich nach etwa 15 Min. um 0.5 bis 1 Millivolt und zeigt dann immer stärker werdende Schwankungen. P. GÜNTHER (*Z. Elektrochem.* 23, (1917) 198). Es ändert sich nicht mit dem Alter des Bleis. G. N. LEWIS u. Th. B. BRIGHTON (*J. Am. Chem. Soc.* 39, (1917) 1906). — Spez. Elektrodenpotential (ber. ans dem Gleichgewichtsverhältnis 2.98 für die Rk. Sn (fest) + Pb⁺⁺(ClO₄⁻)₂ = Pb (fest) + Sn⁺⁺(ClO₄⁻)₂ in verd. HClO₄ bei 25°) bezogen auf die mol. H-Elektrode + 0.132 \pm 0.002 Volt, A. A. NOYES u. K. TOABE (*J. Am. Chem. Soc.* 39, (1917) 1537); 0.1318 Volt bei 25°. In einem Element —Pb, gesättigte Pb(NO₃)₂-Lsg. || 0.10 n. KCl, HgCl₂Hg + ist die Pb-Elektrode konstant und bis auf 0.3 Millivolt reproduzierbar, wenn sie durch elektrolytisches Niederschlagen von Pb auf Pb hergestellt ist. F. H. GETMAN (*J. Am. Chem. Soc.* 38, (1916) 792). Potential 0.1293 gegen die n. H-Elektrode, 0.4121 gegen die n. HgCl-Elektrode, F. H. GETMAN (*J. Am. Chem. Soc.* 40, (1918) 611); 0.4125 Volt (gemessen bei Ggw. von PbJ₂ und KJ), G. N. LEWIS u. Th. B. BRIGHTON (*J. Am. Chem. Soc.* 39, (1917) 1906; *C.-B.* 1918 I, 988); (gegen Na₂SO₄, PbSO₄) bei 25° 0.4696. W. E. HENDERSON u. G. STEGEMAN (*J. Am. Chem.*

Soc. 40, (1918) 84). Absolutes Potential gegen Lsgg. [Einzelheiten weiter unten] von $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ — 0.079, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ — 0.115, PbCl_2 — 0.095 Volt, B. NEUMANN (*Z. physik. Chem.* 14, (1894) 212); gegen $\text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ und gegen PbCl_2 nach W. OSTWALD (*Z. physik. Chem.* 35, (1900) 338):

| Elektrolyt | | Aequivalent-Konz. | Ionen-Konz. | Abs. Potential |
|---|-------|----------------------------------|-------------|----------------|
| $\text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ | 1.033 | 1.04 (H_2SO_4) | 0.53 | 0.001 |
| | 1.064 | 2.05 | 0.96 | 0.000 |
| | 1.141 | 4.6 | 1.68 | 0.022 |
| | 1.192 | 6.4 | 1.90 | 0.041? |
| PbCl_2 | | gesättigt | 0.020 | 0.101 |
| | | | | (ber. — 0.083) |

Normal-Potential gegen 1 mol. n. Pb^{++} -Lsg. — 0.402 Volt. W. H. LEWIS (*Z. physik. Chem.* 63, (1908) 171). Gegen H^+ in Lsg. der Chloride gef. 0.182, der Nitrate 0.162, NEUMANN; auf Normalkonz. korr. 0.133, 0.138, Mittelwert 0.136, N. T. M. WILSMORE (*Z. physik. Chem.* 35, (1900) 314); in n/100 und n/10 wss. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 0.148$ Volt. F. M. G. JOHNSON u. N. T. M. WILSMORE (*Trans. Faraday Soc.* 3, (1907) 77; *Elektrochem. Z.* 14, (1908) 227). Potential gegen die n.-Elektrode in $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsgg. nach SACKUR (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 20, (1904) 512):

| Konz. in g-Aeq. Volt | 0.72 | 0.10 | 0.022 | 0.0072 |
|----------------------|---------|---------|---------|--------|
| | — 0.438 | — 0.456 | — 0.472 | 0.487 |

Potential in n. NaOH bei niedrigen Stromdichten + 0.21 Volt, bei 0.05 Amp./qdm + 0.40, Entladungspotential von H an Pb > + 0.32. O. P. WATTS u. N. D. WHIPPLE (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 32, (1918) 276). Potential in n. NaHS (mit H_2S gesättigt) gegen die H^+ -Elektrode — 0.727 Volt., P. P. LEBEDEV (*Z. Elektrochem.* 18, (1912) 893); in mit PbS gesättigter 0.05 n. NaSH-Lsg. — 0.790 Volt. CL. IMMERWAHR (*Z. Elektrochem.* 7, (1901) 477). EMK. gegen KCN-Lsgg. nach S. B. CHRISTY (*Elektrochem. Z.* 8, (1901/2) 198; *C.-B.* 1902, I, 157):

| Konz. des KCN | 1 | 10^{-1} | 10^{-2} | 10^{-3} | 10^{-4} | 10^{-5} | 10^{-6} | 0 |
|---------------|---------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------|
| | + 0.200 | 0.160 | 0.110 | 0.070 | 0.050 | 0.040 | 0.040 | 0.040 |

— In KJ 0.185, NaS 0.190; Einfluß des negativen Ions: KCl 0.195, KBr 0.194, K_2SO_4 0.194, KNO_3 0.193. W. D. BANCROFT (*Z. physik. Chem.* 12, (1893) 289). — In verschiedenen Salz-Lsgg. nach K. ZENGHELI (*Z. physik. Chem.* 12, (1893) 309):

| In Lsgg. von | Gef. EMK. Volt | Abs. EMK. Volt | Verdünnungen in l |
|------------------------------------|-----------------|-------------------|-------------------|
| KCl | 0.546 | — 0.014 | |
| $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ | 0.553 | — 0.007 | |
| KBr | 0.561 | — 0.001 | |
| $\text{KHH}_4\text{C}_4\text{O}_6$ | 0.564 | + 0.004 | 200 |
| KJ | 0.617 | + 0.057 | 4000 |
| NH_3 | 0.650 | + 0.090 | |
| $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ | 0.652 | + 0.092 | 4000 |
| KCN | 0.697 | + 0.137 | 5000 |
| Na_3PO_4 | 0.703 | + 0.143 | 8000 |
| K_2CrO_4 | 0.709 | + 0.149 | |
| $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ | 0.714 | + 0.154 | |
| Na_2CO_3 | 0.739 | + 0.179 | |
| K_2S | 0.612 bis 0.760 | + 0.062 bis 0.200 | 10000 |
| KOH | 0.788 | + 0.228 | 10000 |

Gegen Säuren in Millivolt nach W. OSTWALD (*Z. physik. Chem.* 1, (1887) 601):

| Konz. | 1 l | 10 l | 100 l |
|----------------|-------|-------|-------|
| HCl | — 8 | — 33 | — 43 |
| HBr | + 62 | + 25 | + 9 |
| HJ | + 215 | + 136 | + 89 |
| HNO_3 | + 58 | + 4 | — 18 |

| | | | |
|--------------------------------|-------|-------|-------|
| Konz. | 2 l | 20 l | 200 l |
| H ₂ SO ₄ | - 89 | - 111 | - 98 |
| Konz. | 3 l | 30 l | 300 l |
| H ₃ PO ₄ | - 69 | - 73 | - 51 |
| Konz. | 1 l | 30 l | 100 l |
| Ameisensäure | - 49 | - 67 | - 68 |
| Essigsäure | - 39 | - 47 | - 49 |
| Propionsäure | - 112 | - 48 | - 49 |
| Oxalsäure | - 37 | - 98 | - 124 |
| Benzolsulfosäure | - 89 | - 75 | + 37 |

Kathodenpotential gegen die Hg₂SO₄-Hg-Elektrode von poliertem und rauhem Pb gegen verd. H₂SO₄ für 0.1 Amp./qcm und 12° 1.97 u. 1.90 Volt. Ggw. eines andern Stoffes verändert es. So steigt es bei 25 qcm Bleifläche in 2 n. H₂SO₄ bei 0.1 Amp./qcm auf Zusatz von 2 g Pyrrolidon zu 50 cem Fl. um mehr als 0.05 Volt. J. TAFEL (*Z. physik. Chem.* 50, (1905) 641; *Z. Elektrochem.* 12, (1906) 118). Pb wird in H₂SO₄ um 0.25 bis 0.33 Volt edler (gegen Ni und H), wenn es mit PbSO₄ bedeckt ist. CH. M. VAN DEVENTER (*Chem. Weekbl.* 13, (1916) 472). — Gegen wss. Blei-Lsgg. nach B. NEUMANN:

| | A | B | C | D |
|---|-------|-------|-------|-------|
| Pb(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ normal | 0.481 | 0.481 | 0.476 | 0.476 |
| Pb(NO ₃) ₂ | 0.445 | 0.445 | 0.438 | 0.439 |
| PbCl ₂ gesättigt | 0.465 | 0.465 | 0.458 | 0.458 |

(A = Pb elektrolytisch abgeschieden und unter KCN geschmolzen, B = PbSO₄ (aus Bleiacetat) mit KCN reduziert, und das Pb in Streifen geschnitten, C = Amalgram, D = Amalgamierte Pb-Streifen. Die Werte sind wahre Volt, auf die Hg-HCl-Elektroden bezogen). — Potential gegen die HgCl-Normalelektrode in gemischten äq.-n. Lsgg. mit Alkalisalzen nach ST. LABENDZINSKI (*Dissert., Breslau; Z. Elektrochem.* 10, (1903) 78):

| Konzentration | | Nitrate | Chloride | Acetate |
|---------------|---------------|---------|----------|---------|
| an Bleisalz | an Alkalisalz | | | |
| 1 | 0 | 0.434 | | 0.473 |
| 1 | 1 | 0.452 | | 0.526 |
| 0.1 | 0 | 0.455 | 0.456 | 0.478 |
| 0.1 | 0.1 | 0.462 | | 0.500 |
| 0.1 | 1 | 0.483 | | 0.552 |
| 0.01 | 0 | 0.485 | 0.481 | 0.489 |
| 0.01 | 0.01 | 0.483 | | 0.497 |
| 0.01 | 1 | 0.522 | 0.541 | 0.541 |

In gesättigter PbCl₂-Lsgg. gegen Hg in HgCl: E = 0.4916—0.000132 t. GÜNTHER. — Potential in 100 cem 2%ig. NaOH-Lauge, der 3 cem = 3.63 g Nitrobenzol zugesetzt sind: 1.789 bis 1.863. W. LÖB u. R. W. MOORE (*Z. physik. Chem.* 47, (1904) 434). — Gegen H⁺ in der Lsgg. in fl. NH₃ für n/100-Pb(NO₃)₂ + 0.553. JOHNSON u. WILSMORE. EMK. (bezogen auf die n. HgCl-Elektrode = 0.56 Volt) gegen n/10 LiCl in Pyridin + 0.090 Volt, gegen n/10 LiCl in 1 Vol. W. bei Ggw. von 3 Vol. Pyridin + 0.077, bei Ggw. von 1 Vol. Pyridin + 0.125, in 1 Vol. W. bei Ggw. von 1 Vol. Pyridin + 0.036, gegen n/10 LiCl in W. + 0.128 Volt. L. KAHLBERG (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 6, (1904) 57). — Das elektrol. Potential (gegen PbCl₂) ist gleich dem von RaB und von THB. Z. KLEMENSIEWICZ (*Compt. rend.* 158, 1889; *C.-B.* 1914, II, 753).

Gegen Metalle und Kohlenstoff. — Gegen Zn in H₂SO₄ in 0,100 Volt: in H₂SO₄ 51, NaOH 32, KOH 32, Na₂SO₄ 51, Na₂S₂O₃ 45, KNO₃ 43, NaNO₃ 51, K₂CrO₄ 41, K₂Cr₂O₇ 78, K₂SO₄ 51, (NH₄)₂SO₄ 53, K₄Fe(CN)₆ 51, K₃FeCN₆ 81, KSCN 53, NaNO₃ 50, Sr(NO₃)₂ 51, Ba(NO₃)₂ 52, KNO₃ 48, KClO₄ 54, KBrO₃ 51, NH₄Cl 51, KJ 41, NaCl 51, KBr 47, KCl 52, Na₂SO₃ 41, NaBrO 73, Weinsäure 61, Kaliumnatriumtartrat 51. G. MAGNANINI (*Atti dei Linc. Rend.* 6, (1890) 182; *Z. physik. Chem.* 6, (1890) 371). Gegen Zn in Lsgg. der Sulfate gef. 0.528, 0.511, 0.504, 0.493, WRIGHT u. THOMPSON (*Phil. Mag.* [5] 17, (1884) 188; 19, (1885) 1); 0.653, 0.667, 0.673, 0.670 (auf Normalkonz. kor.).

N. T. M. WILSMORE (*Z. physik. Chem.* 35, (1900) 314); in Lsg. der Chloride gef. 0.581, WRIGHT u. THOMPSON, auf Normalkonz. kor. 0.583, WILSMORE; gef. 0.557, 0.528, 0.522, 0.506, 0.503, 0.496, BAILLE u. FÉRY, kor. 0.592, 0.614, 0.625, 0.618, 0.616, 0.611, WILSMORE; in KCl 0.564, NaCl 0.558, BANCROFT; in Lsg. der Jodide gef. 0.448, kor. 0.594, WRIGHT u. THOMPSON; in KJ 0.559, NaJ 0.557; in KBr 0.548, NaBr 0.534, BANCROFT; in Lsg. der Acetate gef. 0.598, WRIGHT u. THOMPSON, kor. 0.600, Mittelwert 0.624 + 0.009. WILSMORE. Einfluß des negativen Ions: KCl 0.526, KBr 0.528, K₂SO₄ 0.527, KNO₃ 0.526. BANCROFT. Gegen Cd in Lsg. der Nitrate gef. 0.899, 0.935, 0.949, WRIGHT u. THOMPSON, 0.921, JAHN, 0.937, 0.907, BRAUN (*Wied. Ann.* 16, (1882) 562; 17, (1882) 592); auf Normalkonz. kor. 0.907, 0.927, 0.933, 0.913, 0.927, 0.926, Mittelwert 0.922 ± 0.003, WILSMORE; in Lsg. der Chloride gef. 0.256, WRIGHT u. THOMPSON, kor. 0.254, WILSMORE; in KCl 0.190, NaCl 0.193, BANCROFT; in Lsg. der Bromide gef. 0.252, WRIGHT u. THOMPSON, 0.247, Mittelwert 0.250, WILSMORE; in KBr 0.179, NaBr 0.182. Einfluß des negativen Ions: KCl 0.195, KBr 0.194, K₂SO₄ 0.194, KNO₃ 0.193. BANCROFT. Gegen Bi (Kathode) in KCl 0.233, NaCl 0.231, KBr 0.234, NaBr 0.233, KJ 0.222, NaJ 0.232. BANCROFT. Gegen Cu in Lsg. der Acetate gef. 0.477, WRIGHT u. THOMPSON, kor. 0.480, N. T. M. WILSMORE: gef. 0.483, JAHN, kor. 0.482, Mittelwert 0.486 ± 0.005, N. T. M. WILSMORE; in Lsg. der Nitrate gef. 0.478, 0.493, 0.505, WRIGHT u. THOMPSON, kor. 0.475, 0.490, 0.505. WILSMORE. Gegen Fe in Lsg. der Sulfate gef. 0.110, 0.115, WRIGHT u. THOMPSON, kor. 0.278, 0.242, Mittelwert 0.260. N. T. M. WILSMORE. Gegen Hg in feuchtem O + 0.62, in trockenem O - 0.07, C. CHRISTIANSEN (*Wied. Ann.* 69, (1899) 661; *Z. physik. Chem.* 32, (1900) 633); in Lsg. der Nitrate gef. 0.902, WRIGHT u. THOMPSON, kor. 0.902. WILSMORE. Gegen Ag in Lsg. der Chloride gef. 0.481, WRIGHT u. THOMPSON, kor. 0.921, WILSMORE; 0.5282 + 0.000197 t, J. N. BRÖNSTED (*Z. Elektrochem.* 19, (1913) 754), 0.5277 + 0.000210 t. GÜNTHER. EMK. der Zelle Bleiamalgam-PbSO₄-Na₂SO₄·10H₂O-Hg₂SO₄-Hg bei 18° 0.96343 Volt, bei t° = 0.96463 + 0.000174 (t - 25) + 0.00000038 (t - 25). W. E. HENDERSON u. G. STEGEMAN (*J. Am. Chem. Soc.* 40, (1918) 84). Gegen Graphit in W. 0.93. H. GÖTZ u. A. KURZ (*Wied. Ann. Beibl.* 14, 295; *J. B.* 1890, 328). EMKK. (Mittel aus der in Klammern beigefügten Zahl der Beobachtungen) von Ketten mit Lsgg. in fl. NH₃ bei - 33.5°: Pb|Pb(NO₃)₂(n/10)|Cd(NO₃)₂·4H₂O (gesättigt)|Cd (2) - 0.515 (+ 0.000) Volt, dieselbe mit n/100Pb(NO₃)₂ (3) - 0.495 (+ 0.001). F. M. G. JOHNSON u. N. T. M. WILSMORE (*Trans. Faraday Soc.* 3, (1907) 75; *Elektrochem. Z.* 14, (1908) 225). — Die Stellung in der Spannungsreihe ändert sich mit dem Wechsel des nichtwss. Lösungsmittels nicht. J. NEUSTADT u. R. ABEGG (*Z. physik. Chem.* 69, (1909) Arrhenius-Festbd., 486).

7. *Elektrochemisches Aequivalent.* — 0.0111823. G. VAN DYK (*Ann. Phys.* [4] 14, (1904) 569).

8. *Passivität.* — Pb, von dem ein passiver Zustand nicht bekannt ist, zeigt in der Lsg. einiger Sauerstoffsalze ein der Passivität ähnliches Verhalten. Die Kombination Pb|Na₂SO₄·H₂CrO₄|Pt besitzt vor Stromschluß die EMK. 1.78 Volt, sogleich nach Kurzschluß < 1 Volt. Beim Strom von 33 und 66 Thermoelementen bedeckt sich die Pt-Anode mit einer Schicht PbO₂, und, wenn diese genügend dick und zusammenhängend geworden ist, mit O-Blasen. Ist Pb Anode in der Lsg. von Nitraten, so entsteht kein PbO₂: es verbindet sich mit dem Anion zu Nitraten. W. HITTORF (*Z. physik. Chem.* 34, (1900) 401). [S. ferner O. SACKUR (*Chem. Ztg.* 28, (1904) 954); W. J. MÜLLER (*Z. physik. Chem.* 48, (1904) 577); M. LE BLANC (*Z. Elektrochem.* 11, (1905) 8).] Die Passivität ist ziemlich sicher durch eine Oxydschicht bedingt. W. R. DUNSTAN u. J. R. HILL (*J. Chem. Soc.* 99, (1911) 1853). Die Passivität, die Pb-Anoden in Lsgg. erlangen, deren Anionen wl. Pb-Verbb. geben, ist als mechanische (durch Deckschichten veranlaßte) erwiesen worden. F. FOERSTER (*Z. Elektrochem.* 22, (1916) 101). Sie ist auch beim Nichtvorhandensein einer sichtbaren Schicht (von PbO₂) zu beobachten. C. W. BENNETT u. W. S. BURNHAM (*Z. Elektrochem.* 22, (1916) 397). Passiv wird das in NaOH bei niedrigen Stromdichten aktive Pb bei 10 Milliamp./qcm in 15 Min., bei 100 in 40 Sek., E. NEWBERY (*J. Chem. Soc.* 109, (1916) 1073); in neutraler und alkal. K₄Fe(CN)₆-K₃Fe(CN)₆-Lsg. durch B. einer Deckschicht von PbO₂, G. GRUBE (*Z. Elektrochem.* 18, (1912) 211); in NaSH-Lsg. P. P.

LEBEDEW (*Z. Elektrochem.* 18, (1912) 895). — Polarisiert sich nicht in $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. M. LE BLANC (*Z. Elektrochem.* 16, (1910) 33).

9. *Zerstäubung.* — Verstäubbarkeit als Kathode im Glimmstrom (kräftiger Induktionsstrom) in stark verd. Luft 75.04, wenn $\text{Au} = 100$. CROOKES (*Proc. Roy. Soc.* 50, (1891) 88). — Verstäubt als Elektrode bei Uebergang des Lichtbogens in fl. Argon. F. FISCHER u. FR. SCHRÖTER (*Ber.* 43, 1442; *C.-B.* 1910, II, 8). — W. trübt sich sehr schnell, wenn Bleielektroden in ihnen zerstäubt werden. H. FINGER (*Z. wiss. Phot.* 7, (1909) 351). Wird in stark verd. H_2SO_4 (4 g konz. H_2SO_4 in 1 l W.) eine Pt-Anode eingesenkt und mit einer Kathode aus Bleidraht, dessen Ende eine frische Schnittfläche hat, die Oberfläche der Säure berührt, so stäubt bei etwa 24 Volt das Pb als eine schwarze Wolke von dem Drahte ab. Nach wenigen Sekunden hört der Vorgang an. Er wiederholt sich, wenn eine frische Schnittfläche erzeugt wird. Bei stärkerer Verd. der H_2SO_4 (1.5 bis 2 g konz. H_2SO_4 in 1 l W.) zerstäubt das Pb bei gleicher kathodischer Stromdichte leichter. Ein in die Säure als Kathode gesenktes Bleiblech von 1 qcm einseitiger Oberfläche zerstäubt bei einer Stromstärke von 0.25 bis 0.5 Amp. (36 Volt) sehr kräftig. Diese Zerstäubung dauert mit abnehmender Stärke eine Anzahl Sekunden (manchmal über eine Minute) an. Die Zerstäubung ist bei höherer Spannung (72 Volt und darüber), sodaß kathodische Stromdichten von 1 bis 2 Amp./qcm einseitiger Bleifläche zustande kommen, ungleich energischer und hält sehr wesentlich länger an. Zusatz einer geringen Menge $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ oder Polieren der blank gekratzten Fläche mit einem Stahlstück verhindert die Zerstäubung. In HCl verläuft der Vorgang wie in H_2SO_4 , in 1% ig. HNO_3 (auch hier unter lebhafter Gasentw. an der Kathode) merklich leichter. Zusatz einer geringen Menge $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ verhindert die Zerstäubung. In schwach salpetersaurer $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg., in die ein Cu-Draht als Kathode eingesenkt wird, scheidet sich das Pb pulverig daran ab und stäubt gleichzeitig zum Teil von dem Drahte fort. Die Abscheidung des pulverigen Pb überwiegt die Zerstäubung. Die Zerstäubung von Pb-Kathoden in Alkalien ist (zum Unterschiede von der Zerstäubung in sauren Elektrolyten) unabhängig von der Konz. der Lsg., verläuft weiter, ohne nach einiger Zeit aufzuhören, und erfordert keine frisch geschnittene oder sonst blank gemachte Bleifläche. Uebereinstimmend dagegen zeigen die Flächen, von denen Pb abstäubt, in alkal. wie sauren Elektrolyten charakteristische eingefressene sehr blanke Stellen mit gerundeten, wie geschmolzen erscheinenden Ecken und Kanten. Mit KOH-Lsg. 1:2, einem kleinen Platinblech als Anode und einem Bleidraht als Kathode läßt sich die Zerstäubung bereits bei 4 Volt zeigen. Wird die kathodische Stromdichte während des Zerstäubens verringert, so verschwindet die Zerstäubung, und es findet nur Entw. von H statt. Beim langsamen Heben und Senken eines schmalen kathodischen Platinstreifens läßt sich diese Erscheinung mit 10 bis 20 Volt Spannung sehr leicht zeigen. G. BREDIG u. F. HABER (*Ber.* 31, (1898) 2741). In verd. wss. NaOH findet bei 0.7 Volt lebhaftere Entw. von H und Auflockerung des Pb statt, bei 1.5 Volt Verstäubung. SACK (*Z. anorg. Chem.* 34, (1903) 285). Zusatz einer sehr kleinen Menge $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ hebt die Zerstäubung auf. BREDIG u. HABER.

C. *Chemisches Verhalten.* a) *Gegen Luft, Sauerstoff und Ozon.* — [Vgl. a. bei Pb und O.] — $\alphaGegen Luft. — Oxydiert sich oberflächlich bei Berührung mit der Luft, stärker bei Ggw. von Säuren. BERTHELOT (*Compt. rend.* 91, 871; *J. B.* 1880, 356). — Bei gewöhnlicher Temp. behält das Pb an trockner Luft seinen Glanz, v. BONSDORFF (*Pogg.* 41, (1837) 385); mehrere Tage, wenn es nach dem Dest. in der Leere lange in dieser aufbewahrt ist. B. LAMBERT u. H. E. CULLIS (*J. Chem. Soc.* 107, (1915) 210). An feuchter Luft wird es matt, mit erst gelbbrauner, dann blauer, dann grauer Fär-$

bung. Frisch dest. wird gleich danach von feuchter Luft sehr schnell angegriffen, zunächst lange in W. gelegtes sehr viel langsamer. Es entsteht H₂O₂, das PbO in höhere Oxyde verwandelt. LAMBERT u. CULLIS. Unter W. bildet sich an Luft, die frei von CO₂ ist, Bleihydroxyd. v. BONSDORFF. — Pb liefert in Ggw. von W. und verd. Säuren H₂O₂. SCHÖNBEIN (*Verh. Basl. naturf. Ges.* [2] 1, 432). Die Fähigkeit, in feuchter Luft H₂O₂ zu bilden, ist schwächer als bei den in der Volta'schen Spannungsreihe höher stehenden [s. dagegen W. RUSSEL (*Chem. N.* 77, 167; *C.-B.* 1898, I, 1083; *Proc. Roy. Soc.* 64; *C.-B.* 1899, I, 1003)] Metallen Mg, Al, Zn, Cd, Ni, Kobalt. W. MERCKENS (*Ann. Phys.* [4] 16, 667; *Z. angew. Chem.* 18, 489; *C.-B.* 1905, I, 1626). Pb gibt weniger H₂O₂ als sein Amalgam. SCHÖNBEIN. Die fördernde Wrkg. des Hg beruht nach SCHÖNBEIN darauf, daß die unedlen Metalle durch Amalgamierung feiner verteilt werden und dem W. und O eine größere, immer rein metallische Oberfläche bieten. Nach M. TRAUBE (*Ber.* 15, (1882) 2428) wirken die Amalgame der unedlen Metalle schwächer reduzierend und zerstören darnach das H₂O₂ weniger leicht als die Metalle selbst. — PbCl₂ enthaltendes Pb zerfällt an der Luft allmählich zu einem hauptsächlich aus Pb(OH)₂, PbCO₃ bestehenden Pulver. [Näheres bei Einw. von NaCl-Lsg.] C. MATIGNON (*Compt. rend.* 154, 1609; *C.-B.* 1912, II, 485). — Wird Pb an der Luft geschmolzen, so überzieht es sich mit einer grauen Haut und verwandelt sich bei beständiger Erneuerung der Oberfläche gänzlich in Bleiasche, ein gelbbraunes pulvriges Gemenge von metallischem Pb und gelbem PbO, das bei längerem Erhitzen an der Luft vollständig in PbO übergeht. — Wird Pb an der Luft bis zum Verdampfen erhitzt, so verbrennt es mit weißem Lichte zu PbO: *Bleiblumen, Flores Plumbi*. — [Weiteres über das Verhalten gegen Luft bei Ggw. von W. siehe weiter unten (S. 94, 96).]

β) *Gegen Sauerstoff*. — Reiner O zeigt eine geringere Verwandtschaft zu Pb als atmosphärische Luft. W. MÜLLER (*Ber.* 3, 84; *J. B.* 1870, 209). Er greift kurz nach der Dest. in der Leere sehr schnell an. LAMBERT u. CULLIS. — Jungferablei enthält 0.00237% O, solches mit 0.02% Sb 0.00363; Weichblei, mit 0.02% Sb 0.00250%, mit 0.1% Cu 0.00343, mit 0.2% Cu 0.00566, mit 1.0% Cu 0.03661 O. Mit steigendem Gehalt des Pb an Cu nimmt die Menge des Gesamt-O zu. Es konnte auch künstlich keine größere Menge O dem Pb einverleibt werden. G. LUNGE u. E. SCHMIDT (*Z. angew. Chem.* 1892, 665; *C.-B.* 1893, I, 368). — Bildet mit konz. Mineralsäuren und O Wasserstoffperoxyd. M. TRAUBE. — Fein verteiltes Pb gibt beim Schütteln mit W. und O zuerst weißes Pb(OH)₂ [vgl. a. unter α)], das sich bei fortgesetztem Schütteln gelblich färbt und dann durch sein Verhalten zu KJ einen Gehalt an PbO₂ verrät; die Fl. enthält in diesem Falle kein H₂O₂. SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* 93, 35; *J. B.* 1864, 172). — O wirkt bei 132° in 5 Minuten wenig ein; bei 180° entsteht nach 5 Minuten ein gelber Fleck; bei 197° ist die Wrkg. nicht merklich stärker; über 227° wächst sie beträchtlich. W. MANCHOT (*Ber.* 42, (1909) 3946). Da das Gleichgewicht $Pb_2 + O_2 \rightleftharpoons 2PbO$ unter Atm.-Druck bei etwa 2075° liegt, muß sich der in geschm. Pb gelangende O chem. binden, ohne daß er nebenbei mech. gel. wird. Dafür sprechen auch alle Wahrnehmungen im Großbetrieb. W. STAHL (*Chem. Ztg.* 39, (1915) 885).

γ) *Gegen Ozon*. — Bei Einw. von Ozon auf blank gefeiltes feuchtes Pb entsteht ein schwacher Nebel, der aus PbO bestehen dürfte. C. ENGLER u. W. WILD (*Ber.* 29, 1929; *J. B.* 1896, 353). — Mit 1% ig. Ozon werden bei 100° die ersten Spuren einer Rk. erhalten; bei 132° entsteht in 1 Minute eine ziemlich starke goldgelbe Färbung, die durch Braun hindurch nach ungefähr 5 Minuten stahlblau wird. Bei weiterer Steigerung der Temp. wird die Einw. des Ozons immer kräftiger und schneller. Die auftretenden Farben sind denen beim Ag ähnlich. Bei 180° ist in ½ Minute die angegriffene Stelle sehr stark stahlblau gefärbt, bei 197° in 5 Sekunden (bei längerem Verweilen auf dieser Temp. beginnt die Farbe wie bei Ag zu verblasen), gegen 227° sofort

(aber langsamer als bei Ag). Bei 315° nimmt Pb sehr schnell eine blaugraue Farbe an. Die entstehende Oxydschicht beeinträchtigt die Wrkg. des Ozons sehr. Die Färbungen sind jetzt schmutzig blau-braun und scheinen auch weniger stark zu sein. Doch ließ sich auf geschm. Pb von 335° bis 385° noch Zunahme der Wrkg. des O₃ feststellen, wenn die schützende Oxydschicht schnell entfernt wurde. Wegen der zunehmenden Wrkg. des O₂ war es unmöglich zu erkennen, ob bei weiterer Temperaturerhöhung die Wrkg. des O₃ wieder abnimmt (wie bei Ag und Hg). Wird Pb in konz. HNO₃ bis zur beginnenden Entw. von NO erhitzt und danach mit W. abgespült, so reagiert es mit 3 bis 4 % ig. Ozon noch ungefähr 10 Sekunden unter B. eines deutlich gelben Flecks. Diese Rk. tritt sowohl in feuchtem Zustande ein, als auch, wenn das Metall durch Abspülen mit A. und Abschnen getrocknet worden ist. MANCHOT.

b) *Gegen Wasserstoff.* — Geschm. Pb kann auf 1 Vol. 0.11 bis 0.15 Vol. H absorbieren. G. NEUMANN u. F. STREINTZ (*Monatsh.* 12, (1891) 642; *C.-B.* 1892, I, 428). H ist unl. in Blei. A. SIEVERTS u. W. KRUMBHAAR (*Ber.* 43, (1910) 896); KRUMBHAAR (*Dissert., Leipzig* 1910, 43, 44, 56, 65). Von geschm. Pb scheint, nach den Erfahrungen im Hüttenbetriebe, H weder gel. noch gebunden zu werden. STAHL. Die Mengen sind so gering, daß eher auf ein Nichtaufnehmen von H zu schließen ist. Bei der Elektrolyse von H₂SO₄ mit Pb-Kathode haftet H nur oberflächlich am Blei. J. SHIELD (*Chem. N.* 63, 195; *C.-B.* 1892, I, 810). Es wird in beträchtlichen Mengen von Bleiblech, mehr noch vom Schwammblei aufgenommen. E. RUMPF (*Z. Elektrochem.* 16, (1910) 163). Von der Bleischwamm-elektrode des Sammlers wird ionisierter H aufgenommen, F. STREINTZ (*Wied. Ann.* 38, (1899) 355), nicht. M. CANTOR (*Monatsh.* 11, (1890) 444). S. a. G. MEYER (*Wied. Ann.* 33, (1888) 278); FRANKLAND (*Proc. Roy. Soc.* 35, (1883) 67); GLADSTONE u. TRIBE (*On the Chemistry of Secondary Batteries*, 48); SCOTT (*Wied. Ann.* 67, (1899) 388). [S. a. Pb und H.] Die in festem Pb gel. Gase werden beim Erhitzen nur langsam abgegeben. M. GUICHARD (*Bull. soc. chim.* [4] 11, (1912) 49).

c) *Gegen Stickstoff und Stickstoffoxyde.* — 1. N ist bis 600° unl. in geschm. Blei. SIEVERTS u. KRUMBHAAR. Dafür sprechen auch die Erscheinungen im Hüttenbetriebe. STAHL. N gibt im elektrischen Lichtbogen eine Verb. (äußerst feine Anflüge oder auch nur Anlaßfarben), die wahrscheinlich Nitrid ist. L. ARONS (*Naturw. Rdsch.* 14, 453; *J. B.* 1899, 654). — 2. N₂O oxydiert Pb langsam bei 300° und wird selbst zu Stickstoff. Nitrose Dämpfe würden nicht beobachtet. P. SABATIER u. J. B. SENDERENS (*Bull. soc. chim.* [3] 13, (1895) 870; *Compt. rend.* 120, (1895) 618). — 3. NO oxydiert zu PbO. P. SABATIER u. J. B. SENDERENS (*Compt. rend.* 114, (1892) 1419). Auf ein Gemenge von NO und H (am besten 1:3) wirkt Pb katalytisch zur B. von NH₃, am kräftigsten, wenn es fein verteilt und frisch reduziert ist. Dies gilt auch für andere Metalle. B. B. ADHIKARY (*Chem. N.* 112, (1915) 163). — 4. NO₂ oxydiert langsam von 200° an zu basischem Nitrat. P. SABATIER u. J. B. SENDERENS (*Compt. rend.* 115, (1892) 236). — 5. N₂O₅ wird durch Pb nicht zers. R. WEBER (*J. prakt. Chem.* [2] 6, (1872) 142; *Ber. Berl. Akad.* 1872, 545; *Pogg.* 147, (1872) 113).

d) *Gegen Schwefel, Selen und ihre Oxyde.* — 1. In Berührung mit S läuft Pb blau an. FR. KNAPP (*J. prakt. Chem.* [2] 43, 305; *J. B.* 1891, 407). — 2. SO₂ wird bei hinreichender Temp. und genügendem Teilgasdruck von Pb unter B. von PbS zers., SCHIFF (*Ann.* 117, (1861) 95); gibt bei mäßigen Temp. PbS und SO₃. Letzteres führt zunächst zur B. von PbO und dann von PbSO₄: Pb + 3SO₂ = PbS + 2SO₃; Pb + 2SO₃ = PbSO₄ + SO₂; oder zusammengezogen: 2Pb + 2SO₂ = PbS + PbSO₄. Die Menge der einzelnen Prodd. ändert sich hauptsächlich mit der Temp. der Verss. Die letzte Gleichung ist die Umkehrung der zweiten der von PERCY aufgestellten 3 Fundamentalgleichungen für die Gewinnung des Pb. H. C. JENKINS u. E. A. SMITH (*J. Chem. Soc.* 71, (1897) 666). SO₂ scheint von geschm. Pb nicht gel. zu werden, STAHL; wird von ihm aufgenommen. Bei

gleich bleibender Temp. nimmt der Druck eines abgeschlossenen Vol. des SO_2 ab bis zu einem unveränderlichen Werte, der dem Gleichgewichte von PbSO_4 mit PbS und Pb entspricht. Ist PbSO_4 (durch Umwandlungen im Bodenkörper, Umsetzung zu PbO , PbSO_4 usw.) verschwunden, so sinkt der Druck wieder bis zu einem zweiten Haltepunkte und, wenn dieser nach einiger Zeit überschritten ist, bis zu sehr kleinen Werten. R. SCHENCK (*Physik. Chem. der Metalle, Halle 1909*, 181). [S. a. R. SCHENCK u. W. RASSBACH (*Ber.* 40, (1917) 2185) sowie unter PbS und PbSO_4 .] [Ueber Einw. von wss. SO_2 s. unter m) (S. 85).] — 3. Se verbindet sich beim Erhitzen mit Pb unter Feuererscheinung zu einer grauen, porösen, weichen M., die beim Polieren silberweiß wird. LITTLE (*Ann.* 112, (1859) 211; *C.-B.* 1860, 122). — 4. SeO_2 und SeO_3 enthaltende Gase (aus Ag-Raffinerien) greifen Pb an, das nur 0.1% Sb enthält. W. G. SMITH u. A. A. HEIMROD (*Chem. Met. Engng.* 21, (1919) 360).

e) *Gegen Halogene und gasförmige Halogenverbindungen.* — 1. F_2 wandelt Pb schon in der Kälte bei genügender Dauer vollständig in PbF_2 um; beim gelinden Erwärmen tritt lebhafte Verbrennung ein. H. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [6] 24, (1891) 224). — 2. Cl_2 wird von Pb sehr langsam und ohne Feuererscheinung gebunden. DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* [3] 55, 129; *J. B.* 1859, 6). F_2 wirkt auf Pb in Abwesenheit von HCl nicht. A. CLASSEN u. B. ZAHORSKI (*Z. anorg. Chem.* 4, (1893) 102). — 3. Br_2 bildet bei Ggw. von wasserfreiem Ae. schnell PbBr_2 . Im allgemeinen werden die Metalle schneller angegriffen, wenn man sie in den Br enthaltenden Ae. bringt oder das mit Ae. versetzte Metall mit Br übergießt, als wenn man sie zuerst in Br taucht und dann in den Ae. einbringt. NICKLÈS (*Compt. rend.* 52, (1861) 869). — 4. Geschm J löst Pb nicht. E. BECKMANN (*Z. anorg. Chem.* 77, (1912) 200). — 5. HF greift unter ihrem Sdp. Pb nicht an. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — 6. HCl (rein) greift in der Kälte nicht an, aber bei geringer Beimengung von O langsam. Die Ggw. von W verzögert die Rk. auffallend. BERTHELOT (*Compt. rend.* 125, (1897) 746; *Ann. Chim. Phys.* [7] 13, (1898) 73). — 7. HJ greift Pb mit Heftigkeit an. Das PbJ_2 krist. in bemerkenswerter Weise. DE VILLE (*Compt. rend.* 42, (1856) 894). — 8. NOCl bildet bei mehrtägigem Erhitzen auf 100° ein Nitroschlorid. J. J. SUDBOROUGH (*J. Chem. Soc.* 59, (1891) 655).

f) *Gegen Phosphor und Phosphorhalogenide.* — 1. P wird bis zu 15% von schm. Pb absorbiert. PELLETIER (*Ann. Chim. Phys.* 13, (1820) 114). Pb nimmt beim Erhitzen im P -Dampfe etwas unter seinem F . nur sehr wenig P auf und gibt ihn im Augenblicke des Erstarrens unter Spratzen wieder ab. P. HAUTEFEUILLE u. A. PERREY (*Compt. rend.* 98, 1378; *J. B.* 1884, 2787). — 2. POCl_3 wirkt selbst bei 250° nur spurenweise ein. B. REINITZER u. GOLDSCHMIDT (*Ber. Wien. Akad.* [II] 81, 820; *Ber.* 13, 845; *J. B.* 1880, 274). — 3. PF_3Cl_2 gibt bei 180° PF_3 und Bleichlorid. C. POULENC (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 458; *J. B.* 1891, 445).

g) *Gegen Kohlenstoff und gas- oder dampfförmige Kohlenstoffverbindungen.* — 1. Pb verflüchtigt sich beim Glühen mit Kohle und sublimiert als Karbid in schwarzen metallglänzenden Flittern. JOHN (*Berl. Jahrb.* 1820, 320). — 2. Kohlenwasserstoffe, CO und CO_2 sind nach den Erfahrungen des Hüttenbetriebs unl. in geschm. Blei. STAHL. — 3. C_2H_2 wirkt, wenn es rein und trocken ist, in 20 Monaten nicht auf Pb ; rohes feuchtes vermehrt das Gew. des Pb um weniger als 1%. Lettermetall und Schnellot läßt es fast unverändert. H. RECKLEBEN u. J. SCHEIBER (*Chem. Ztg.* 39, (1915)

42). C_2H_2 ändert bis zum Schmp. die phys. Beschaffenheit des Pb nicht und führt keinen C ein. Der abgelagerte C verbrennt ohne Rückstand. W. R. HODGKINSON (*J. Soc. Chem. Ind.* **37**, (1918) 86). — 4. CO wird bei mehrstündigem Erhitzen mit Pb im geschlossenen Rohr auf 550° zu CO_2 oxydiert. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [7] **22**, 305; *C.-B.* **1901**, 771). Leitet man ein Gemenge von CO und CO_2 durch ein Bleigefäß, in dem sich Kalkmilch befindet, so entsteht ein Anflug von rotem Bleioxyd. G. GORE (*Chem. N.* **48**, 295; *J. B.* **1883**, 336). — 5. Festes CO_2 bringt Pb (glatte, dünne Scheiben) zum Mitschwingen. Durch die starke Gasentw. an der Berührungsstelle des Pb und des stark zusammengepreßten CO_2 entsteht ein lauter Ton, indem das Gas nur an den besten Berührungsstellen entwickelt wird, hier schlecht entweichen kann und so in Vibration versetzt wird und den Ton erzeugt. L. BLECKRODE (*Phil. Mag.* [5] **38**, 81; *J. B.* **1894**, 361). — 6. CN verhält sich wie gegen Kupfer. BERTHELOT. — 7. Von chlorierten Kohlenwasserstoffen wirken sd. CCl_4 , C_2HCl_3 , $C_2H_2Cl_4$ und C_2HCl_5 ein; $C_2H_2Cl_2$ nicht. S. G. SASTRY (*J. Soc. Chem. Ind.* **35**, (1916) 94).

h) *Gegen andere Elemente.* — [Näheres unter den einzelnen späteren Abschnitten.] — 1. B (amorphes) löst sich in geschm. Pb nicht merklich. H. GIEBELHAUSEN (*Z. anorg. Chem.* **91**, (1915) 251). — 2. K und Pb sind miteinander mischbar. Der F. des Pb wird durch Zusatz von K bis 275° erniedrigt. D. P. SMITH (*Z. anorg. Chem.* **56**, 109; *C.-B.* **1907**, II, 2029). Na löst wenig Pb; die maximale Menge beträgt auf 100 g nur 1.25 mg; sie verursacht eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.21°, G. TAMMANN (*Z. physik. Chem.* **3**, (1889) 445); von 0.3°. HEYCOCK u. NEVILLE (*J. Chem. Soc.* **55**, (1889) 668; vgl. **61**, (1892) 888). Beim F. des Pb findet eine plötzliche Erhöhung der Temp. statt, um 100° bis 200° bei den Schmelzen mit 31.6% bis 26.4% Natrium. C. H. MATHEWSON (*Z. anorg. Chem.* **50**, 171; *C.-B.* **1906**, II, 1175). — 3. Ca löst sich in geschm. Pb unter Feuererscheinung. Bei niedriger Temp. bleibt das Ca auf der Schmelze schwimmen (infolge der Unterschiede der Dichten) und oxydiert sich derart, daß es sich später auch oberhalb 600° nicht mehr löst. In Stückchen von 0.2 g eingetragen, löst sich das Ca bei etwa 700° schnell auf; die Temp. steigt dann jedesmal bis um 250° . Bei Schmelzen mit mehr als 6.0% Ca treten Seigerungserscheinungen auf, die sich durch stetes Umrühren beseitigen lassen. L. DOŃSKI (*Z. anorg. Chem.* **57**, 269; *C.-B.* **1908**, I, 1037). — 4. Al läßt sich nicht mit Pb zusammenschmelzen. DEVILLE; HIRZEL (*Programm d. Handelslehranst. Leipzig* 1858; *J. B.* **1858**, 138). Auch A. G. C. GWYER (*Z. anorg. Chem.* **57**, 147; *C.-B.* **1908**, I, 1033), der Pb mit Al in Jenaer Glasröhren unter H schmolz, konnte weder im festen noch im fl. Zustande Mischbarkeit beobachten. Der F. des Pb wird durch Zusatz von Al nicht merklich erniedrigt. C. T. HEYCOCK u. F. H. NEVILLE (*J. Chem. Soc.* **61**, (1892) 888). [Vgl. C. A. WRIGHT (*J. Soc. Chem. Ind.* **11**, (1892) 492; **12**, (1894) 1014). — 5. Si und Pb sind praktisch nicht mischbar; eine gegenseitige Erniedrigung des F. ist nicht bemerkbar. S. TAMARE (*Z. anorg. Chem.* **61**, 44; *C.-B.* **1909**, I, 435). Pb löst wenig Si; $100\ T.$ bei 1250° 0.024, 1330° 0.070, 1400° 0.150, 1450° 0.210, 1550° 0.780 T. Silicium. H. MOISSAN u. F. SIEMENS (*Compt. rend.* **138**, 657; *Ber.* **37**, 2086; *Bull. soc. chim.* [3] **31**, 1008; *C.-B.* **1904**, I, 1059). — 6. Der F. des Cr wird durch Pb (27%) erniedrigt. G. HINDRICHS (*Z. anorg. Chem.* **59**, 429; *C.-B.* **1908**, II, 1241). — 7. Mn nimmt bis zur Sättigung 10.1% Pb auf. R. S. WILLIAMS (*Z. anorg. Chem.* **57**, 31; *C.-B.* **1907**, II, 888). — 8. As wird von geschm. Pb ohne Feuererscheinung aufgenommen. Das Pb wird dadurch spröde und erhält blättriges Gefüge. BOLLEY. — 9. Pb und Sb sind fl. in allen Verhältnissen mischbar. CHARPY (*Bull. soc. d'encourag.* [5] **2**, (1897) 394; *Contrib. à l'étude des alliages, Paris* 1896/1900, 131). Festes Sb löst bis zu 12 At.-% Pb auf. N. PUSCHIN (*J. russ. phys. Ges.* **39**, (1907) 869; *C.-B.* **1908**, I, 110). — 10. Te wird von geschm. Pb leicht aufgenommen. G. ROSE (*Pogg.* **18**, (1830) 68). Der Erstarrungspunkt des reinen Pb wird durch kleine Mengen Te sehr erhöht. H. FAX u. C. B. GILLSON (*Am. Chem.*

J. 27, 81; *C.-B.* 1902, I, 707). — 11. Pb vereinigt sich mit Bi leicht in jedem Verhältnis und unter Verdichtung. MUSCHENBROEK. — 12. Zn wird leicht von geschm. Pb aufgenommen. Das Pb wird dadurch härter, ohne bei irgendeinem Verhältnis die Duktilität zu verlieren. J. F. GMELIN. Das Pb scheint höchstens 1.5% Zn aufnehmen zu können. F. REICH (*J. prakt. Chem.* 78, 328; *Pogg.* 109, 541; *J. B.* 1859, 201). Die kritische Temp., von der ab Zn und Pb in allen Verhältnissen mischbar sind, liegt etwas über 900°, W. SPRING u. E. ROMANOFF (*Z. anorg. Chem.* 13, (1897) 29; *J. B.* 1896, 26); bei etwa 920°. R. E. CURRY (*J. Phys. Chem.* 13, (1909) 589; *C.-B.* 1910, I, 418). Die Eigenschaften des Zinkblechs werden durch Pb nicht oder ungünstig beeinflusst. O. MEYER (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* 53, (1905) 538). — 13. Pb bildet mit Cd bis zu 4 At.-% Cd Mischkristalle. HERSCHKOWITSCH (*Z. physik. Chem.* 27, (1898) 123); A. STOFFEL (*Z. anorg. Chem.* 53, 152; *C.-B.* 1907, I, 1310). — 14. Pb bildet mit In feste Lsgg. in allen Mischungsverhältnissen. N. KURNAKOFF u. S. SHEMTSCHUSHNY (*Z. anorg. Chem.* 64, 149; *J. russ. phys. Ges.* 41, 1182; *C.-B.* 1909, II, 1971). — 15. Pb fällt Sn aus seinen Salz-Lsgg., in HNO₃-Lsg. fast vollständig, in HCl- und H₂SO₄-Lsg. unter B. eines Gleichgewichtszustandes. O. SACKUR (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 20, 512; *C.-B.* 1904, I, 863). Festes Pb löst bis zu 20% Sn auf, Sn kein Blei. N. PUSCHIN (*J. russ. phys. Ges.* 39, 528; *C.-B.* 1907, II, 2027). Sn löst sich in Pb bis zu 16%. W. ROSENHAIN u. P. A. TUCKER (*Proc. Roy. Soc.* 81, (1908) 331; *C.-B.* 1909, I, 140). — 16. Mit Tl bildet Pb feste Lsgg. N. KURNAKOFF u. N. PUSCHIN (*J. russ. phys. Ges.* 38, (1906) 1146; *C.-B.* 1907, I, 1243); K. LEWKONJA (*Z. anorg. Chem.* 52, 452; *C.-B.* 1907, I, 941). Infolgedessen tritt stets Diffusion ein. Sie wächst mit steigender Temp. schnell an; ist schon bei Zimmertemp. nachzuweisen. G. MASING (*Z. anorg. Chem.* 62, 265; *C.-B.* 1909, II, 340). Durch Zusatz von Pb wird der F. des Tl erhöht. HEYCOCK u. NEVILLE (*J. Chem. Soc.* 65, 35; *C.-B.* 1894, I, 266). — 17. Fe und Pb sind nicht ineinander l. und bilden keine Verb. E. ISAAC u. G. TAMMANN (*Z. anorg. Chem.* 55, 58). — 18. Ni und Pb sind nur begrenzt mischbar. VOSS (*Z. anorg. Chem.* 57, 45; *C.-B.* 1908, I, 806). [Näheres s. ds. Handb. V, 1, 1438.] — 19. Co und Pb lösen sich fl. gegenseitig nur in ganz beschränktem Maße und bilden weder Mischkristalle noch Verb. K. LEWKONJA (*Z. anorg. Chem.* 59, 313; *C.-B.* 1908, II, 1159); F. DUCCELLIEZ (*Bull. soc. chim.* [4] 3, 621; *C.-B.* 1908, II, 150). [Näheres s. ds. Handb. V, 1, 1544.] Pb drückt den F. des Co herab, das im fl. Zustande Pb lösen kann. Das Co scheidet sich während des Erkalts der Mischung so gut wie in reinem Zustande ab. F. DUCCELLIEZ (*Compt. rend.* 150, 98; *Bull. soc. chim.* [4] 7, 201; *C.-B.* 1910, I, 904). — 20. Pb nimmt bei steigenden Temp. wachsende Mengen Cu auf. F. REICH (*J. prakt. Chem.* 78, 328; *Pogg.* 109, 541; *J. B.* 1859, 201). Die Gefrierpunktskurve zeigt ein Minimum bei etwa 40% Pb und verläuft dann von 45% bis 80% fast horizontal. Es ließ sich weder eine chem. Verb. noch eine eutektische Mischung nachweisen. Durch den Zusatz von Pb scheiden sich kleine Kugeln von Pb aus, die die Homogenität des Cu unterbrechen. Pb beeinflusst die Streckbarkeit des Kupfers. A. H. HIORNS (*J. Soc. Chem. Ind.* 25, 616; *C.-B.* 1906, II, 830). Aus geschm. Cu entfernt Blei H und CO als solche, SO₂ unter B. von PbO und Cu₂S. W. STAHL (*Met. Erz* 14, (1917) 365). [Weiteres s. ds. Handb. V, 1, 1329.] — 21. Pb und Ag lassen sich in allen Mengenverhältnissen zusammenschmelzen. LEVOL. Verb. sind nicht vorhanden. K. FRIEDRICH (*Metall.* 3, 1; *C.-B.* 1906, II, 413). [Näheres s. ds. Handb. V, 2, 220.] — 22. Durch Zusatz von Au wird der F. von Pb fort-

schreitend erniedrigt. HEYCOCK u. NEVILLE (*Proc. Chem. Soc.* 6, (1890) 160; *J. Chem. Soc.* 61, (1892) 909). ANDREWS (*Engng.* 66, (1898) 541) beschreibt Legierungen mit ganz geringem Pb-Gehalt (0,2%). [Weiteres s. ds. Handb. V, 2, 325]. — 23. Pb amalgamiert sich mit Hg unter Aufnahme von Konstitutionswärme und wird dadurch stärker positiv. J. REGNAULD (*Compt. rend.* 52, 533; *Dingl.* 162, 75; *Techn. J. B.* 7, (1861) 141). Lösungswärme von 1 Mol. Pb in verd. Amalgam 2940 und 2650 cal. G. N. LEWIS u. TH. B. BRIGHTON (*J. Am. Chem. Soc.* 39, (1917) 1906). In sd. Hg neigt das Pb-Atom zur Assoziation. E. BECKMANN u. O. LIESCHE (*Z. anorg. Chem.* 89, (1914) 171). [Weiteres s. ds. Handb. V, 2, 1219.] — 24. Pb und die Platinmetalle [Näheres s. ds. Handb. V, 3 und 4]: Pb und Pt bilden drei Verb., deren keine unzersetzt schmelzbar ist. DOERINCKEL (*Z. anorg. Chem.* 54, 364; *C.-B.* 1907, II, 785). Pt löst sich in Pb einatomig. HEYCOCK u. NEVILLE (*Proc. Chem. Soc.* 6, (1890) 158; *Chem. N.* 62, (1890) 280; *J. Chem. Soc.* 61, (1892) 888). Vgl. N. PUSCHIN u. P. LASCHTSCHENKO (*J. russ. phys. Ges.* 41, (1909) 23; *Z. anorg. Chem.* 62, (1909) 34). Beim Abtreiben Ag und Au enthaltender Pt-Legierungen wird umso mehr Pb zurückgehalten, je geringer die Ag-Menge ist. Das Zurückhalten scheint mit der Schmelzbarkeit des Korns zusammenzuhängen. W. J. SHARWOOD (*J. Soc. Chem. Ind.* 23, (1904) 412). Pb und Pd vereinigen sich beim Zusammenschmelzen unter Feuererscheinung. FISCHER (*Schw.* 51, (1827) 192; *Pogg.* 71, (1827) 431). Pb macht Pd leichtflüssig. CHENEVIX (*Gehl.* 1, (1803) 174). Pd löst sich in Pb einatomig, HEYCOCK u. NEVILLE; bildet mit ihm fünf Verb. R. RUER (*Z. anorg. Chem.* 52, (1907) 357). Die Härte des Pb, etwa 1,5, wird durch Pd erhöht. N. PUSCHIN u. N. PASCHSKI (*J. russ. phys. Ges.* 40, 826; *C.-B.* 1908, II, 1567).

i) Gegen Alkali- und Erdalkalihydroxyde sowie gegen Alkalisulfide. —

1. NaOH-Lsg. (0,923 g NaOH in 100 cmm W.) wirkt sehr kräftig und löst viel Pb auf (430 mg auf je 11,831 qcm Oberfläche). A. WAGNER (*Dingl.* 221, 260; *J. B.* 1876, 217). 102,5 g NaOH in 1 l W. lösen in 7 Tagen bei 20° auf 1 qdm Metalloberfläche 0,2957 g Pb, in 2 Stunden bei 100° 0,1489 g; 205 g NaOH in 1 l W. in 7 Tagen bei 20° 0,0360 g, in 2 Stunden bei 100° 0,0375 g; 510 g NaOH in 1 l W. in 7 Tagen bei 20° 0,03004 g, in 2 Stunden bei 100° 0,0333 g. LUNGE u. WEIBEL (*Chem. Ind.* 9, (1886) 47; *Dingl.* 261, (1886) 133). NaOH-Lsg. wirkt auf Pb stark ein, auf Legierungen von Pb wenig oder gar nicht. VENATOR (*Dingl.* 261, (1886) 133). Sammelbericht über die Einw. von Alkalien auf Pb: R. H. GAINES (*J. Ind. Eng. Chem.* 5, (1913) 766). — 2. Pb als Anode in Na(OH)-Lsg. bleibt bei geringen Stromdichten zuerst blank und geht als zweiwertiges Ion in Lsg. K. ELBS u. J. FORSELL (*Z. Electrochem.* 8, 760; *C.-B.* 1902, II, 1090). In KOH liefern Bleielektroden mit Wechselstrom unter starkem Zerfall Kaliumplumbit [s. dieses]. F. JIRSA (*Z. physik. Chem.* 94, (1920) 1). [Näheres s. im Abschnitt „Allgemeines über Legierungen und Verbindungen.“] — 3. Die Löslichkeit in n. NaOH (bei 38°) wird durch Na_3AsO_4 sehr wenig, etwas mehr durch manche Oxydationsmittel (KMnO_4 , KNO_3 , NaClO_3) und durch Amalgamieren herabgesetzt. Pikrinsäure erhöht die Löslichkeit in 2% ig. NaOH (bei 46°) stark. So lösen 180 ccm in 45 Stdn. von 60 qcm Fläche 0,077 g Pb und 0,0185 von amalgamiertem, dagegen 1,3030 und 1,4685 bei Gew. von 5 g Pikrinsäure. O. P. WATTS u. N. D. WHIPPLE (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 32, (1918) 275). — 4. Beim Erhitzen mit einem Gemisch von Alkali- oder Erdalkalihydroxyd und C geht der O des OH an die Kohle. F. HLAVATI (*D.-R.-P.* 250 128, 25. 2. 1911; *C.-B.* 1912, II, 775). — 5. Kalkwasser löst in Ggw. von Luft Pb leicht. H. ENDEMANN (*Am. Chem. J.* 19, 1890; *J. B.* 1897, 919; *C.-B.* 1898, I, 180). [s. a. unter r³, 4, β]; dort auch Angriff durch Mörtel.] — 6. Natriumsulfid-Lsg. löst Pb, und zwar eine Lsg. von 4,4 oder 3,35 g Na_2S in 1 l W. auf 1 qdm Oberfläche in 7 Tagen bei 20° 0,0082 g Pb, in 2 Stunden bei 100° 0,0170 g Blei. LUNGE u. WEIBEL. Aus NaSH-Lsg. (1 Mol., mit H_2S gesättigt) wird, auch

wenn das Pb mit Pt-Draht umwickelt ist, kein H entwickelt. P. P. LEBEDEV (Z. Elektrochem. 18, (1912) 895).

k) *Gegen Ammoniak und Ammoniumsalze.* — 1. Wss. NH_3 löst langsam Blei. W. R. HODGKINSON u. N. E. BELLAIRS (Chem. N. 71, 73; J. B. 1895, 552). Bei längerem Eintauchen bildet sich ein Nd. von $\text{Pb}(\text{OH})_2$ und eine Lsg. von Suboxyd. Konz. NH_3 -Lsg. hatte in 3 Tagen 0.0139% Pb aufgenommen. ENDEMANN. — 2. NH_4Cl -Lsg. löst Pb; eine von 1 g NH_4Cl in 100 ccm W. auf 11.831 qcm Oberfläche bei Zutritt von CO_2 -freier Luft 22 mg Pb, bei Zutritt von CO_2 -haltiger Luft 5 mg Blei, A. WAGNER (Dingl. 221, 260; J. B. 1876, 217); auf 1 qdm Oberfläche in 8 Tagen bei 20° 0.142 g Pb, in 2 Stunden 0.050 g Pb. LUNGE u. WEIBEL (Chem. Ind. 9, (1886) 47; Dingl. 261, (1886) 132). — 3. NH_4NO_3 in eiskalter Lsg. greift an; das Pb überzieht sich mit unl. Nitrit. W. R. HODGKINSON u. A. M. COOTE (Chem. N. 90, 142; C.-B. 1904, II, 1099). 0.020 g NH_4NO_3 in 1 l enthalten nach 24 Stunden 13.0, nach 72 Stunden 25.0 mg Pb; 0.040 g nach 24 Stunden 15.0, nach 72 Stunden 72.0 mg Pb; 0.080 g nach 24 Stunden 15.0 mg Blei. Die Lsg. von 0.020 g NH_4NO_3 und 0.060 g CaCl_2 in 1 l nimmt in 72 Stunden 1.8 mg Pb, die von 0.070 g NH_4NO_3 , 0.100 K_2CO_3 und 0.200 Na_2SO_4 in 1 l nach 72 Stunden 0.4 mg Blei auf. P. MUIR (Chem. N. 25, 294; Dingl. 205, 542; J. B. 1872, 252). Geschm. NH_4NO_3 greift gleichfalls Pb an. Der Vorgang ist so zu denken, daß zunächst NH_3 abgespalten wird und das Metall Nitrat bildet. Hierbei wird H frei, der das Nitrat zu Nitrit reduziert, und dieses entwickelt mit dem Ammoniumsalz Stickstoff. HODGKINSON u. COOTE.

l) *Gegen Säuren des Stickstoffs und deren Salze.* — 1. Körper, die HNO_2 zerstören, verringern, zu HNO_3 gesetzt, die Auflösungsgeschwindigkeit. Zusatz von HNO_2 erhöht sie in geringerem Maße. Es lösen bei 15° bis 18° Lsgg., die in 15 ccm enthalten:

| | | | | | | | | |
|----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|
| HNO_3 | 4.5286 | 14.122 | 0.8562 | 1.7062 | 4.2407 | 4.1721 | 0.684 | Spur |
| HNO_2 | 0 | 0 | 0.122 | 0.2219 | 0.1704 | 0.5089 | 0.2754 | 0.158 |
| reines Pb | 2.22 | 0.015 | 3.05 | 2.64 | 3.67 | 4.52 | 15.01 | 0.8 |

Pb wird also in geringerem Grade von getrennten Lsgg. von HNO_3 oder HNO_2 angegriffen als von einem Gemisch beider. V. H. VELEY (J. Soc. Chem. Ind. 10, 206; C.-B. 1891, I, 861). [Vgl. unter 2].]

2. Konz. HNO_3 greift Pb wenig an, augenscheinlich infolge der B. eines Ueberzuges von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, das zwar in W. oder verd. Säure, aber nicht in konz. HNO_3 l. ist. G. LUNGE u. E. SCHMID (Z. angew. Chem. 1892, 666). HNO_3 wirkt langsam. C. MONTEMARTINI (Gazz. chim. ital. 22, 397; J. B. 1892, 603). HNO_3 , etwa von einer D. von 1.37 aufwärts, läßt sich in der Kälte in bleiern Gefäßen aufbewahren. Am wenigsten leidet das Pb zwischen D. 1.40 und 1.425; doch auch stärkere Salpetersäuren greifen in der Kälte das Pb kaum mehr als H_2SO_4 von der gewöhnlichen Konz. (96%ige) und viel weniger als solche von höchster an. Bei gewöhnlicher Temp. werden in 30 Tagen gelöst:

| | | | | | | | | | | | |
|-----------------------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| D. der HNO_3 | 1.210 | 1.262 | 1.305 | 1.330 | 1.348 | 1.371 | 1.404 | 1.425 | 1.458 | 1.480 | 1.498 |
| % HNO_3 | 33.82 | 41.64 | 48.26 | 52.37 | 55.45 | 59.57 | 65.09 | 70.98 | 79.33 | 86.05 | 93.10 |
| Gewichtsverlust, | | | | | | | | | | | |
| g auf 1 qm Pb | 3710.8 | 1803.8 | 900.1 | 552.0 | 397.9 | 261.1 | 194.9 | 195.8 | 516.0 | 733.5 | 378.4 |
| Verhältniszahl | 1904 | 926 | 462 | 283 | 204 | 134 | 100 | 100.5 | 265 | 376 | 194 |

(Die „Verhältniszahl“ bedeutet, daß der abs. Wert der für den geringsten Angriff von HNO_3 gesetzten Einheit von 100 = 194.9 Gewichtsverlust auf 1 qm Pb-Fläche bei einer Einw. von 30 Tagen bei gewöhnlicher Temp. ist.) Es findet zuerst ein ziemlich regelmäßiges Sinken des Angriffs statt, schnell von D. 1.2 bis 1.3, dann langsamer bis 1.4. Die Einw. ist am schwächsten bei D. 1.404 oder 65.1%

HNO_3 und bleibt so bis D. 1.425. Dann wächst der Angriff wieder, sodaß bei D. 1.480 der Gewichtsverlust das $3\frac{1}{2}$ fache des geringsten beträgt; darüber hinaus werden die Ergebnisse unregelmäßig. Die Zunahme des Angriffes bei konzentrierteren Säuren läßt sich vielleicht so deuten, daß der durch die Schwerlöslichkeit des $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ gewährte Schutz durch die stärkere chemische Wrkg. der Säure mehr als ausgeglichen wird; vielleicht auch dadurch, daß die stärksten Säuren nicht mehr frei von Untersalpetersäure (bzw. HNO_2) zu halten waren, die den Angriff verstärken mag. Die Unregelmäßigkeiten über D. 1.480 hinaus lassen sich kaum auf einfache Weise erklären. LUNGE u. SCHMID. — Bei 35° werden in 1 Stunde gelöst:

| | | | | | | |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Gehalt an HNO_3 in % | 15.76 | 22.76 | 29.00 | 34.43 | 35.35 | 40.31 |
| Gewichtsverlust dmg auf 1 qm Pb | 2.92 | 7.56 | 14.49 | 11.29 | 10.41 | 5.60 |

Die Lösungsgeschwindigkeit nimmt demnach bis zu einer bestimmten Konz. zu und dann schnell ab. Die Zunahme wird durch die mit der Stärke der Säure wachsende Kraft der Einw., die Abnahme durch die geringe Löslichkeit des $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in konz. HNO_3 bedingt. Es lösen 100 T. Lösungsmittel [wss. Säure oder W. in ihr? BODLÄNDER (*J. B.* 1891, 861)] bei 35° :

| | | | | | |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|---------|
| Konz. der HNO_3 | 0 | 15.76 | 22.76 | 29.00 | 40.31 % |
| Löslichkeit | 64.91 | 10.25 | 5.98 | 3.01 | 1.62 |

Temperatursteigerung von 35° auf 40° erhöht die Menge des von 40.31 % ig. HNO_3 gelösten Pb von 5.60 auf 7.32 dmg Pb in der qm-Stunde. Die Menge der entstandenen HNO_2 nimmt mit der Zeit der Einw. bis zu einem Höchstwert zu. Ruhe verringert die Auflösungsgeschwindigkeit. VELEY. — Rote rauchende HNO_3 , D. 1.520, löst in 30 Tagen 6.990 g auf 1 qm Pb-Fläche. Die Verhältniszahl 194.9 : 100 ist 354. LUNGE u. SCHMID. Bei der Einw. der HNO_3 bildet sich nach MONTEMARTINI auch etwas NH_3 , nach E. DIVERS (*J. Soc. Chem.* 43, 443; *J. B.* 1883, 304) außerdem NH_2OH . Pb reagiert auf HNO_3 der D. 1.05 bis 1.35 viel schneller als Cu und erzeugt bei gleicher Säurekonz. mehr N_2O , weniger höhere Stickstoffoxyde. G. O. HIGLEY (*Am. Chem. J.* 17, 18; *J. B.* 1895, 571). Verd. HNO_3 löst Pb leicht und schnell. 0.381 Pb erzeugen mit verd. HNO_3 (1 : 2) bei 14° 10.56 ccm Gas mit 41.47 % NO_2 , 51.23 NO und 7.30 N_2 , oder, auf das At.-Gew., d. h. auf die 2H äquivalente Menge ber., in ccm: 57.37 gesamt, 23.79 N_2O , 19.39 NO , 4.19 N_2 . J. J. ACWORTH u. H. E. ARMSTRONG (*J. Chem. Soc.* [2] 15, 54; *J. B.* 1877, 222). — Gemenge von stärkster HNO_3 und stärkster H_2SO_4 wirken in der Kälte äußerst wenig auf Pb ein. Weichblei (Köln) verlor nach 30 Tagen bei gewöhnlicher Temp.: durch Einw. gleicher Vol. von H_2SO_4 -Monohydrat und HNO_3 , D. 1.498, 38.2 g, Verhältniszahl 20; durch Einw. von Monohydrat und rauchender HNO_3 , D. 1.520, 35.0 g Pb auf 1 qm, Verhältniszahl 18. LUNGE u. SCHMID.

3. KNO_3 -Lsg. löst Pb. Die Lsg. von 1 g KNO_3 in 100 ccm W. löste in einer Woche bei Zutritt von CO_2 -freier Luft 14 mg Pb; die abfiltrierte Lsg. enthielt kein Metall. 1 g KNO_3 in 100 ccm W. löste bei Zutritt von CO_2 und Luft 20 mg Pb auf 11.831 qm Metalloberfläche; die abfiltrierte Lsg. war metallhaltig. A. WAGNER (*Bayer. Ind. Gewerbebl.* 1876, 1; *Dingl.* 221, (1886) 260). Ist die W.-Menge gering (Blei von KNO_3), so greift KNO_3 bei Luftzutritt wie W. an, bei Luftabschluß schützt es. In beiden Fällen setzt KNO_3 den Angriff des Pb durch W. herab, während $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ bei Luftzutritt ihn beträchtlich verstärkt. CARNELLY u. W. FREW (*J. Soc. Chem. Ind.* 7, (1888) 15). Auch das Gemisch von KNO_3 und Alkalisulfat oder -carbonat greift an. Die Lsg. von 0.070 g KNO_3 und 0.504 g K_2SO_4 in 1 l W. löst in 72 Stunden 0.5 mg Pb auf 5600 qmm Metalloberfläche; die von 0.020 g KNO_3 und 0.050 Na_2SO_4 in 1 l W., in 24 Stunden 2.0 mg, in 48 Stunden 2.0 mg Pb; die Lsg. von 0.040 g KNO_3 und 0.212 g Na_2SO_4 in 1 l W. in 24 Stunden 0.8, in 48 Stunden 1.0, in 72 Stunden 1.2 mg Pb; die von 0.045 g KNO_3 und 0.308 g K_2CO_3 in 1 l W. in 72 Stunden 0.3 mg Pb. P. MUIR (*Chem. N.* 25, 294; *Dingl.* 205, 254; *J. B.* 1872, 252). Ueber Einw. von $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$, s. nnter k) [S. 83]. Alkalinitrate werden zu Nitriten reduziert, die Pb lösen. SCHÖNBEIN; P. FORTNER

(*Arch. Hyg.* 54, 325; *C.-B.* 1906, I, 951). Die Elektroreduktion von KNO_3 und LiNO_3 durch Wechselstrom erfolgt an Pb-Elektroden viel schneller als an Cu, viel langsamer als an Cd. J. KLIATCHKO u. CH. BINGGELY (*Ann. chim. anal.* 22, (1917) 81). — 4. Pb löst sich in einer wss. Lsg. von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ beim Erwärmen auf. PROUST. [Ueber die dabei entstehenden Prodd. s. unter Pb und N.] — [Einw. von Nitrosylschwefelsäure s. unter m) (S. 86, 88.)]

m) *Gegen Säuren des Schwefels und deren Salze.* — 1. Wss. Lsg. von SO_2 gibt beim Erhitzen mit Pb im geschlossenen Rohr auf 200° nur PbSO_4 , kein Bleisulfid. GEITNER (*Ann.* 129, 350; *J. B.* 1864, 142).

2. Die Wrkg. von Schwefelsäure ist zu vernachlässigen. A. J. HALE u. H. S. FOSTER (*J. Soc. Chem. Ind.* 34, (1915) 464). Schon k. H_2SO_4 greift Pb an. Das fast reine Hydrat mit etwa 99.8% H_2SO_4 löst auf 1 qdm Metalloberfläche bei 20° in 6 Tagen 1.790 Pb, bei 100° in 2 Stunden 847 g. LUNGE u. WEIBEL (*Chem. Ind.* 9, (1886) 47; *Dingl.* 261, (1886) 132). Beim Versand der H_2SO_4 in hermetisch geschlossenen Pb-Gefäßen werden diese [wegen der großen Reinheit des Bleis, R. R. TATLOCK (*Chem. N.* 42, 314; *J. B.* 1880, 328)] infolge der H-Entw. sehr stark aufgetrieben. Bei Anwendung einer 0.42% Sb enthaltenden Bleisorte bleibt diese Erscheinung fast aus. J. NAPIER jr. (*Chem. N.* 42, 314; *J. B.* 1880, 328). H_2SO_4 , die in Bleigefäßen konz. wird, greift, wenn man die Temp. von 200° bis 205° nicht überschreitet, das Pb nicht merklich an. KUHLMANN (*Dingl.* 93, (1844) 131). Vgl. a. H. D. HEMPTINNE (*Chronique de l'Industrie* 1872, 206; *Dingl.* 205, (1872) 419). Nur konz. heiße H_2SO_4 greift an. Bei der Rk. entsteht nur SO_2 . A. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [6] 19, (1890) 69; *J. B.* 1891, 263). Erwärmt man reines Pb mit konz. H_2SO_4 (0.2 g Pb mit 50 ccm H_2SO_4 von 66° Bé), so tritt erst bei etwa 175° namhaft Gas auf und nimmt bis 190° zu. Bei 230° bis 240° wird unter Entw. von SO_2 und H und Abscheidung von S plötzlich Pb völlig in PbSO_4 verwandelt, das sich in der H_2SO_4 löst. A. BAUER u. P. V. MERTENS (*Dingl.* 216, 328; *Ber.* 8, 210; *J. B.* 1875, 214). Vgl. MALLARD (*Bull. soc. chim.* [2] 22, (1874) 114). Konz. H_2SO_4 , D. 1.842, wirkt auf reines Weichblei anfangs sehr schwach. Bei 175° entwickeln sich nur sehr wenige Gasblasen, auch bei 220° kaum mehr. Von da ab werden sie größer. Bei 260° löst sich das Pb augenblicklich unter heftigem Aufschäumen vollständig auf, unter B. von SO_2 und freiem S. Unterbricht man die Wärmezufuhr bei Eintritt der Rk., so geht diese weiter und die Temp. steigt auf 275° . Weichblei verliert beim Erhitzen im offenen Kolben mit reiner H_2SO_4 , D. 1.66, (Sdp. 180°) in 10 Stunden bei 220° bis 225° 224.3 g Pb auf 1 qm Metalloberfläche. Verhältniszahl (22.43 = 100) 100. Die H_2SO_4 kann sich bei der Erhitzung mindestens bis zur D. 1.774 (63° Bé) konzentrieren. G. LUNGE u. E. SCHMID (*Z. angew. Chem.* 1892, 663); E. SCHMID (*Dissert.*, Basel 1892). Mit steigendem Gehalt an SO_3 wächst der Angriff auf das Pb zunächst proportional, dann äußerst schnell. Das „schon etwas veränderte Monohydrat“ mit 98.85% H_2SO_4 greift bereits $13\frac{1}{2}$ mal so stark an wie englische H_2SO_4 von 96.57%, also frisches wohl etwa 20 mal so stark; Säure mit 20% SO_3 72 mal so stark. Darüber hinaus ist viel stärkerer Angriff zu erwarten, wenn auch die Verss. ihn nicht ergaben. [Gründe im Original.] In 10 Stunden bei 50° verlor Pb durch konz. H_2SO_4 mit 79.30% SO_3 und 96.57% H_2SO_4 64.0 g auf 1 qm Metalloberfläche, Verhältniszahl (64.0 = 100) 100; durch Monohydrat (technisch) mit 80.69% SO_3 und 98.85% H_2SO_4 867.5 g, Verhältniszahl 1356; durch Monohydrat (abs.) mit 81.68% SO_3 und 100% H_2SO_4 1300.0 g, Verhältniszahl 2031; [durch Monohydrat mit 99 $\frac{3}{4}$ % H_2SO_4 unter Luftabschluß nach 6 Tagen bei 20° 1.790 g auf 1 qdm Metalloberfläche, das sind 3.48% Pb, nach 2 Stunden bei 100° 1.847 g auf 1 qdm, das sind 3.65% Pb. LUNGE (*Chem. Ind.* 1886, 47)]; durch Oleum mit 83.49% SO_3 und 10.11% freiem SO_3 1899.6 g, Verhältniszahl 2968; durch Oleum mit 85.31% SO_3 und 20.07% freiem SO_3 2052.5 g, Verhältniszahl 3207; durch Oleum mit 87.10% SO_3 und 29.77% freiem SO_3 2008.8 g, Verhältniszahl 3139; durch Oleum mit 88.92% SO_3 und 39.68% freiem SO_3 1801.5 g, Verhältnis-

zahl 2815; durch Oleum mit 89.90% SO_2 und 45.01% freiem SO_3 , 1649.7 g. LUNGE u. SCHMID (a. a. O., 666); SCHMID. — [Ueber das Verhalten von Pb gegen H_2SO_4 bei der Elektrolyse s. den Abschnitt „Allgemeines über Legierungen und Verbindungen.“]

Nitrose Schwefelsäure greift im konz. Zustande alle Pb-Sorten und bei allen Temp. stärker als reine an. Bei verdünnter Säure (D. 1.72 bis 1.76) ist der Angriff etwas schwächer als bei reiner Säure, infolge des Entstehens einer dichten Schicht von $PbSO_4$. Bei noch verdünnteren Säuren, bei denen sich aus der Nitrosylschwefelsäure freie HNO_3 und HNO_2 bildet, ist der Angriff wieder stärker. Die nitrosen Säuren wirken bei 65° bis 70° am wenigsten, wenn ihre D. zwischen 1.60 und 1.50 liegt, also in den Grenzen, die bei richtigem Kammerbetriebe ohnehin bei der „Kammersäure“ eingehalten werden. Bei konzentrierteren und verdünnteren Säuren leidet in Gw. von N-O-Verbb. das Pb mehr, im letzteren Falle proportional mit der vorhandenen (oder sich bildenden) HNO_3 . LUNGE u. SCHMID (a. a. O., 671). Bei D. 1.3 überschreitet der Angriff den der starken Nitrose von D. 1.71. Ein direkter Zusatz von ein wenig freier HNO_3 zu der schwachen Säure bringt sofort deren Einw. auf das Pb auf den fast vierfachen Betrag. LUNGE u. SCHMID (a. a. O., 660). Weichblei (Freiberg) verlor nach 20 Stunden bei 50° und 14 Stunden bei gewöhnlicher Temp.: durch Nitrose (D. 1.710) mit 0.958% N_2O_3 und 0.062% N_2O_5 im Mittel 12.8 g Pb auf 1 qm (Verhältniszahl 251); durch Nitrose (D. 1.500) mit 0.561% N_2O_3 und 0.169% N_2O_5 5.1 g (Verhältniszahl 100); durch Nitrose (D. 1.395) mit 0.322% N_2O_3 und 0.254% N_2O_5 8.5 g (Verhältniszahl 167); durch Nitrose (D. 1.300) mit 0.267% N_2O_3 und 0.212% N_2O_5 18.2 g (Verhältniszahl 357); durch Nitrose (D. 1.300) mit 0.259% N_2O_3 und 1.974% N_2O_5 63.9 g (Verhältniszahl 1253) (Verhältniszahl = abs. Wert der Einheit: 100 = 5.1 g auf 1 qm). LUNGE u. SCHMID. Einw. bei gleichem N-Gehalt aller Säuren (70 Stunden bei 65° bis 70° und 150 Stunden bei gewöhnlicher Temp.):

| Art der Säure | D. ¹⁵ | Gesamt-N in % | N des N_2O_3 in % | N des N_2O_5 in % | Gewichtsverlust in g für 1 qm | Verhältniszahl
11.4 = 100 |
|---------------|------------------|---------------|---------------------|---------------------|-------------------------------|------------------------------|
| A | 1.295 | 0.0990 | 0.0001 | 0.0989 | 47.6 | 418 |
| J | 1.301 | 0.0955 | 0.0003 | 0.0952 | 42.3 | 371 |
| R | 1.298 | 0.0971 | 0.0002 | 0.0969 | 43.6 | 382 |
| B | 1.369 | 0.0852 | 0.0004 | 0.0848 | 31.5 | 276 |
| K | 1.370 | 0.0910 | 0.0009 | 0.0901 | 32.7 | 287 |
| S | 1.365 | 0.0199? | 0.0007 | 0.0191? | 32.9 | 289 |
| C | 1.450 | 0.0711 | 0.0008 | 0.0714 | 18.1 | 159 |
| L | 1.441 | 0.0755 | 0.0010 | 0.0745 | 14.9 | 131 |
| T | 1.443 | 0.0733 | 0.0012 | 0.0721 | 16.7 | 146 |
| D | 1.511 | 0.0593 | 0.0018 | 0.0575 | 15.5 | 136 |
| M | 1.512 | 0.0755 | 0.0026 | 0.0729 | 13.4 | 118 |
| U | 1.512 | 0.0887 | 0.0026 | 0.0861 | 11.4 | 200 |
| E | 1.583 | 0.0496 | 0.0130 | 0.0336 | 14.5 | 127 |
| N | 1.583 | 0.0741 | 0.0338 | 0.0403 | 13.9 | 122 |
| V | 1.579 | 0.1006 | 0.0489 | 0.0517 | 11.6 | 102 |
| F | 1.640 | 0.0471 | 0.0142 | 0.0329 | 25.6 | 225 |
| O | 1.647 | 0.0723 | 0.0380 | 0.0343 | 47.6 | 382 |
| W | 1.648 | 0.0992 | 0.0583 | 0.0419 | 28.9 | 254 |

| Art der Säure | D. ¹⁵ | Gesamt-N in % | N des N_2O_3 in % | N des N_2O_5 in % | Gewichtsverlust in g für 1 qm | Verhältniszahl 11.4 = 100 |
|---------------|------------------|---------------|---------------------|---------------------|-------------------------------|---------------------------|
| G | 1.712 | 0.0422 | 0.0246 | 0.0176 | 48.0 | 421 |
| P | 1.713 | 0.0715 | 0.0399 | 0.0316 | 12.2 | 458 |
| X | 1.716 | 0.0991 | 0.0581 | 0.0409 | 43.2 | 379 |
| H | 1.768 | 0.0375 | 0.0309 | 0.0066 | 92.0 | 807 |
| Q | 1.765 | 0.0684 | 0.0421 | 0.0263 | 65.0 | 570 |
| Z | 1.768 | 0.0996 | 0.0595 | 0.0401 | 59.4 | 521 |

Die Säuren A bis H, hergestellt durch Mischen von reiner H_2SO_4 und reiner HNO_3 , enthalten sämtlich genau 0.1% N als HNO_3 . Die Säuren J bis Q, Mischungen gleicher Vol. der Säuren A bis H und R bis Z, weisen 0.05 N als HNO_3 und 0.05 N als $NO_2 \cdot SO_3H$ auf. Die Säuren R bis Z enthalten ebenfalls genau 0.1% N; von diesem aber möglichst viel im Zustande von Nitrosylschwefelsäure. LUNGE u. SCHMID (*a. a. O.*, 669). — In Gegenwart von H_2O_2 ist Pb ebenfalls unl. in verd. H_2SO_4 . Aus Bleipulver bildet sich zum Teil $PbSO_4$. E. SALKOWSKI (*Chem. Ztg.* 40, (1916) 449).

Art des Bleis: W. H_2SO_4 greift reines Pb stärker an als Sb-haltiges. CALVERT u. JOHNSON (*Dingl.* 167, (1863) 358); HASENCLEVER (*Dingl.* 205, (1877) 125). Die Ergebnisse von CALVERT u. JOHNSON sind wegen mangelhafter Analysen wertlos. LUNGE u. SCHMID (*Z. angew. Chem.* 1892, 640). Auch Cu-haltiges Pb besitzt eine weitaus größere Widerstandsfähigkeit. MACTEAR (*Chem. N.* 41, (1880) 236). Elektrolyt-Pb (99.998%ig) widersteht konz. H_2SO_4 bis 310°. LANCASTER (*J. Soc. Chem. Ind.* 38, (1919) 408). Konz. H_2SO_4 wirkt auf raffiniertes Pb bis 280° nicht ein. Die größte Widerstandsfähigkeit wird sicherer bei Ggw. von 0.02 bis 0.05% Cu erreicht. Auch bei Ueberwiegen von Cu gegenüber andern Verunreinigungen ist die Angriffstemp. sehr hoch. So wirkt bei Gegw. von 0.017% Cu konz. H_2SO_4 lebhaft auf 99.972%ig. Pb erst bei 300°, auf 99.674%ig. (Hauptverunreinigung 0.3% Sb) schon bei 260°. Ähnlich wie Cu verhält sich Te, sodaß z. B. 99.981%ig. Pb, das bei 220° lebhaften Angriff erfährt, ihn nach Zusatz von 0.2% Cu bei 315°, nach Zusatz von 0.2% Te bei 316° zeigt. Von geringerer schützender Wrkg. sind Ag, As, S und Sn (lebhafter Angriff nach Zusatz von je 0.2% bei 262°, 260°, 238°, 232°), von keiner Sb (220°). Den Angriff erleichtern Zn und Bi (200° und 135°). C. E. BARRS (*J. Soc. Chem. Ind.* 38, (1919) 407). Eine kleine Menge Zn im Pb veranlaßt eine viel schnellere Einw. der H_2SO_4 , als jede andere Verunreinigung. H. W. ROWELL (*J. Soc. Chem. Ind.* 38, (1919) 407). Mit reinem Pb und reiner H_2SO_4 von 54° B \acute{e} steigen schon bei 40° kleine Gasblasen auf. Bei 80° tritt eine ganz deutliche Gasentw. (H und H_2S) auf, die sich mit zunehmender Temp. bedeutend steigert. Mit Sb-haltigem Pb fängt erst bei 85° eine kaum sichtbare Gasentw. an, die sich auch bei 100° nur bei genauer Beobachtung erkennen läßt. Erst bei 140° beginnt die Entw. stärker zu werden. HASENCLEVER. Das reine Pb muß bei viel schwächerem Angriff eine große, das Sb-haltige Pb eine nur verschwindend kleine Gasmenge liefern. Das mit Weichblei entwickelte Gas entsprach 0.0015 bis 0.0112 g Pb auf 1 qcm Bleioberfläche, das mit Hartblei (1.8% Sb) entwickelte 0.000093 g, das mit Antimonblei entwickelte nur 0.000086 bis 0.000075 g. LUNGE u. SCHMID (*a. a. O.*, 645). Dagegen greift nach H. v. D. PLANITZ (*Dingl.* 215, (1875) 442) H_2SO_4 verschiedener Konz. bis 66° B \acute{e} in der Wärme reines Pb am wenigsten an, während Pb mit 10% Sb bei 100° am stärksten und nur in der Kälte am wenigsten angegriffen wird. Ebenso verliert nach J. GLOVER (*Chem. N.* 45, (1882) 105) eine Pb-Platte, die bei gleichzeitiger Ggw. anderer Säuren, besonders der N enthaltenden (wie dies beim Bleikammerprozeß der Fall ist), in 110 Tagen 7.5% verloren hatte, durch Zusatz von 0.1% bis 0.75% Cu 8.7%, nnter Zusatz von 0.1% bis 0.5% Sb bis zu 11.9% ihres Gewichts. COOKSON u. SANDERSON (*Chem. N.* 45, (1882) 105) fanden auf Zusatz von 0.1% bis 1.0% Sb bei stärkeren Säuren durchweg ebenfalls eine mit dem Sb-Gehalt stetig wachsende bedeutende, bei verd. Säuren (D. 1.55)

eine kleine Verschlechterung. PITKIN (*J. Soc. Chem. Ind.* 4, (1885) 460) gelangte zu ganz ähnlichen Ergebnissen. Nach HOCHSTETTER (*Bull. Soc. Ind. du Nord de la France* 1890, 231) soll das Sb (etwa 0.2%) das Pb gegen die Säure schützen. Verss. an Schutzblechen für den Ausfluß aus dem Liebig'schen Kühler bei H_2SO_4 -Apparaten ergaben, daß die gleichzeitig mit Cu und Sb legierten Sorten am widerstandsfähigsten waren, nächst dem die mit Cu allein, zuletzt die mit Sb allein legierten Sorten. HOCHSTETTER. — In der Wärme ist in allen Fällen das reine Pb widerstandsfähiger als das Sbhaltige. LUNGE u. SCHMIDT (*a. a. O.*, 647). Mit 5% bis 10% Sb legiertes Pb löst sich langsam und stetig auf, zuletzt bei etwa 230° bis 240°; mit 1% Sb legiertes wird erst bei 250° stärker angegriffen und bei 280° völlig gelöst. BAUER u. MERTENS. Mit 1% Sb legiertes Weichblei zeigt bei 175° schwache, bei 225° stärkere, von da ab immer mehr zunehmende Gasentw.; bei 275° bis 280° tritt dasselbe stürmische, augenblickliche Lösen ein wie bei reinem Weichblei, unter B. von SO_2 und S. Verlust bei Erhitzung im offenen Kolben mit reiner H_2SO_4 , D. 1.66, (Sdp. 180°) in 10 Stunden bei 220° bis 225° 5975.1 g Pb auf 1 qm Metalloberfläche; Verhältniszahl (22.43 = 100) 2664; D. der Endsäure 1.77 bei 10°. Das Antimonblei wird demnach ungeachtet der höheren Zersetzungstemp. bei 225° schon 26.5 mal mehr angegriffen als Jungferblei. Am widerstandsfähigsten ist noch das mit 0.2% Sb, am wenigsten widerstandsfähig das mit 1.8% Sb, etwas mehr das mit 18% Sb (infolge seines Gehaltes von 0.1% Cu). Die Unterschiede wachsen schnell mit dem Steigen der Temp. Nitrose greift bei konz. Säure alle Pb-Sorten bei allen Temp. stärker an als reine Säure, namentlich bei Luftzutritt; mit Zunahme des Sb-Gehaltes steigt der Gewichtsverlust unverhältnismäßig. Weichblei (Freiberg) verlor nach 8 Tagen bei gewöhnlicher Temp.: durch reine Säure, D. 1.84, bei Luftzutritt 128.1 g, durch Nitrose bei Luftabschluß 159.5 g, bei Luftzutritt 188.1 g Pb für 1 qm Oberfläche; Hartblei (1.8% Sb) entsprechend 130.2, 161.7, 190.1 g; Antimonblei (18% Sb) entsprechend 149.1, 200.1, 228.5 g. Ein geringer Zusatz von Sb scheint das Weichblei vor der Einw. der Säure in der Kälte etwas, jedoch nur in sehr unbedeutendem Grade zu schützen. Bei 100° ist Weichblei am widerstandsfähigsten gegen H_2SO_4 ; dann folgt Antimonblei (18% Sb), darauf Hartblei (1.8% Sb). Nach 6 Stunden bei 100° verlor Weichblei (Freiberg) durch reine Säure, D. 1.8, bei Luftzutritt 86.8 g, durch Nitrose bei Luftabschluß 91.10 g, bei Luftzutritt 106.0 g Pb für 1 qm Oberfläche; Hartblei entsprechend 304.4, 411.1, 464.5 g Pb; Antimonblei entsprechend 194.0, 345.6, 379.5 g. Bei 200° greift H_2SO_4 viel stärker an, Antimonblei meist etwas mehr als Hartblei. Nach 3 Stunden bei 200° verlor Weichblei (Freiberg) durch reine Säure, D. 1.84, bei Luftzutritt 277.6 g, durch Nitrose bei Luftabschluß 261.1 g, bei Luftzutritt 428.4 g Pb für 1 qm Oberfläche; Hartblei entsprechend 3833.3, 3475.1, 3877.3 g; Antimonblei entsprechend 2400.0, 3525.9, 3989.4 g; nach 6 Stunden Weichblei 565.4, Hartblei 7398.5, Antimonblei 5217.9 g. Verd. H_2SO_4 wirkt bei 100° und 200° am wenigsten auf Weichblei, mehr auf Pb-Sb-Legierungen und von diesen am meisten auf Antimonblei. Hier steigt also der Gewichtsverlust regelmäßig, wie bei konz. Säuren bei 200°, mit dem Sb-Gehalte. Bei 100° ist dies noch in geringem Grade der Fall; bei 200° aber werden die Unterschiede sehr groß. Die Nitrose zeigt bei Weich- und Hartblei schwächere Wrkg. als reine Säure, während bei Antimonblei das normale Verhältnis eintritt. Weichblei (Freiberg) verlor nach 6 Stunden bei 100° durch verd. reine Säure, D. 1.725, bei Luftzutritt 47.0 g, durch Nitrose bei Luftabschluß 31.0 g, bei Luftzutritt 37.4 g Pb für 1 qm Oberfläche; Hartblei entsprechend 48.8, 47.2, 46.3 g; Antimonblei entsprechend 52.5, 78.8, 76.5 g. Nach 6 Stunden bei 200° verlor durch verd. reine Säure, D. 1.725, Weichblei 191.9, Hartblei 1503.2, Antimonblei 2198.9 g Pb für 1 qm Oberfläche. LUNGE u. SCHMIDT (*a. a. O.*, 647). Cu-haltiges Pb wird bei gewöhnlicher Temp. von konz. reiner H_2SO_4 mehr als das reine Pb angegriffen; das 0.2% Cu enthaltende Pb jedoch ebenso oder doch nur unwesentlich mehr als reines Pb. Mit 0.2% Cu legiertes Weichblei zeigt erst bei 260° dentliche Gasentw., die bis zum Sdp. (310°) etwas zunimmt. Beim Sieden löst sich das Pb sehr langsam auf, während Weichblei bei neunstündigem Erhitzen mit H_2SO_4 , D. 1.66, bei 240° bis 255° 5752.5 g Pb auf 1 qm Metalloberfläche verliert (Verhältniszahl (21.62 = 100) 2661, D. der Endsäure 1.81), verliert mit 0.2% Cu legiertes unter den gleichen Bedingungen 216.2 g (Verhältniszahl 100). Bei einem anderen Vers. verlor Weichblei mit H_2SO_4 , D. 1.66, in 10 Stunden bei 235° 2724.7 g Pb auf 1 qm Metalloberfläche (Verhältniszahl (16.00 = 100)

1703, D. der Endsäure 1.79), mit 0.2% Cu legiertes 160.0 g (Verhältniszahl 100). Demnach tritt der schützende Einfluß des Cu bei hohen Temp. in ganz bedeutendem Maße auf. Bei 235° ist die Cu-Legierung 17 mal widerstandsfähiger als Jungferblei, bei 255° 26.5 mal. Nitrose wirkt in allen Fällen viel stärker, ohne große Unterschiede zwischen reinem und Cu-haltigem Pb. Nach 30 Tagen bei gewöhnlicher Temp. verlor Weichblei (Köln) durch konz. reine H₂SO₄, D. 1.841, 348.1 g, durch Nitrose 1062.5 g Pb für 1 qm Oberfläche; Weichblei mit 0.02% Cu entsprechend 419.7 und 1002.4 g; Weichblei mit 0.1% Cu entsprechend 773.8 und 975.9 g; Weichblei mit 0.2% Cu entsprechend 355.4 und 1028.2 g; Weichblei mit 1.0% Cu entsprechend 956.0 und 1204.3 g. Bei 100° wirken alle Sorten konz. reiner H₂SO₄ und Nitrose auf alle Pb-Sorten bis 0.2% Cu-Gehalt etwa gleich ein. Nitrose greift etwas stärker als reine Säure an. Bei 200° zeigt sich bei 10 stündiger Einw. von konz. reiner H₂SO₄ zwischen Weichblei und solchem mit 0.02% Cu kein Unterschied; bei höherem Gehalt an Cu ist der Angriff merklich schwächer. Bei dreistündiger Einw. zeigt sich ein entsprechend geringer Unterschied. Konz. Nitrose verhält sich umgekehrt, indem sie augenscheinlich auf Cu-haltiges Pb eher stärker wirkt. Bei 200° wird das reine Pb von reiner Säure um etwa 20% stärker, von nitroser Säure um etwa 10% weniger als das Pb mit 0.2 Cu angegriffen. Der Gesamtangriff bei 200° ist 7 bis 8 mal so stark als bei 100°. Nach 10 Stunden bei 200° verlor Weichblei (Köln) durch reine H₂SO₄, D. 1.841, 601.4 g, durch Nitrose 615.3 g Pb für 1 qm Oberfläche; Weichblei mit 0.02% Cu entsprechend 605.1 und 651.8 g; Weichblei mit 0.1% Cu entsprechend 486.4 und 659.6 g; Weichblei mit 0.2% Cu entsprechend 496.1 und 652.4 g; Weichblei mit 1.0% Cu entsprechend 492.0 und 643.2 g. Für verd. H₂SO₄, D. 1.720, ist der Angriff für alle Pb-Sorten bis 0.2% Cu gleich. In allen Fällen wirkt verd. Nitrose etwa 30% weniger ein als reine Säure. Der Gesamtangriff ist bei verd. Säuren niedriger als bei konz. LUNGE u. SCHMID.

3. Sulfate. — Unl. in K₂SO₄-Lsg. Pb erleidet in einer Lsg. von 1 g K₂SO₄ in 100 ccm W. keine Gewichtsabnahme; in der Lsg. konnte keine Spur Pb nachgewiesen werden. A. WAGNER (*Bayr. Ind.-Gewerbebl.* 1876, 1; *Dingl.* 221, 261; *J. B.* 1876, 217). Etwas l. bei Ggw. von KNO₃. Die Lsg. von 0.504 g K₂SO₄ und 0.070 g KNO₃ in 1 l löst in 72 Stunden 0.5 mg Blei. P. MUIR (*Chem. N.* 25, 294; *Dingl.* 205, 542; *J. B.* 1872, 252). — Etwas l. in Na₂SO₄-Lsg. 0.200 g Na₂SO₄ in 1 l W. lösen von 5600 qmm Metalloberfläche in 72 Stunden 0.8 mg Pb, 0.400 g Na₂SO₄ in 72 Stunden 0.5. MUIR. 100 g Na₂SO₄ in 1 l W. lösen von 1 qdm Metalloberfläche in 7 Tagen bei 20° 0.0076 g Pb, in 2 Stunden bei 100° 0.0058. LUNGE u. WEIBEL (*Chem. Ind.* 9, (1886) 47; *Dingl.* 261, (1886) 133). Etwas mehr l. bei Ggw. von KNO₃. Die Lsg. von 0.212 g Na₂SO₄ und 0.040 g KNO₃ in 1 l W. löst von 5600 qmm Metalloberfläche in 24 Stunden 0.8 mg Pb, in 48 Stunden 1.0; die Lsg. von 0.200 g Na₂SO₄, 0.100 g K₂CO₃ und 0.020 g NH₄NO₃ in 72 Stunden 0.4 mg Pb; die von 0.200 g Na₂SO₄, 0.100 g CaCl₂ und 0.040 g K₂CO₃ 0.1. MUIR. — Etwas l. in CaSO₄-Lsg. Die Lsg. von 0.252 g CaSO₄ in 1 l W. löst in 24 Stunden 0.4, in 72 Stunden 0.8 mg Pb von 5600 qmm Metalloberfläche; die von 0.408 g CaSO₄ in 24 Stunden 0.4 mg, in 48 Stunden 1.0. MUIR.

4. Andere Säuren des Schwefels: Na₂S₂O₈ oxydiert geschm. Pb unter Auftreten von bläulich-weißem Licht beim Festwerden der Masse. J. A. WILKINSON (*J. Phys. Chem.* 13, (1909) 691; *C.-B.* 1910, I, 893). — Na₂S₂O₈-Lsg. bildet PbS beim Erhitzen. F. FAKTOR (*Pharm. Post* 38, (1905) 219).

n) Gegen Halogensäuren und deren Salze. — 1. HFl greift bei keiner Temp. unter ihrem Sdp. an. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — 2. HFISO₃ (entstanden durch Einw. von fl. HFl auf fl. SO₃) wirkt schnell unter B. von PbSO₄ und PbFl₂ ein. T. E. THORPE u. W. KIRMAN (*J. Chem. Soc.* 61, 921; *Chem. N.* 66, 276; *Z. anorg. Chem.* 3, 63; *J. B.* 1892, 550). — 3. HCl wirkt viel schneller als H₂SO₄. A. J. HALE u. H. S. FOSTER (*J. Soc. Chem. Ind.* 34, (1915) 464). HCl unter Mitwirkung der Luft greift nur sehr langsam an,

unter B. von PbCl_2 . HCl von D. 1.12 entwickelt mit reinem Pb zahlreiche H-Bläschen. STOLBA (*J. prakt. Chem.* 94, (1865) 114; *Techn. J. B.* 11, (1865) 208). K. HCl zerstört Bleigefäße, h. schnell. J. P. SHARPLES (*Chem. N.* 50, 126; *J. B.* 1884, 424). In $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ löst sich Bleipulver (feinstes) zum großen Teil, kompaktas nicht reichlich. E. SALKOWSKI (*Chem. Ztg.* 40, (1916) 449). [Ueber das Verhalten von Pb gegen HCl bei der Elektrolyse s. den Abschnitt „Allgemeines über Legierungen und Verbindungen.“] — 4. HJ bildet kristallinisches PbJ_2 . DEVILLE (*Compt. rend.* 42, (1856) 894). — 5. KCl-Lsg. verhält sich wie NaCl-Lsg. A. WAGNER (*Dingl.* 221, 259; *J. B.* 1876, 217). — 6. NaCl-Lsg. greift reines Pb an. Das Pb bedeckt sich allmählich mit einer aus PbCl_2 , Pb(OH)_2 und PbCO_3 bestehenden Kruste, während gleichzeitig die Lsg. bleihaltig wird. Das käufliche Kochsalz übt diese Wirkung im stärkeren Grade aus reines NaCl. Selbst feuchtes NaCl nimmt in Berührung mit Pb oder bleihaltigem Sn sehr schnell nachweisbare Mengen von Pb auf. C. REICHEL (*N. Jahrb. prakt. Pharm.* 21, 150; *J. B.* 1864, 748). 0.5 g NaCl in 100 cem W. greift Pb bei Zutritt von CO_2 -freier Luft unter B. eines starken Nd. zwar siebenmal so stark an wie dest. W., jedoch läßt sich in der Lsg. kein Pb durch H_2S nachweisen. Die Gewichtsabnahme auf je 11.831 qcm Oberfläche beträgt 21 mg. Bei Zutritt von Luft und CO_2 ist die Einw. auf Pb fast nur halb so stark wie in CO_2 -freier Luft. Es bildet sich kein Nd., jedoch geht viel Pb in Lsg. Die Gewichtsabnahme auf je 11.831 qcm Oberfläche beträgt 12 mg. WAGNER. Gesättigte NaCl-Lsg. löst in 8 Tagen bei 20° 0.019% Pb, in 2 Stunden bei 100° 0.029% Pb; oder in g auf 1 qdm in 8 Tagen bei 20° 0.010, in 2 Stunden bei 100° 0.015. LUNGE u. WEIBEL. Legt man Bleiblech 24 Std. in neutrale 30%ige NaCl-Lsg. und bewahrt es dann 3 Jahre trocken auf, so wird es weiß durch B. von Pb(OH)_2 , PbCO_3 . Durch Einw. von NaCl, W., O und CO_2 entsteht zunächst Pb_2OCl_2 und 2NaHCO_3 , aus diesen basisches Bleicarbonat. C. MATIGNON (*Compt. rend.* 154, 1609; *C.-B.* 1912, II, 485). — 7. CaCl_2 -Lsg. löst etwas, mehr bei Ggw. anderer Salze, namentlich NH_4NO_3 . Die Lsg. von 0.250 g CaCl_2 in 1 l W. löst von 5600 qmm in 24 bis 72 Stunden 0.5 mg Pb; die von 0.060 g CaCl_2 und 0.020 g NH_4NO_3 in 1 l W. in 72 Stunden 1.8; die von 0.100 g CaCl_2 , 0.040 g K_2CO_3 und 0.200 g Na_2SO_4 in 1 l W. 0.1. MUIR. — 8. Geschm. PbCl_2 löst sehr wenig Pb (elektrol. gefälltes). Mit der Temp. wächst die Löslichkeit stark (von 0.000154% bei 550° auf 0.000374% bei 610° , 0.000410% bei 615° und 0.000746% bei 640°), noch schneller die Lösungsgeschwindigkeit, sodaß bei 700° die Schmelze sehr bald mit Pb gesättigt ist. Die Löslichkeit wird durch Alkalichlorid vermindert. R. LORENZ, G. v. HEVESY u. E. WOLFF (*Z. physik. Chem.* 76, (1911) 732). — 9. NaClO-Lsg. (mit 67% wirksamem Cl und 57% NaClO) greift kräftig an unter B. von braunem PbO_2 . H. P. PEARSON (*J. Soc. Chem. Ind.* 22, 731; *C.-B.* 1903, II, 1160). — 10. KClO_3 wird durch schwammiges Pb nicht reduziert; bei Ggw. von etwas H_2SO_4 wird langsam KCl gebildet. J. H. GLADSTONE u. A. TRIBE (*J. Chem. Soc.* 43, 347; *J. B.* 1883, 390). Bei Einw. einer 6.3%ig. KClO_3 -Lsg. auf Bleigefäße werden bei einer Kochdauer von 7 Stunden erhalten 64.30 g oxydiertes Metall und 12.76 g zerlegtes Chlorat für 1 qm Pb; durch 25%ig. Lsg. 151.12 bzw. 29.81; durch 20° Bé starke Lsg. von KClO_3 und Ca(ClO)_2 (erhalten durch Einleiten von Cl in Kalkmilch) 437.70 bzw. 86.31. G. LUNGE u. A. DEGGLER (*J. Soc. Chem. Ind.* 4, 32; *Monit. scient.* [3] 15, 484; *J. B.* 1885, 2070). — 11. HJO_3 -Lsg. greift weder in der Kälte noch beim Erhitzen an. A. DITTE (*Compt. rend.* 70, 621; *Ann. Chim. Phys.* [4] 21, 5; *Ann.* 156, 336; *J. B.* 1870, 252).

o) Gegen andere anorganische Verbindungen. — Ueber das Verhalten von Pb gegen Verunreinigungen des W. s. unter r²); gegen Säuren des P. Borfluorwasserstoffsäure, Silicofluorwasserstoffsäure, Chromsäure und ihre Salze bei der Elektrolyse s. den Abschnitt „Allgemeines über Legierungen und Verbindungen.“ Ueber Reduktion von TiV -Lsgg. durch Bleischwamm und an Bleikathoden siehe *ds. Handb.* III, 1, 1211. — $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -

Lsg. wird reduziert, mehr bei Verwendung des Pb als feste oder bewegliche Elektrode bei der Wechselstrom-Elektrolyse, im Verhältnis 21.0:84.0:76.4. P. WENGER u. D. MIDHAT (*Ann. chim. anal.* 17, 321; *C.-B.* 1912, II, 1717). Aus kolloiden Au- und Pt-Lsgg. werden die Metalle gefällt, besonders schnell bei rauher Oberfläche des Pb oder feiner Verteilung. E. B. SPERAR u. K. D. KAHN (*J. Am. Chem. Soc.* 46, (1918) 181).

p) *Gegen kohlenstoffhaltige Säuren und deren Salze.* — 1. KCN-Lsg. greift Pb nur sehr wenig und langsam an ohne Gasentwicklung. G. A. GOYDER (*Chem. N.* 69, 262; *J. B.* 1894, 707). — 2. K_2CO_3 -Lsg. greift etwas an. Die Lsg. von 0.310 g K_2CO_3 in 1 l W. löst in 72 Stunden 0.2 mg Pb von 5600 qmm Metalloberfläche, die von 0.516 g K_2CO_3 gleichfalls; die von 0.100 g K_2CO_3 , 0.200 g Na_2SO_4 und 0.020 g NH_4NO_3 in 1 l W. 0.4 mg; die von 0.040 g K_2CO_3 , 0.200 g Na_2SO_4 und 0.100 g $CaCl_2$ in 1 l W. 0.1. MUIR. — 3. Na_2CO_3 -Lsg. (1 g Na_2CO_3 in 100 ccm W.) wirkt nicht ein. A. WAGNER. — 4. Fettsäuredämpfe bilden mit fein verteilter Pb (durch Reduktion von PbO) zunächst ein Salz, das dann (langsam bei 300°, glatt bei 350°) in Keton und CO_2 zerfällt. A. MAILHE (*Bull. soc. chim.* [4] 5, (1919) 616). — 5. 5.75% ige Essigsäure, Weinsäure und Citronensäure greifen bei Luftzutritt viel kräftiger an als bei Luftabschluß. F. P. HALL (*Am. Chem. J.* 4, 440; *Chem. N.* 47, 290, 300; *J. B.* 1883, 1681). Reines Pb wird von verd. Säuren nur bei Ggw. von O angegriffen. Die Auflösungsgeschwindigkeit ist nahezu unabhängig von der Stärke und Konz. der Säure (Essigsäure, Milchsäure, Salzsäure) dagegen abhängig von der Konz. des gel. O und der Rührgeschwindigkeit. Mithin ist ihr zeitlicher Verlauf im wesentlichen durch die Diffusionsgeschwindigkeit des gel. O bedingt. O. SACKUR (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 22, 205; *C.-B.* 1904, II, 1106). In Eisessig + H_2O_2 löst sich Bleipulver (feinstes) so reichlich, daß die Lsg. durch H_2SO_4 zu einem dicken Brei von $PbSO_4$ erstarrt, kompaktes Pb langsam, jedoch ziemlich reichlich. E. SALKOWSKI (*Chem. Ztg.* 40, (1916) 449). Essigsäure löst langsam, weil der schützende polarisierende H allmählich (wohl durch die in der Säure gel. Luft) entfernt wird. Geschieht dies durch oxydierende Mittel schnell, so steigt der Angriff sehr stark (z. B. gel. durch 190 ccm n. Essigsäure und 5 ccm H_2O_2 6.40 g Pb gegen 0.20 ohne H_2O_2 bei 37.5° in 45 Std.). Amalgamation vermindert das Lösen wenig (z. B. von 0.20 auf 0.15 g), weil es das über dem Potential des Pb liegende Entladungspotential des H nur wenig steigert. Dagegen setzt As (0.25 g Na_3AsO_4 in 190 ccm Essigsäure) den Angriff des Pb stark herab (von 0.21 auf 0.05 g), weil das Entladungspotential des H an As sehr erhöht ist. O. P. WATTS u. N. D. WHIPPLE (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 32, (1918) 267). Verminderung des Atm.-Drucks setzt den Angriff durch Essigsäure herab (z. B. von 0.084 auf 0.037 g). WATTS u. WHIPPLE (277). Der stärkere Angriff von Handels-Pb als von reinem Pb durch schwache Säuren ist zum größeren Teil bedingt durch interkristalline Verunreinigungen, die im wesentlichen unl. in der festen Phase sind. H. S. RAWDON (*Am. Inst. Min. Eng.*; *Chem. Met. Engng.* 22, (1920) 346). Bleimedailles können durch organische Säuren angegriffen werden, die sich durch den Schweiß der Hände auf ihnen bilden. F. RATHGEN (*Chem. Ztg.* 27, (1903) 825). — 6. Aethylschwefelsäure greift Pb an, besonders stark, wenn el. Ströme wirksam werden. I. L. C. ECKELT (*Chem. Ztg.* 75, (1911) 1131); O. SCHAAL (*Chem. Ztg.* 44, (1920) 741). Die Widerstandsfähigkeit des Pb wächst mit der Reinheit. SCHAAL. — 7. Gerbstofflsg. löst. F. SOUTHERDEN (*J. Soc. Chem. Ind.* 37, (1918) 86). — 8. Naphthensäure wirkt stark, SCHIRMONSKY (*Nephtanoje Djelo* 1912, No. 6, 17; *Chem. Ztg.* 36, (1912) *Rep.*, 465); bei Zutritt der Luft. REFERENT CH. *der Chem. Ztg.* [Ueber das Verhalten von Pb gegen Essigsäure und p-Phenolsulfosäure bei der Elektrolyse s. den Abschnitt „Allgemeines über Legierungen und Verbindungen.“]

q) *Gegen andere organische Stoffe.* — [Ueber Einw. von C_2H_2 , CN und chlorierten Kohlenwasserstoffen s. Abschnitt g), S. 79, 80.] — 1. Terpentinöl greift stark an. J. MERRICK (*Am. Chemist* 4, 289; *J. B.* 1874, 279). Beim Erwärmen von frisch dest. Terpentinöl mit Bleischnitzeln auf dem Wasserbade wurden gelöst: nach 2 tägiger Einw. 0.085% Pb, nach 8 tägiger 0.265, nach 14 tägiger 0.715; ebenso durch altes Terpentinöl 0.578, 0.982, 1.851% Pb. [Andere Zahlen im Original.] C. ENGLER u. E. KNEIS (*Dingl.* 263, 193; *J. B.* 1887, 2501). — 2. Auch Harzöl greift an. Frisch gereinigtes nimmt bei gewöhnlicher Temp. nach 8 Tagen Spuren Pb, nach 14 Tagen 0.024% auf; auf dem Wasserbade nach 2 Tagen 0.130%, nach 8 Tagen 0.380, nach 14 Tagen 0.880. An der Luft gestandenes nimmt entsprechend 0.073, 0.185, 0.670, 1.190, 2.711% Pb auf. [Andere Zahlen im Original.] ENGLER u. KNEIS. — 3. Petroleum, das in mit Pb ausgekleideten Gefäßen aufbewahrt wird, greift schnell an, wobei ein brauner, aus dem Oxydhydrat, Karbonat und Valerat des Pb bestehender Nd. sich bildet, W. FOX (*Chem. N.* 58, 39; *J. B.* 1888, 2647); greift Pb stärker an als Argentan und Messing. A. GAWALOWSKI (*Z. anal. Chem.* 38, 769; *J. B.* 1899, 290). Pb-Späne von etwa 1 mm Dicke gingen in etwa 8 Wochen unter Petroleum gänzlich in gelbes Oxyd über. J. SCHIEL (*Ber.* 12, 507; *J. B.* 1879, 191). Beim Stehenlassen von Pb unter einer Schicht amerikanischen Erdöls war selbst nach längerer Zeit (4 Monate) nur eine sehr geringe Einw. zu beobachten. Von den einzelnen Fraktionen hatte der unter 230° siedende Teil nach 4 Monaten noch keine bestimmbar Mengen Pb, der von 230° bis 300° siedende Teil 0.0026%, der über 300° siedende Teil aber 0.0244% seines Gew. an Pb gelöst. Stärker ist der Angriff bei höherer Temp. und bei einem Ueberschuß an Luft. Es wurden von amerikanischem Brenneröl gelöst und in Oxyd umgewandelt: nach 8 Tagen 0.130 Pb und 3.351 PbO, nach 14 Tagen 0.286 Pb und 6.818 PbO, von Fraktion 150° bis 230° unter den gleichen Verhältnissen: kein Pb und 2.630 PbO bzw. Spur Pb und 5.463 PbO; von Fraktion 230° bis 300° Spur Pb und 3.102 PbO bzw. 0.002 Pb und 6.327 PbO; von Fraktion über 300° 0.144 Pb und 3.479 PbO bzw. 0.324 Pb und 6.493 PbO; von Paraffin: 0.176 Pb und 3.570 PbO bzw. 0.415 Pb und 7.107 PbO. [Andere Zahlen im Original.] ENGLER u. KNEIS. Wird Pb mit säurefreiem Petroleum im geschlossenen Rohr im Wasserbade erhitzt, so bildet sich nur PbO. Ein Gemisch von Petroleum und Valeriansäure gibt unter den gleichen Bedingungen $Pb(OH)_2$ und $PbCO_3$. FOX. — 4. Fette Oele greifen bei längerer Berührung erheblich an. MACADAM (*Pharm. Trans.* [3] 8, (1878) 463). Mineralschmieröl wirkt sehr wenig ein. GAWALOWSKI. Schmalzöl, Walratöl und Walfischtran greifen am meisten, Olivenöl am wenigsten an. REDWOOD (*J. Soc. Chem. Ind.* 5, (1886) 362). Sesamöl trübt sich weiß bei tagelangem Stehen über gekörntem Pb. Auch wird Pb von Speiseöl aus einer Pb-Sb-Legierung aufgenommen. P. SCHINDLER (*Z. öffentl. Chem.* 19, (1913) 132). Leinöl braucht bei Ggw. von Pb zur vollständigen Oxydation 24 Stunden. LIVACHE (*Compt. rend.* 124, 1520; *J. B.* 1897, 874). — 5. Aetherische Oele werden beim Schütteln ihrer wss. Lsgg. mit Pb von diesem adsorbiert, leichter als von Sb, Cu, Cd, Zn, Fe und Sn, am meisten Eugenol. F. C. MATHERS u. A. B. LEIBLE (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 31, (1917) 271; *Met. Chem. Engng.* 16, (1917) 587). — 6. 95% ig. Alkohol (250 ccm A. wurden in weißgläsernen Flaschen mit Korkverschluß mit 30 g Pb 6 Monate lang in Berührung gelassen) greift Pb an. MALMÉJAC (*J. Pharm. Chim.* [6] 13, 169; *C.-B.* 1901, I, 607). Hochprozentiger A. (95 bis 96 Vol.-%) wirkt weder in reinem, noch im denaturierten Zustande ein; 90% ig. denaturierter greift an (stärker als Fe, Cu und Messing). Der Angriff wird durch den Gehalt an W., noch mehr andrerseits durch den rohem Methylalkohol bedingt, während Pyridin ohne Einfluß ist. G. HEINZELMAAN (*Z. Spiritusind.* 27, 399; *C.-B.* 1904, II, 1099). Dünne Bleibleche über A., durch den O_3 geleitet wird, werden in einigen Tagen in gelbes Bleiäthylat, $Pb(OC_2H_5)_2$, verwandelt. Die durch O_3 eingeleitete Rk. kann durch trockenen O_2 zu Ende geführt werden. F. M. PERKIN (*Proc. Chem. Soc.* 24, 179; *C.-B.* 1909, I, 735). — 7. Vergorene Maische greift sehr wenig an. GAWALOWSKI. An

Wein geben Kapseln mit schwacher Verzinnung schon in 24 Std., solche mit stärkerer erst nach mehreren Tagen Pb ab. TH. SUDENDORF (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* 24, 386; *C.-B.* 1912, II, 1572). — 8. Milch löst Pb. BAUM u. SEELIGER (*Arch. Tierheilk.* 1895, Nr. 4 u. 5; *Milchztg.* 25, 87; *J. B.* 1897, 918). Kapseln mit mindestens 5% Verzinnung geben kaum Pb an Milch ab. SUDENDORF. — 9. Aus der Lsg. von Cellulose in der Lsg. von CuCO_3 in NH_3 fällt Pb Cellulose und Cu aus. H. RIESENFELD u. F. TAURKE (*Ber.* 38, (1905) 2798). — 10. Zucker-Lsg. scheint auf Pb nicht einzuwirken. D. KLEIN u. A. BERG (*Compt. rend.* 102, 1170; *Bull. soc. chim.* [2] 45, 854; *J. B.* 1886, 2149). — 11. In die Konserven pflanzlicher und tierischer Nahrungsmittel [s. auch unter Vorkommen] gelangt das Pb meist durch die Verlötung. In Bleibüchsen aufbewahrte Gemüse, die dem Pariser Verkehr entnommen waren, hatten durchschnittlich einen Bleigehalt von 2,5 mg in kg. Er wächst mit der Zeit der Aufbewahrung. Nach einem Jahre wurden durchschnittlich in 1 kg 1,2 mg, nach 2 Jahren 2,1 mg und nach 3 Jahren 4,2 mg Pb gef. Büchsen mit Sardinen enthielten 20 bis 50 mg Pb in 1 kg Fisch; das Olivenöl der Büchsen noch mehr Blei. In 1 kg Gänseleber-Pastete waren 11,8 mg Pb, entsprechend 43 mg Oleat vorhanden. Hmmer in Büchsen enthielten im Mittel 27 mg Blei. A. GAUTIER (*Bull. Acad. Méd.* 10, (1881) II, 1825; *Le cuivre et le plomb, Paris* 1883, 132; *Aerztl. Rund.* 10, 178; *C.-B.* 1884, 347); auch bei G. WOLFFHÜGEL (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 2, (1887) 135). Schwach gesalzenes amerikanisches Ochsenfleisch (Corned beef), das in gut verzintem und außen verlöteten Bleibüchsen konserviert war, enthielt nach GAUTIER keine Spur Pb, während SCHÜTZENBERGER u. BOUTENY (*Ann. hyg.* [4] 5, (1881) 209) 80 mg bei 1,48 g Pb in 1 kg Büchsen-Rindfleisch (Marine-Lieferung) fanden. NEUMANN (*Aerztl. Mitt. aus Baden* 1839, Nr. 2, 9) teilt mit, daß BIRNBAUM in 145 g von den äußeren, dem Blech zugekehrten Fleischschicht nach Entfernung des Lötmetalls 0,01 g Pb bestimmte, dagegen BABO in der anderen Hälfte der Fleischseite kein Pb nachweisen konnte. BISCHOFF (*Gutachten d. kgl. wissensch. Deput. f. d. Medizinalwesen in Preußen vom 28. Jan. 1880*; *D. Med. Wchschr.* 1878, 46; *Industrieblätter* 1878, 38) konnte im Fleisch gel. Bleisalze nachweisen, in dem aus der Mitte der Büchse entnommenen nur Spuren. A. MAYER (*Frühlings Landwirtschaftl. Ztg.* 1880, 71) ermittelte auch nur in der obersten Schicht Corned beef 0,026 bis 0,099 g Pb, das vom Löten herrührte; die Verzinnung war bleifrei. RJÄLTSCHESWSKI (*Die hygien. Bedeutung des in Speisekammern enthaltenen Bleies, Dissert., St. Petersburg* 1886; *D. Med. Ztg.* 1886, 922) fand in verschiedenen in Blechbüchsen aufbewahrten Speisen, namentlich russischen Konserven, stets eine Beimengung von Pb (0,001 bis 0,37%). Nach TAYLOR (*Schmidts Jahrb.* 103, (1859) 232) geben die im Handel vorkommenden stark bleihaltigen Deckel mit Schraubengewinde, die als Verschluss von Konservengefäßen für eingemachte Früchte dienen, an letztere in kurzer Zeit Pb ab. WOLFFHÜGEL. Stark werden die Verschlüsse von Büchsen mit stark saurem Inhalt (z. B. Mixed Pickles) angegriffen. SUDENDORF. Aus den Deckeln von Senfbüchsen werden durch den Inhalt PbCO_3 und $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ gebildet. Der Bleigehalt der nicht angegriffenen Deckel von 93,82 und 93,40% wurde dadurch auf 91,17, 70,05 und 58% vermindert. E. SPAETH (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* 18, (1909) 650; *C.-B.* 1910, I, 560). [s. a. beim Physiologischen Verhalten der Bleiverbb.]. — 12. Succinimid wird beim Schütteln mit Bleischwamm und verd. H_2SO_4 nicht reduziert. J. TAFEL (*Z. Elektrochem.* 12, (1906) 120); J. TAFEL u. B. EMMERT (*Z. physik. Chem.* 54, (1916) 433). — 13. Knoblauchsft wirkt auf fein verteiltes Pb außerordentlich langsam (B. von PbS). M. N. BANERJEE (*Z. anorg. Chem.* 83, 113; *C.-B.* 1913, II, 1653).

r) *Gegen Wasser (reines und gewöhnliches)*. — Es sei verwiesen auf die Mitteilungen von DUMAS, E. DE BEAUMONT, BELGRAND, BULLAUD, BERTHELOT, FORDOS, LAVAL, BOBIERRE, CHAMPOUILLON, MARAIS (*Compt. rend.* 77, (1873) 1054, 1055, 1055, 1062, 1063, 1099, 1271, 1272, 1273, 1529). — r¹) *Gegen destilliertes Wasser*. a) *Gegen gewöhnliches destilliertes Wasser*. — Durch 7stündiges Stehen eines Bleistreifens in dest. W. läßt sich eine vollständig klare Pb-Lsg. erzielen. A. SCALA (*Atti dei Linc.* [5] 22, I, 155; *C.-B.* 1913, I, 1497). Gewöhnliches dest. W. wirkt heftig auf Pb. Die bei der Dest. zuerst aufgefangenen Mengen greifen stärker als die folgenden an, offenbar hauptsächlich wegen des Gehalts an NH_4 -Salzen, aber auch von Nitrten und Nitraten. W. R. NICHOLS

(*J. Gaslighting*, 18. Dez. 1883; *Repert. anal. Chem.* 4, (1884) 78; *Industrieblätter* 21, (1884) 125). Das auf gewöhnliche Weise dest. wirkt etwas stärker als das unter besondern Vorsichtsmaßregeln hergestellte [vgl. unter β], wahrscheinlich infolge geringen Gehalts an NH_3 oder Säuren. H. HEAP (*J. Soc. Chem. Ind.* 32, 771, 811, 847; *C.-B.* 1913, II, 1624). Dest. W. greift erheblich weniger an als Regenwss. [s. a. unter r^2 , 1, S. 99], BAUER u. WETZEL; viel stärker als Salze enthaltendes, R. CHRISTISON (*Chem. N.* 28, (1873) 15); stärker als harte Wässer, GUYTON DE MORVEAU, CHEVREUL (*Compt. rend.* 77, (1873) 1137); stärker als natürliches, das arm an Mineralstoffen ist. Der Angriff ist geringer für reines Pb als für seine Legierungen. P. CARLES (*J. Pharm. Chim.* [6] 12, 517; *J. B.* 1900, 197). Die Verunreinigungen des Pb mit Zn und vielleicht auch mit andern Metallen sowie mit Metalloiden scheinen, entgegen der gewöhnlichen Annahme, die Löslichkeit des Pb herabzusetzen. [Vgl. die Unters. der Paare Pb-Zn, Pb-Sn, Pb-C, Pb-Cu im Original.] SCALA. Aus einer Fe- und Cu-haltigen Bleibüchse (99.5% Pb) nahm W. in 24 Std. mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und H_2SO_4 nachweisbare Mengen Pb auf. VON DER BURGE (*Nieuw Tijdschr. voor de Pharm.* in *Nederl.* 1878, 65, 97; *J. B. Pharm.* 1878, 590).

β) *Gegen gasfreies destilliertes Wasser.* — Gasfreies dest. W. wirkt [auch auf fein verteiltes Pb, W. VAN RIJN (*Chem. Weekbl.* 5, (1908) 1)] nicht merklich. F. CLOWES (*Chem. N.* 86, 168; *C.-B.* 1902, II, 1173). Luftfrei gemachtes und vor Luftzutritt bewahrtes oxydiert nicht. R. PHILLIPS (*Chem. Gaz.* 1845, 7; *Dingl.* 45, (1845) 386); E. N. HORSFORD (*Chem. Gaz.* 1849, 295; *Dingl.* 114, (1849) 299); STALMAN (*Dingl.* 180, (1866) 366); PH. YORKE (*Phil. Mag.* [3] 5, 82; *Pogg.* 33, (1834) 110); nach G. WOLFFMÜGEL (*a. a. O.*, 502); M. MÜLLER (*J. prakt. Chem.* [2] 36, (1887) 317). Es löst in 1 000 000 T. nur 0.3 T. Pb (in H oder in der Leere). F. CLOWES (*Proc. Chem. Soc.* 18, (1902) 46). Vollkommen reines W. wirkt bei Luftabschluß nicht auf blaues Blei. NICHOLS. In der Leere dest. reines Pb wird in frischem Zustande sehr schnell von reinem W. angegriffen, gibt aber an dieses keine nachweisbaren Mengen ab, wenn O ferngehalten wird. B. LAMBERT u. H. E. CULLIS (*J. Chem. Soc.* 107, 210; *C.-B.* 1915, I, 1155). Das Pb löst sich nicht nur in lufthaltigem, sondern auch in luftfreiem Wasser. U. ANTONY u. T. BENELLI (*Gazz. chim. ital.* 26, (1896) II, 333). Bei 8-wöchigem Verweilen in 200 l luftfreiem dest. W. verlor eine Pb-Platte von 1 qm Oberfläche 1.529 g Blei. CALVERT u. JOHNSON. Dest. W., das unter besonderen Vorsichtsmaßregeln hergestellt und frei von gel. Gasen (auch H) ist, wirkt sehr wenig auf Blei. H. HEAP (*J. Soc. Chem. Ind.* 32, 771, 811, 847; *C.-B.* 1913, II, 1624). Bei Einw. auf Pb von 3.04 qcm Oberfläche enthielten 100 cem ganz frisch dest. W., dessen O durch alkal. Pyrogallussäure-Lsg. absorbiert war, nach 42 Std. 0.0069, 72 Std. 0.0078, 96 Std. 0.0092, nach 3 Monaten 0.0089 g/qcm suspendiertes Blei. 100 cem ganz frisch dest. W. im luftverdünnten Raume enthielten nach 24 Std. 0.0128 g/qcm suspendiertes Pb (in 1 Std. abgeschiedenes Pb: 0.0053), nach 40 Std. 0.0151 (0.00038), nach 48 Std. 0.0190 (0.00041), nach 144 Std. 0.0199 (0.00014). Das Pb befindet sich in kolloider Lsg., die u. Mk. (u. Ultramk. leuchtende) Körperchen in Brown'scher Bewegung [Näheres im Original; s. a. S. 96] zeigt und sich bei Berührung mit der Luft augenblicklich in kristallinisches $\text{Pb}(\text{OH})_2$ verwandelt. Der schlagendste Beweis hierfür ist die völlige Durchsichtigkeit und Farblosigkeit des mit dem Pb in Berührung gewesenen W. unter der Luftpumpe und das augenblickliche Trübe- und nach wenigen Minuten Weißwerden des W. an der Luft, sowie seine wenige Stunden darauf folgende Klärung nach Absatz des weißen $\text{Pb}(\text{OH})_2$ auf dem Boden des Gefäßes. M. TRAUBE-MENGARINI u. A. SCALA (*Z. Chem. Ind. Koll.* 6, (1910) 240). — S. a. I. PIERRE (*Compt. rend.* 78, (1874) 1265); W. C. PARSONS (*Chem. N.* 32, (1875) 82).

γ) *Bei Gehalt an Sauerstoff.* — Einfluß eines O-Gehalts im W. auf die Löslichkeit des Bleis: J. RODENBURG (*Chem. Weekbl.* 12, (1915) 494). Reines dest. W., das lufthaltig oder gegen die Berührung mit Luft nicht geschützt ist, oxydiert das Blei. PHILLIPS; HORSFORD; YORKE (*a. a. O.*, 919); A. FAISZT (*Württemberg.*

Gewerbebl. 1853, Nr. 6 u. 7; *Dingl.* 127, (1853) 317); R. KERSTING (*Dingl.* 169, (1863) 183); M. PETTENKOFER (*Bayer. Ind. Gewerbebl.* 1864, 682; *Dingl.* 175, (1865) 283); F. C. CALVERT u. R. JOHNSON (*Lond. J. arts* 1865, 296; *Dingl.* 180, (1866) 305); BALARD (*Compt. rend.* 78, (1874) 392); FORDOS (*Compt. rend.* 78, 1108; *Dingl.* 213, (1874) 163); nach WOLFFHÜGEL. Die Einw. ist bei Abwesenheit von CO_2 nur sehr schwach. M. MÜLLER. Von den Bestandteilen der Luft kommt die Wirksamkeit dem O zu. Sie wird durch CO_2 verhindert oder verzögert, ebenso verhindert durch H_2SO_4 oder l. Sulfate, weniger durch l. Carbonate, noch weniger durch $\text{Ca}(\text{OH})_2$, das in größern Mengen die Einw. sogar befördern kann. CLOWES. Namentlich oxydiert sich das Pb bei abwechselnder Einw. von W. und Luft, PHILLIPS, J. SMITH (*Chem. Soc. Quart. J.* 4, 123; *Pharm. C.-B.* 1851, 686), M. PETTENKOFER, A. BOBIERRE (*Compt. rend.* 78, (1874) 317), BESNOU (*Compt. rend.* 78, (1874) 322), nach WOLFFHÜGEL; bei unvollständigem Eintauchen aber nur im Anfange, während der schließliche Angriff derselbe wie bei vollständigem Eintauchen ist. CLOWES. O muß unter allen Umständen hinzutreten, wenn Pb sich in reinem W. auflösen soll. TH. PAUL, W. OHLMÜLLER, R. HEISE u. FR. AUERBACH (*Arb. Kais. Ges. Amt.* 23, (1906) 377), ST. RŮŽIČKA (*Arch. Hyg.* 41, 23; *C.-B.* 1902, I, 131). Zur B. von $\text{Pb}(\text{OH})_2$ genügt schon die immer vorhandene geringe Ionisierung des Wassers. P. FORTNER (*Arch. Hyg.* 54, 325; *C.-B.* 1906, I, 951). In der Leere dest. reines Pb wird kurz nach der Dest. von reinem W. und reinem O sehr schnell angegriffen, nach langem Aufbewahren in W. viel langsamer. Dieses verschiedene Verhalten kann durch die elektrolytische Theorie der Korrosion erklärt werden. Frisch dest. Pb ist durch verschiedene allotrope Modifikationen heterogen. Die sich hieraus ergebenden elektrischen Unterschiede verschwinden nur langsam. LAMBERT u. CULLIS. Beim Einleiten von O lösen 100 T. dest. W. in 24 Std. 0.013 T. Pb, in 48 Std. 0.023, in 72 Std. 0.029. CLOWES. Das Pb oxydiert sich in der Regel im Verhältnis des gel. freien Sauerstoffs. HORSFORD. Bei Ggw. von O in dest. W. nimmt [Einzelheiten im Original] die Menge des gel. Pb zunächst mit der O-Konz. stetig zu und hält sich bei 140 mg in 1 l einige Zeit auf fast gleicher Höhe, um dann plötzlich auf etwa 110 mg herabzustürzen. Wahrscheinlich handelt es sich dabei, da die Löslichkeit von der Durchflußgeschwindigkeit unabhängig ist, um eine Sättigungskonz., während die in der ersten Periode erhaltenen höheren Pb-Löslichkeiten [s. Tabelle im Original] Uebersättigungserscheinungen zuzuschreiben sind. Dafür spricht auch der plötzliche Absturz. Der Bodenkörper hat die Löslichkeit von etwa 110 mg in 1 l und ist $\text{Pb}(\text{OH})_2$ oder PbO . PAUL, OHLMÜLLER, HEISE u. AUERBACH. Bei 0.5 Millimol. O/l überzieht sich Pb mit braunem PbO , wodurch die Löslichkeit stark abfällt. Vor PbO entsteht wohl $\text{Pb}(\text{OH})_2$. M. PLEISSNER (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 26, (1907) 392). Läßt man Bleispäne mit dest. W. und CO_2 -freier Luft in einer verschlossenen Flasche stehen, so bilden sich weiße Flocken von $\text{Pb}(\text{OH})_2$. Das W. löst $\frac{1}{70\,000}$ PbO und reagiert alkal., P. A. VON BONSDORFF (*Pogg.* 41, (1837) 305); nicht alkal. WETZLAR (*Schw.* 54, (1828) 324). Das $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ist in W. vollständig unl. TRAUBE-MENGARINI u. SCALA. Der Nd. von $\text{Pb}(\text{OH})_2$ wird nicht am Metall selbst, sondern eine kleine Strecke davon sichtbar. Der dazwischen liegende „tote Raum“ dürfte von kolloider Lsg. erfüllt sein. Das kolloide Pb wird, ohne vorher in elektrolytische Lsg. überzugehen, direkt in den kristallinischen Zustand übergeführt. Dieser hängt von dem Zutreten des O ab. Das kolloide Pb selbst hat keine Neigung, größere Aggregate zu bilden und mithin auszufallen. Das Häutchen, das sich an der Oberfläche der Lsg. bildet, besteht u. Mk. ausschließlich aus feinen Lamellen, welche eine kristallinisch scharf begrenzte Oberfläche zeigen. Es sind Sechsecke. Läßt man Pb nur 1 Minute mit W. in Berührung, so beobachtet man schon Opaleszenz, aber noch keinen Nd.; die kristallinisch-kolloide Lsg. von $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ist auch u. Mk. klar. Es liegt ein Grenzfall vor, in dem das Opalisieren dem unbewaffneten Auge beweist, daß die Sole der schwachen Lsg. bereits zu $\text{Pb}(\text{OH})_2$ geworden

sind, während n. Mk. noch nichts von diesem zu sehen ist. Nach 5 Minuten langer Einw. ist das W. unter dem Mikroskop mit Nadelchen erfüllt, die lebhaft Brown'sche Bewegung zeigen und bakterienähnlich aussehen. Am Rande des Pb-Klümpchens erscheinen kleine Unebenheiten, die sich durch Zusammenfügen der runden Körperchen zu langen dünnen Nadeln umgestalten [Abbildung in Original]. [Ueber die Erscheinungen am O-haltigen Umfange des Präparats vgl. das Original.] TRAUBE-MENGARINI u. SCALA (*a. a. O.*, 246). Bei halbstündigem Schütteln von W. mit Pb-Spänen und von CO₂ freier Luft entsteht kein Hydrat, sondern eine Schicht von Suboxyd, auf das lufthaltiges W. selbst bei Ggw. von CO₂ nicht mehr einwirkt. VON BONSDORFF. S. a. HORSFORD [vgl. unter r³, 1.], STALMANN, BALARD (*Compt. rend.* 78, (1874) 392), NICHOLS; nach WOLFFHÜGEL. Durch eine Nebenrk. entsteht bei dem nassen Angriff des Pb etwas H₂O₂, das das PbO in höhere Oxyde verwandelt. LAMBERT u. CULLIS. — Beim Kochen von wenigstens 10 bis 20 g gekörntem Pb mit reinem W. entwickelt sich anhaltend eine kleine Menge H (1 bis 2 ccm nach 10 Minuten). Die Fl. trübt sich durch B. von Pb(OH)₂ und reagiert stark alkal. STOLBA (*J. prakt. Chem.* 94, 113; *J. B.* 1865, 241). — Erhöhter Druck setzt die Wrkg. von O enthaltendem W. herab, während er auf CO₂ enthaltendes ohne Einfluß ist. P. F. FRANKLAND u. W. FREW (*J. Soc. Chem. Ind.* 8, (1889) 247).

δ) *Bei Gehalt an Kohlendioxyd.* — Einfluß von CO₂ im W. auf die Löslichkeit von Pb darin: RODENBURG. CO₂ allein wirkt viel weniger als O. Das W. löst in 24 Std. 0.005% Pb (gegen 0.013, wenn es O enthält), in 48 Std. 0.008 (0.023), in 72 Std. 0.017 (0.029). CLOWES. Das gasförmige CO₂ verbindet sich beim Auflösen in W. mit diesem zweifellos teilweise zu H₂CO₃. Dieses ist als schwache Säure nur zum kleinsten Teil elektrolytisch dissoziiert. Noch schwächer ist die zweite Säurefunktion, so daß die weitere Dissoziation des HCO₃' in noch geringerem Maße stattfindet. Beide Dissoziationen gehorchen den Gleichgewichts-Gleichungen: [H'] · [HCO₃'] = k₁[H₂CO₃] und [H'] · [CO₃"] = k₂[HCO₃']. k₁ ist = 3.04 × 10⁻⁷, k₂ = 1.3 × 10⁻¹¹. J. WALKER u. W. CORMACK (*J. Chem. Soc.* 77, (1900) 5); G. BODLÄNDER (*Z. physik. Chem.* 35, (1900) 23). Aus der letzten Gleichung folgt: [CO₃"] = k₂ $\frac{[HCO_3']}{[H]}$ und in Verbindung mit der vorletzten Gleichung [CO₃"] = $\frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{[HCO_3']^2}{[H_2CO_3]}$. Da bei Ggw. von PbCO₃ als Bodenkörper [Pb"] = $\frac{L}{[CO_3'']}$ ist, so kann auch geschrieben werden: Pb" = $\frac{L \cdot k_1}{k_2} \cdot \frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3']^2}$. Also: Die Konz. der Pb"-Ionen ist direkt proportional der Konz. des freien CO₂ und umgekehrt proportional dem Quadrat der Konz. des NaHCO₃. PAUL, OHLMÜLLER, HEISE u. AUERBACH. — S. a. C. UMNEY (*Pharm. J.* [3] 5, (1875) 583); J. MILNE (*Chem. N.* 31, (1875) 77).

ε) *Bei Gehalt an Sauerstoff und Kohlendioxyd.* — Bei Zutritt von CO₂ werden die mkr. Kristalle und die kleinen Sechsecke und Sternfiguren [vgl. unter γ)] undurchsichtig und lösen sich auf, später auch die großen unregelmäßigen Nadeln. Bei einem Ueberschuß von CO₂ wird der Nd. unter dem gewöhnlichen Mk. wieder kolloid. In feuchter Kammer entstehen äußerst kleine, anscheinend kubische Kristalle, die fein gestreift sind. Dasselbe gilt für die kleinen Sechsecke und Sternformen, die sich wieder gebildet haben, so daß die ursprünglichen Nadelchen (Bakterien) wohl nicht völlig verschmolzen sind. Durch das CO₂ werden die kolloidalen Formen des Pb(OH)₂ gewissermaßen wieder frei. Vielleicht wird auch die chemische Zus. der Nadelchen verändert. TRAUBE-MENGARINI u. SCALA (*a. a. O.*, 248). Steht das W. mit CO₂-haltiger Luft in Berührung oder enthält es selbst CO₂ (frei oder halbgebunden) in Lsg., so bildet sich aus Pb(OH)₂ fortgesetzt unl. Bleioxycarbonat, das sich in weißen feinen Schuppen auf feste Gegenstände niederschlägt. Bei beschränktem Luftzutritt wird das Karbonat in seidenglänzenden Blättchen erhalten. Auch auf frischen Schnittflächen von Pb entsteht unter W. eine seidenglänzende Vegetation, nach deren Entfernung sich das Pb kristallinisch moiriert zeigt. VON BONSDORFF. Zunächst wirkt der O-, dann der CO₂-Gehalt des W. Durch gewöhnliches dest. W. geht ein Teil in Lsg., ein anderer in Aufschwemmung. Auch der gel. Teil wird von einem Filter zurückgehalten. Er

hat die Zus. Pb(OH)₂, 3PbCO₃. F. CLOWES (*Chem. N.* 85, 130; 86, (1902) 168; *Proc. Chem. Soc.* 18, (1902) 46). Bei der Einw., die der gewisser Naturwässer vergleichbar ist und als Erosionskraft bezeichnet wird, geht Pb in Lsg., wird darauf durch CO₂ niedergeschlagen („erodiertes Blei“) und durch weitere Einw. von CO₂ allmählich wieder gel. Wird durch eine solche klare Lsg. ein Strom CO₂-freier Luft geleitet, so wird das Pb wieder gefällt, wobei die Lsg. ein „seidiges“ Aussehen annimmt. Es treten folgende Rkk. auf: $Pb_2 + O_2 = 2PbO$; $2PbO + 2H_2O = 2Pb(OH)_2$; $2Pb(OH)_2 + CO_2 = HO.Pb.CO_3.Pb.OH + H_2O$; $2Pb(OH)_2 + 2CO_2 = 2PbCO_3 + 2H_2O$; $2PbCO_3 + 2CO_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 2Pb(HCO_3)_2$. Das Karbonat bildet sich so lange noch Pb vorhanden ist. Das „Seidigwerden“ durch CO₂ tritt nicht ein, wenn das dest. W. leicht angesäuert ist. In derartigen Wässern ist Pb wahrscheinlich als normales oder auch als basisches Salz zugegen. HEAP. In W. aufgel. CO₂ wirkt nicht auf Pb ein und löst, wenn nicht im Ueberschuß vorhanden, auch keine meßbare Menge PbO auf. YORKE; GUYTON DE MORVEAU; nach WOLFFHÜGEL. Es veranlaßt in W. von normalem O-Gehalt zunächst (bei 1.5 Vol.-% und mehr) keine sichtbare B. einer weißen Verb. auf dem Pb, verstärkt dann aber den Angriff immer mehr, bis er bei 2 Vol. CO₂:1 Vol. O am stärksten wird. Die Zus. des sich bildenden weißen Prod. schwankt. Einmal wurden gef. 84.41% PbO, 11.89 CO₂, 3.49 H₂O. M. MÜLLER. Mit CO₂ gesättigtes dest. W., das in eine Bleiröhre eingeführt wurde, in der sich bereits ein gegenüber dest. W. vollkommen schützender Ueberzug gebildet hatte, enthielt nach mehrstündigem Stehenlassen Pb in Lsg. E. REICHARDT (*Grundlagen der Beurteilung des Trinkwassers*, 4. Aufl., Halle a. S. 1880, 107). Diese Beobachtung ist kein Beweis für die Einw. des CO₂ auf das Metall. Dem Bleihydrokarbonat kommt eine (wenn auch sehr kleine) Löslichkeit in reinem W. zu. Bei einem Ueberschuß an CO₂ entsteht Bleibikarbonat. Es wird also ein Teil des Bleikarbonates durch CO₂ gel. WOLFFHÜGEL. S. a. CHRISTISON, YORKE, GRAHAM, HOFMANN u. MILLER, NICHOLS, bei WOLFFHÜGEL. 1 T. Bleikarbonat fordert 4000000 T. reines ausgekochtes W. zur Lsg. GRAHAM, A. W. HOFMANN u. MILLER (*Rep. by the Govern. Commission on the chem. quality of the supply of water to the Metropolis, London 1851; Chem. Soc. Quart. J.* 4, (1852) 75); nach WOLFFHÜGEL. Dest., mit CO₂ unter mäßigem Drucke gesättigtes W. löst so viel Bleikarbonat wie einem Gehalte von $\frac{1}{50\,000}$ bis $\frac{1}{60\,000}$ an PbO entspricht. YORKE bei WOLFFHÜGEL. Digeriert man basisches Bleikarbonat mit CO₂ enthaltendem W. längere Zeit, so löst es sich in solcher Menge, daß 1 l W. 0.39 g Pb enthält. R. WAGNER (*Techn. J. B.* 13, (1867) 212); nach WOLFFHÜGEL. An der Luft greift dest. W. stärker an als unter deren Ausschluß. Denn 100 ccm frisch dest. W. enthielten bei 3.04 qcm Pb-Oberfläche an der Luft nach 19 Std. 0.0221 g/qcm suspendiertes Pb (in 1 Std. abgeschieden 0.001131), nach 24 Std. 0.0325 (0.00135), nach 144 Std. 0.0993 (0.00069). Vermutlich löst sich also nach einigen Tagen überhaupt kein Pb mehr, trotzdem aus der kolloiden Pb-Lsg. sofort Pb(OH)₂ fällt. TRAUBE-MENGARINI u. SCALA. Bei achtwöchigem Verweilen in 200 l dest. W. bei Luftzutritt verlor eine Pb-Platte von 1 qm Oberfläche 110.003 g Blei. CALVERT u. JOHNSON. CO₂ hemmt die Wrkg. von O von 1:8 Vol. ab und dann proportional seiner Menge. W., das mit 1 Vol. CO₂ + 8 Vol. O (1 + 1) behandelt ist, löst in 24 Std. 0.015 (0.003)% Pb, in 48 Std. 0.018 (0.003), in 72 Std. — (0.003). CLOWES. Freies CO₂ drückt den Angriff des Pb durch W. auf etwa den zehnten Teil herab. In dest. W. mit rund 8 mg O und 40 mg CO₂ in 1 l werden von etwa 80 Bleispänen von 1.5 mm Breite gel. (bei einer Durchflußgeschwindigkeit von etwa 0.5 l in 1 Stunde) anfangs 18.1 mg, nach 50 Stunden 10.7 mg. [Weitere Zahlen im Original.] Wahrscheinlich handelt es sich dabei um Sättigung an einem anderen bedeutend schwerer l. Bodenkörper. Ob das normale PbCO₃ oder ein basisches Salz (wie z. B. Pb(OH)₂, 2PbCO₃) vorliegt, bleibt dahingestellt. PAUL, OHLMÜLLER, HEISE u. AUERBACH. Die Löslichkeit des Pb in lufthaltigem W. wird durch CO₂ erhöht. A. WAGNER (*Dingl.* 221, (1876) 259). Bei Ggw. von NaHCO₃ (35 mg = 0.42 Millimol in 1 l) werden in dest. W. (Gehalt an O 8.9 bis 8.7 mg = 0.28 bis 0.27 Millimol in 1 l) von 80 cm Pb-Spänen von 1.5 mm Breite bei einer Gesamtdauer von 51 Stunden bei 18° gel.: Am 1. Tage, in der 1. Stunde bei einer Durchflußgeschwindigkeit von 0.5 l in 1 Stunde 21.4 mg Pb, bei einer Durchflußgeschwindigkeit von etwa 0.25 l in 1 Stunde 11.2 mg Pb; am letzten Tage in der letzten Stunde bei beiden Durchflußgeschwindigkeiten 0.6 mg Pb. Es braucht nicht [s. Einfluß von gel. freiem CO₂] notwendig ein anderer Bodenkörper zu sein, sondern es kann sich auch

um eine Beeinflussung der Löslichkeit des bei freiem CO_2 vorhandenen Bodenkörpers durch das gel. Hydrokarbonat handeln. In Lsgg. mit PbCO_3 als Bodenkörper sind um so weniger Pb^{++} -Ionen gel., je mehr CO_3^{--} -Ionen vorhanden sind, bei basischem Carbonat, je mehr OH' -Ionen zugegen sind. PAUL, OHLMÜLLER, HEISE u. AUERBACH. Dest. W., das Luft gel. enthält, greift Pb mit zunehmender Stärke an, wenn die Temp. von $5''$ auf 50° bis 60° steigt. Dann geht die Einw. zurück; beim Kp. entspricht sie wieder der bei 5° . HEAP. Mit CO_2 unter 6 Atm. Druck gesättigtes W. löst Pb beträchtlich, während unter gewöhnlichem Druck gesättigtes nicht viel stärker als reines W. angreift. M. P. MUIR (*Chem. N.* 33, (1876) 102, 125). [s. a. unter 5).]

Künstliche Mineralwässer: Selterswasser löst weniger Pb aus dem reinen Metall als aus den Legierungen; greift in der Legierung mit Sb das Pb stärker als das Sn an. A. BARILLÉ (*Compt. rend.* 153, (1911) 351). Nach WILSON (*Schmidt's Jahrb.* 1873, 596) soll in einem Falle von chronischer Pb-Vergiftung das Sodawasser 12,8 mg Pb in 1 l enthalten haben. ATTFIELD (*British med. J.* 1874, I, 340) konnte dagegen im W. aus gewöhnlichen Flaschen und aus Siphons kein Pb nachweisen. BROWNER (*British med. J.* 1874, I, 789) fand vielfach Pb in den Wässern aus Siphons. Nach THOMSON (*J. R. Pharm.* 1877, 535) nimmt kohlensaures W. schon in kurzer Zeit einen ziemlich hohen Pb-Gehalt an, infolge der Berührung mit dem bleihaltigen Metallbeschlag der Siphons. Nach J. M. CYRANOS (*J. hygien.* 1881, 235) enthielt Selterswasser in 1 l 0,17 und 0,16 mg Pb in 1 l gelöst. A. GAUTIER (*Ann. hyg.* 7, (1882) 5; *Le cuivre et le plomb*, Paris 1883, 1741) erhielt aus 8 l Selterswasser (aus der Fabrik bezogen und sofort untersucht, 0,698 mg $\text{Pb}(\text{HCO}_3)_2$ oder 0,436 mg Pb auf 1 l. Nach J. SREINER (*Arch. Hyg.* 1884, II, 436) ergaben von 81 Siphons mit in 14 verschiedenen Budapester Fabriken erzeugtem Sodawasser 51 ein bleihaltiges und nur 10 ein bleifreies W. Das Pb wird vom W. nicht bei der Fabrikation, sondern beim Austritt aus dem Siphon aufgenommen. Die Metallteile (Spritzröhre) des Siphons waren aus einer Legierung mit 56,4% Pb und mehr hergestellt. Beim Reinigen der Röhre mit einer Bürste wurden 4 bis 10 mg Pb erhalten. Ueber Bleivergiftung nach dem Genuß von kohlensaurem W. aus Siphons s. CHEVALIER (*Ann. hyg.* 50, (1853) 327), aus gewöhnlicher Flasche mit Korkverschluß (der Bleigehalt betrug etwa 12,8 mg in 1 l und rißte wohl aus der Verzinnung der Fabrikationsgeräte her) s. A. F. WILSON (*British med. J.* 1874, II, 322; VIRCHOW-HIRSCH'S *J. B.* 1874, I, 596). [Sämtlich nach WOLFFHÜGEL.]

ζ) *Bei Gehalt an Salzen.* — Vgl. a. im Abschnitt k) und in den darauf folgenden sowie unter r³. — Die Wrkg. von dest. W. wird nicht aufgehoben durch KNO_3 , CaCl_2 , BaCl_2 , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ und NaCO_2H ; wohl aber durch CaSO_4 , Na_2HPO_4 , Borax, Na_2CO_3 , NaHCO_3 und $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. A. BOBIERRE sowie BELGRAND (*Compt. rend.* 78, (1874) 317, 318). Der die Löslichkeit des Pb in W. beträchtlich vermehrende Einfluß der Nitrate (auch in kleiner Menge) wird durch Sulfate, Chloride und namentlich Carbonate sehr vermindert oder völlig aufgehoben. Sulfate, Carbonate und Chloride setzen, besonders in kleinen Mengen, die lösende Wrkg. des W. herab. Mit der Dauer der Einw. wächst die gel. Menge Pb bei den das Lösen begünstigenden Salzen, kaum merklich bei den es erschwerenden. Wenig $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ vermehrt die Löslichkeit des Pb in W., das mit CO_2 unter Druck gesättigt ist, nicht, K_2CO_3 vermindert sie, doch nicht so stark, daß das W. unbedenklich genossen werden kann. MUIR. Ueber Einw. von W. und Salzlsgg. auf Pb bei Zutritt und Abschluß der Luft s. o. M. P. MUIR (*Chem. N.* 34, (1876) 223, 234). Dest. W. mit $\frac{1}{100}$ NH_4NO_3 enthielt nach 24 Stunden 18,6 mg in 10 kg, solches mit $\frac{1}{100}$ Na_2CO_3 , 23,56 mg. R. HERSLING (*Dingl.* 169, (1863) 197).

r²) *Gegen Wasserdampf.* — Pb zers. Wasserdampf bei Weißglut unter B. von PbO , REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 62, (1836) 363), bei Rotglut nicht. VON BONSDORFF. Pb, das längere Zeit in einem W. liegen kann, ohne angegriffen zu werden, erteilt dem Dampf einen Metallgehalt. TAYLOR (*On poisons*, London 1859, 510; *Schmidt's Jahrb.* 103, (1859) 229); nach

WOLFFHÜGEL. Wasserdampf mit Luft und CO_2 wirkt sehr energisch auf reines Pb. Ein Gehalt an Sn vermindert die Wrkg. schnell; einer von 10% Sn auf 0.3 bis 0.4, von 50% Sn auf 0.13 bis 0.11. J. C. LERMER (*Dingl.* 167, 348; *J. B.* 1863, 241).

r³) *Gegen unreines Wasser.* 1. *Verschiedenes.* — [S. a. unter r¹, ζ) und in dem Abschnitt k) sowie den darauf folgenden; ferner CLOWES unter r¹, γ.) — Gebrauchte Röhren geben weit mehr Pb ab als neue. P. F. FRANKLAND (*J. Soc. Chem. Ind.* 8, (1889) 241). — Allgemein wird angenommen, daß Nitrate, Nitrite und Chloride eine Zerstörung des Pb begünstigen, während Carbonate (namentlich CaCO_3 , das sich aus der Lsg. in CO_2 enthaltendem W. niederschlägt), Sulfate und Phosphate erhaltend wirken. Doch ist es nicht sicher, ob im ersteren Falle die Ggw. von Luft oder CO_2 bestimmend ist. NICHOLS. Jedes lufthaltige W. (weich oder hart, sauer oder alkal.) löst Pb aus frischen Leitungsröhren, mehr bei Ggw. von Chloriden, Nitraten und freiem CO_2 in größerer Menge. Reagiert das W. gegen Rosolsäure alkal. und beträgt die Carbonathärte über 7, so wird das Lösungsvermögen allmählich praktisch Null. Fließendes W. nimmt keine nachweisbaren Mengen Pb auf. H. KLUT (*Mitt. Wasserversorg.* 13, 96; *C.-B.* 1910, II, 173; *Viertelj. ger. Med.* 40, 330; *C.-B.* 1910, II, 1492). Dest. und Regenwasser lösen durch ihren Gehalt an $(\text{NH}_4)\text{NO}_2$ und $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$. E. VANDEVYVERRE (*J. Méd. Bruxelles* 1874, 545; *Arch. Pharm.* [3] 7, (1875) 39). Die Nitrite begünstigen die Aufnahme des Pb durch das W. am meisten. Zum Unschädlichmachen von bleihaltigem W. können außer Zusatz von $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ dienen: Ablaufenlassen der ersten Anteile W., die längere Zeit im Rohr gestanden haben, Abfiltrieren der Bleioxycarbonate, falls nicht lösendes freies CO_2 vorhanden ist, oder Behandeln mit Tierkohle. CARLES. Stärker als KNO_3 (1%ige Lsg.) greifen KCl , NaCl (0.5% ig.) und MgCl_2 (0.8% ig.) an, etwa ebenso stark NH_4Cl (1%). Die Lsg. enthält Pb nur bei NH_4Cl und MgCl_2 (Spuren). Bei gleichzeitiger Ggw. von CO_2 ist der Angriff am stärksten durch MgCl_2 ; er nimmt ab in der Folge KNO_3 , KCl , NaCl , NH_4Cl . Pb geht immer in Lsg. 1%ig. NaOH greift etwa dreimal stärker an als Kalkwasser. A. WAGNER (*Dingl.* 221, 259; *J. B.* 1876, 217). Im Leitungswasser ist die Ursache des Pb-Angriffs der Gehalt an freiem CO_2 , nicht der Luftgehalt und die geringe Härte. [Ueber letztere Näheres unter 4.] HEYER (*J. B. Fortschr. u. Leist. auf dem Gebiet der Hyg.* 6, (1888) 47); nach G. KÜHNEMANN (*Vierteljahrsschr. ger. Med.* [3] 27, (1904) 310). Freie Luft und CO_2 beeinflussen nicht die Löslichkeit des Pb im W., sondern nur gel. Luftarmes und an CO_2 reiches W. löst weniger Pb als luftreiches und an CO_2 armes. GR. FLÖGEL (*Chem. Ztg.* 11, (1887) *Rep.*, 210). Die Annahme, daß weiches W. Blei besonders stark angreift, hat sich in manchen Fällen bestätigt, in andern nicht. H. MEDLOCK (*Phil. Mag.* [4] 14, (1857) 202; *J. prakt. Chem.* 72, (1857) 279). Eine sechsmonatige und längere Benutzung macht die Bleiröhren auch gegen weiches und CO_2 enthaltendes W. unempfindlich. PULLMANN bei WOLFFHÜGEL; s. a. KÜHNEMANN. [S. dagegen oben FRANKLAND.] Löslichkeit des Pb in Trinkwasser: P. A. MEERBURG, bzw. [Zusammenstellung] H. W. WOUDESTRA u. C. J. SNUIF (*Chem. Weekbl.* 9, (1912) 540 bzw. 447); geschichtliche Angaben bei F. FISCHER (*Dingl.* 219, (1876) 454, 522); im Leitungswasser von Enschede. J. RODENBURG (*Chem. Weekbl.* 12, (1915) 494). Die Mengen Pb, die ein bestimmtes Trinkwasser zu lösen vermag, müssen jedesmal durch den Vers. festgestellt werden. W. P. JORISSEN (*Chem. N.* 111, (1915) 56). Technisches Pb wird von Regenwasser sehr stark angegriffen, erheblich schwächer von dest. und Seewasser, schwach von reinem und mit CaSO_4 gesättigtem Leitungswasser. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lsgg. wirken verschieden stark, Na_2CO_3 -Lsg. unerheblich. O. BAUER u. E. WETZEL (*Mitt. Materialpr.* 34, 333; *C.-B.* 1917, II, 334). Meerwasser löst aus Röhren kein Blei. KAISER (*Arch. Pharm.* [3] 6, (1875) 405). Leitungs-, Brunnen- und Seewasser greifen weniger an als dest. W. bei Luftzutritt.

CALVERT u. JOHNSON. Ueberhaupt schwächen Salze die Einw. der Wässer auf das Pb, indem sie die Auflösungskraft des W. für Luft und andere Salze vermindern. HORSFORD. So wirken nur die Salze, die mit Pb eine unl. Verb. liefern können. Sonst geht der Angriff des Pb durch lufthaltiges W. weiter. BALARD (*Compt. rend.* 78, (1874) 392). Doch werden kleine Mengen Pb auch von hartem W. gel. MAYENÇON u. BERGERET (*Compt. rend.* 78, (1874) 484). [S. a. unter r¹, ζ), S. 98, und unter r³, 3, ε), S. 105]. Die im Grund- und Flußwasser vorhandenen geringen Mengen Chloride, Nitrate, NH₄-Verbb. und organische Stoffe befördern weder die Zerstörung des Pb, noch hindern sie sie. M. MÜLLER (*J. prakt. Chem.* [2] 36, (1887) 317). Die reineren natürlichen Wässer (wie Regenwasser und noch nicht verunreinigtes Flußwasser) wirken wie gewöhnliches destilliertes W. Regenwasser, das größere Mengen Säure enthält, verhält sich wie angesäuertes dest. Wasser. HEAP. Steht unreines Regenwasser 1 Monat in Bleiröhren, so löst es Pb: Zn: Fe: Cu: As = 2.5: 1.1: 0.54: 0.08: 0.05. P. SCHWEITZER (*Am. Chemist* 6, (1876) 456). Einen Sammelbericht über die korrodierenden Einflüsse von Alkalien, Beton, Boden, W. und elektrolytischen Vorgängen auf Pb bringt R. H. GAINES (*J. Ind. Eng. Chem.* 5, (1913) 766). Die beim Stehen in Bleiröhren von weichem und auch hartem W. gel. Pb-Mengen sind in der Praxis so gering, daß ein Mensch unter ungünstigen Umständen vielleicht 1 g Pb im Jahr aufnimmt. C. SCHNEIDER (*Arch. Pharm.; Industrieblätter* 21, (1884) 213). Bei achtwöchigem Verweilen in 200 l verlor eine Bleiplatte von 1 qm Oberfläche in Leitungswasser 2.094 g Pb, in Brunnenwasser 1.477, Seewasser 0.038. CALVERT u. JOHNSON. — In Trinkwässern, die Bleiröhren durchflossen haben, ist die in Lsg. bleibende Menge Pb nicht immer proportional dem Grade des Angriffs der Röhren. So bewirkt z. B. CO₂ den stärksten Angriff, während am wenigsten Pb in Lsg. geht. Auch Sulfate und Chloride begünstigen den Angriff der Röhren, vermindern aber die Löslichkeit des Pb im Wasser. U. ANTONY u. T. BENELLI (*Gazz. chim. ital.* 26, (1896) II, 97; *J. B.* 1897, 464). Stets mit Trinkwasser gefüllte Röhren werden nicht angegriffen. BOBIERRE. Bei längerem Stehen wird besonders viel Pb gel. KLUT; FLÖGEL. — Schwefeln der Bleirohre erschwert den Angriff durch Wasser. FLÖGEL. — In allen Wässern bildet sich Bleisuboxyd. In einigen wird es in ein höheres Oxyd verwandelt, das sich mit W. und CO₂ verbindet und einen Ueberzug bildet, der in seinem 7000- bis 10000-fachen Gew. reinen W. l. ist. Auch mit H₂SO₄ und anderen Säuren verbindet es sich. Bei Ggw. von organischen Stoffen und Eisenrost entsteht ein Ueberzug, der im höchsten Grade schützt. HORSFORD. Das Pb scheint gewissermaßen organisch gebunden zu sein. BELLOCQ (*J. Pharm. Chim.* [6] 13, 56; *J. B.* 1901, 215). Das Pb ist im Leitungswasser in Lsg. und als Pb(OH)₂ sowie Pb(HCO₃)₂ kolloid oder gröber aufgeschwemmt. Beim Stehen in langen Glaszylindern reichert sich oben Pb an, nach längerem Kochen anscheinend unten. In das Dialysierwasser geht Pb nicht. P. SCHMIDT (*Arch. Hyg.* 80, 62; *C.-B.* 1913, II, 1258). Lufthaltiges dest. und Regenwasser bilden eine NH₃ enthaltende Verb. L. BESSNOV (*Compt. rend.* 78, (1874) 322).

2. *Einfluß der Anionen einfacher Salze.* α) *Einfluß der Nitrite und Nitrate.* — Von im W. gel. Salzen begünstigen besonders die Nitrite die Pb-Aufnahme. CARLES. — Durch NO₃-Ionen wird der Angriff des Pb vergrößert oder wenigstens nicht behindert. ST. RŮŽIČKA (*Arch. Hyg.* 41, (1902) 28); HORSFORD; GRAHAM, HOFMANN u. MILLER; STALMANN; BOUSSINGAULT (*Compt. rend.* 78, (1874) 395); BALARD; LETHÉBY; FORDOS. Es werden gel. von 11½ cm langen Bleirinnen, die durch Längs-Aufschneiden eines Rohres von 2 cm äußerem und 1.3 cm innerem Durchmesser erhalten sind, nach RŮŽIČKA in 24 Stunden mg Pb [in Klammern die bei den Kontrollproben mit reinem W. erhaltenen Zahlen];

| Konz. der Lsg. in Härtegraden | 1¼ | 2½ | 5 | 10 | 20 | 40 | 100 |
|-----------------------------------|-----------|-----------|------------|------------|-----------|-----------|----------|
| KNO ₃ | 7 (5) | 10 (6) | 14.5 (5.5) | 15 (5.5) | 8 (8) | 6 (7) | |
| NaNO ₃ | 5 (4.5) | 6 (4.5) | 10 (5) | 7.5 (5.5) | 9.5 (6.5) | 5.5 (5) | 3 (6.5) |
| Ca(NO ₃) ₂ | 7.4 (7.4) | 6.2 (5) | 7.2 (7.2) | 16.3 (7.2) | 13.5 (6) | 7.5 (4.8) | 5.5 (5) |
| Mg(NO ₃) ₂ | 8 (5.5) | 7.5 (5.5) | 16 | 17 | 13 (6) | 13 | 10 (5.7) |

HNO₃ verstärkt den Angriff. CARNELLY u. W. FREW (*J. Soc. Chem. Ind.* 7, (1888) 15; *Z. angew. Chem.* 1888, 119 [I]). Die Nitrate tragen wenig oder nichts zur Lsg. des Pb bei. Namentlich in Ggw. von KNO₃ ist der Bleigehalt des W. gleich Null. KERSTING. Pb bekommt in W., das eine Spur von KNO₃ enthält, einzelne Flecke. Bei größerem Salzgehalt läuft es nur wenig an. WETZLAR. Nitrate hindern nur bei großer Menge die weiße Trübung. VON BONSDORFF. In KNO₃-Lsg. (0.25- und 1%ig.; makroskopisches und mk. Bild des angegriffenen Pb nach der Konz. verschieden) erscheint nach mehreren Stunden auf dem Pb eine weiße, sehr leichte Patina und starker kristallinischer Glanz. Die Patina ist sehr viel dicker als die einer Bleiplatte in dest. W. und besteht unter der Lupe aus silberglänzenden Flächen, die u. Mk. zu großen, feinen, sechseckigen Lamellen (wie in dest. W.) lose aneinander gereiht sind. Ferner entsteht auf der Bleiplatte ein amorphes Gerinnsel, das in dest. W. fehlt. Vermutlich enthält es Spuren des Elektrolyten und verwandelt sich später mit Hilfe des O in Pb(OH)₂. U. Mk. entwickelt sich in den ersten Augenblicken eine kolloide Lsg. An den Bleiklumpchen selbst schießt mit großer Geschwindigkeit eine Schicht von Flächenkristallen an, die wie eine gefaltete Halskrause aussehen. Diese besteht aus Sechsecken [Abbildung im Original], die auch am Boden des Objektträgers schnell rings um das Klumpchen erscheinen, und aus sehr breiten lanzenförmigen Nadeln, die den Eindruck von unvollkommen entwickelten Sechsecken machen. Läßt man das in 1%ig. KNO₃-Lsg. erhaltene Prod. einige Stunden in einer feuchten Kammer stehen, so erscheint das mkr. Bild wie eine Pallisade [Abbildung im Original], die nach außen zu von einem festen hyalinen Rand zusammengehalten wird und aus mehr oder minder vollkommenen Sechsecken besteht. TRAUBE-MENGARINI u. SCALA (*a. a. O.*, 246). — Nitrate werden zu Nitriten reduziert, die das Lösen des Pb begünstigen. In diesem Falle schützt eine Schwefelung das Rohr nicht vor dem Angriff. P. FORNER (*Arch. Hyg.* 54, 325; *C.-B.* 1906, I, 951). Nitrate werden, wenn sie in erforderlicher Menge vorhanden sind, in neutralen Wässern in gewissem Grade durch Pb reduziert. Sie befördern das Lösen einiger am Pb sich bildender Ueberzüge. HORSFORD.

β) *Einfluß der Sulfate.* — Mit H₂SO₄ versetztes W. wird selbst beim Sieden nicht von Pb zersetzt. VON BONSDORFF. SO₃-Ionen vermindern die Größe des Angriffs. RŮŽIČKA. Löslichkeit [vgl. Tabelle unter α)] nach RŮŽIČKA :

| Konz. der Lsg. in Härtegraden | 1¼ | 2½ | 5 | 10 | 20 | 40 | 100 |
|--|------------|-----------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| (NH ₄) ₂ SO ₄ luftfrei | 1 | 1 | 1 (5) | 1 | 0.8 | 0.8 | |
| " lufthaltig | 2 | 1.5 | 1.5 (9) | 1.5 | 1.6 | 1.8 | |
| K ₂ SO ₄ | 1 (5) | 1 (6) | 1 (5.5) | 1.3 (5.5) | | 1.5 (7) | 1.4 (5) |
| Na ₂ SO ₄ | 1.4 (4.5) | 1 (4.5) | 0.9 (5) | 1.2 (5.5) | 0.8 (6.5) | 0.6 (5) | 0.3 (6.5) |
| CaSO ₄ | 1.75 (7.4) | 1.3 (5) | 1.25 (7.2) | 1.1 (7.2) | 0.9 (6) | 0.6 (4.8) | (5) |
| MgSO ₄ | 1.4 (5.5) | 0.8 (5.5) | 0.8 | 0.3 | 0.4 (6) | 0.7 | 0.8 (5.7) |

Na₂SO₄ hemmt die B. des Pb(OH)₂ sehr viel schneller als KNO₃. Mit einer Lsg. von 0.01% Na₂SO₄ in 100 cem W. wurde nach 24 Stunden ein Nd. von nur 0.0177 g erhalten. Auch in dieser Lsg. bildeten sich zuerst die Sechsecke und als ihr Zerfallsprod. die großen unregelmäßigen Nadeln. Nach 24 Stunden wird die Lsg. reich an sehr großen, schönen, aber immerhin noch mkr. Oktaedern. Die Sechsecke sind fast ganz verschwunden und haben Gruppen großer Nadeln Platz gemacht. TRAUBE-MENGARINI

u. SCALA (*a. a. O.*, 247). $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ und besonders CaSO_4 lösen große Beträge Pb auf. HEAP. Ist außer CaSO_4 freies CO_2 zugegen, so nimmt das W. bald Pb auf. W. mit CaSO_4 und CaHCO_3 löst kein Blei. M. MÜLLER (*J. prakt. Chem.* [2] 36, (1887) 317). Die Sulfate, namentlich das CaSO_4 , schützen bei einem mäßigen Gehalt das Pb vor Angriff, befördern ihn, wenn sie in großen Mengen vorhanden sind, namentlich MgSO_4 . GRAHAM, HOFMANN u. MILLER. PbSO_4 ist in W. nicht ganz unl. [vgl. a. PbSO_4]. MIAHLE; FORDOS. Die schützende Wrkg. des Na_2SO_4 ist geringer als die des CaSO_4 , weil das Prod. im ersteren Fall auf der Metallfläche weniger fest haftet. BALARD. Der Schutzüberzug durch die Sulfate erscheint erst nach langer Zeit. HEAP. Selbst nur äußerst geringe Mengen von CaSO_4 verhindern gänzlich die Oxydation und Lösung des Bleis. BELORAND (*Compt. rend.* 77, (1873) 1055); nach G. KÜHNEMANN (*Vierteljahrsschr. ger. Med.* [3] 27, (1904) 319). W. kann in Bleibehältern ohne Nachteil aufbewahrt werden, wenn es 1 T. CaSO_4 (oder Erdsalze) in 4000 bis 8000 T. W. enthält. SOLLY (*Compt. rend.* 78, (1874) 395).

γ) *Einfluß der Chloride.* — Cl-Ionen vermindern die Größe des Angriffes. RŮŽIČKA. Dasselbe fand schon M. P. MUIR (*Chem. N.* 25, (1872) 294). Alkalichloride in luftfreien natürlichen Wässern zerfressen das Pb nicht. HORSFORD. Nach RŮŽIČKA werden [vgl. die Tabelle unter α)] gelöst:

| Konz. der Lsg. in Härtegraden | 1¼ | 2½ | 5 | 10 | 20 | 40 | 100 |
|---------------------------------|------------|-----------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| NH_4Cl luftfrei | 5 | 4 | 3.5 (5) | 2.5 | 1.6 | 1.8 | |
| " luftthaltig | 9 | 7 | 6 (9) | 4 | 3 | 0.8 | |
| KCl | 4.6 (5) | 3.3 (6) | 2.4 (5.5) | 2 (5.5) | 1 (8) | 0.6 (7) | 0.5 (5) |
| NaCl | 4.5 (4.5) | 4 (4.5) | 2.8 (5) | 2.2 (5.5) | 1.6 (6.5) | 0.6 (5) | 0.8 (6.5) |
| CaCl_2 | 5.40 (7.4) | 3.4 (5) | 3.20 (7.2) | 2.2 (7.2) | 1.7 (6) | 0.5 (4.8) | 0.1 (5) |
| MgCl_2 | 5 (5.5) | 3.6 (5.5) | 2.5 | 2.4 | 1.5 (6) | 1.2 | 0.8 (5.7) |

NaCl hemmt die Hydroxydbildung außerordentlich. Die Form der Patina unterscheidet sich nur durch ihre geringe Dichte von der in Na_2SO_4 -Lsg. [s. unter β)]. Mit 0.05 % ig. NaCl-Lsg. fanden sich nach 72 Std. in der äußeren Schicht der Patina große und schöne (aber immerhin mkr.) Oktaeder, wenige kleine Sechsecke und viele große lamellenförmige Sechsecke mit großen Nadeln, an der Bleiplatte selbst fast schon makr. lamellenförmige Sechsecke. TRAUBE-MENGARINI u. SCALA (*a. a. O.*, 248). Ein Gehalt an Cl-Verbb. erhöht die auflösende Wrkg. des W. auf Blei. HORSFORD; GRAHAM, HOFMANN u. MILLER; NEVINS; REICHEL; MIAHLE; FORDOS; LETHEBY. $\frac{1}{4000}$ Chlorid im W. ist nicht hinreichend, um die Lsg. des Pb zu verhindern. CHRISTISON. NaCl hat, weil es ein z. T. l. Bleisalz bildet, nicht die schützende Eigenschaft der Sulfate. PHILLIPS. Die Chloride von Ca, Mg und Ba erzeugen auf der Metallfläche eine sehr leicht sich ablösende Decke oder lassen nur Ndd. entstehen, die das W. trüben. BALARD. Die Chloride bewirken nach langer Zeit auf dem Pb einen Ueberzug, der es vor der weiteren Einw. der Lsg. schützt. HEAP.

δ) *Einfluß der Carbonate.* — CO_3^{--} -Ionen vermindern die Größe des Angriffes. RŮŽIČKA. Zusatz von wenig K_2CO_3 hebt die Wrkg. des W. auf Pb fast völlig auf. MUIR. Wenig Na_2CO_3 vermindert den Angriff von Pb durch weiches W. wesentlich. P. F. FRANKLAND, ER u. W. FREW (*J. Soc. Chem. Ind.* 8, (1889) 241, 247). Na_2CO_3 hindert nicht das Lösen von Pb, wohl aber NaHCO_3 in Spuren. Das Pb bedeckt sich langsam mit einer fest haftenden weißen Schicht, die das Lösen der geringsten Mengen Pb hindert. NaHCO_3 fällt auch bereits gel. Pb vollständig. Ebenso verhält sich $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. M. MÜLLER. Nach RŮŽIČKA werden [vgl. die Tabelle unter α)] gel. mg Pb:

| Konz. der Lsg. in Härtegraden | 1¼ | 2½ | 5 | 10 | 20 | 40 | 100 |
|--|------------|--------------|------------|------------|------------|----------|-----------|
| (NH ₄) ₂ CO ₃ lufthaltig | 0.05 | 0.05 | 0.05 (9) | 0.13 | 0.15 | 2.25 (?) | |
| K ₂ CO ₃ | 0.06 (5) | 0.14 (6) | 0.13 (5.5) | | | 0.2 (7) | 0.12 (5) |
| Na ₂ CO ₃ | 0.13 (4.5) | 0.4(?) (4.5) | 0.13 (5) | 0.13 (5.5) | 0.13 (6.5) | 0.13 (5) | 0.1 (6.5) |
| CaCO ₃ | 0.08 (7.4) | 0.06 (5) | | | | | |
| MgCO ₃ | 0.1 (5.5) | 0.13 (5.5) | 0.12 | | | | |

Die CO₃⁻-Ionen hindern den Angriff des Pb schon in verhältnismäßig kleiner Konz., wie folgende Tabelle zeigt:

| Konz. der Lsg. in Härtegraden | ¼ | ½ | ⅝ | ¾ | 1 | 1¼ |
|---------------------------------|-----|-----|-----------|------|------|------|
| K ₂ CO ₃ | 6 | 4.5 | 0.9 | 0.15 | 0.13 | 0.13 |
| Na ₂ CO ₃ | 5.5 | 4.5 | Verdorben | 0.1 | 0.1 | 0.13 |

Die Carbonate und Bicarbonate der Alkalien und Erdalkalien erzeugen nach kurzer Zeit auf dem Pb einen schützenden Ueberzug. HEAP. Die größte erhaltende Wrkg. scheint CaCO₃, das durch einen Ueberschuß von CO₂ in Lsg. gehalten wird, zu besitzen. NICHOLS. CaCO₃ verhindert den Angriff. CARNELLY u. FREW (1). Hat das W. eine Carbonathärte von etwa 7° und mehr, so wird im allgemeinen kaum Angriff auf das Pb zu befürchten sein. Bei etwa 3° Carbonathärte und weniger, reichlichem O, etwa 10 mg freiem CO₂ und Nitraten wird man starkes und dauerndes Lösen des Pb voraussetzen können. Ob neben dem kolloid gel. Pb noch wirklich gel. vorhanden ist, kann durch Filtrieren entschieden werden. Typisch bleilösend ist ein W. mit 0.64° Carbonathärte und 18.6 mg freiem CO₂, wovon kalkangreifendes CO₂ 18 mg in 1 l. M. NEISSER (*Gesundheitsing.* 36, (1913) 920; *C.-B.* 1914, I, 280). Weiches, kein CO₂ enthaltendes Flußwasser löst Pb nicht, wohl aber ein Leitungswasser mit 5.4 bis 9.3:100000 T. freiem CO₂. HEYER (*J. B. Fortschr. Leist. auf d. Gebiet d. Hyg.* 6, (1888) 47); nach KÜHNEMANN. Die lösende Wrkg. von Belgrader Leitungswasser auf ein frisches Pb-Rohr war anfangs bedeutender als später. War das W. nur durch die Röhre gelaufen, so konnte Pb nicht entdeckt werden, während das W., das in einem 3 Monate gebrauchten Rohre 24 Stunden gestanden hatte, in 1 l gegen 0.3 mg Pb enthielt. Die Löslichkeit des Pb ist vielleicht durch das freie CO₂ (60 mg in 1 l) zu erklären. M. T. LECCO (*Chem.-Ztg.* 17, 1431; *J. B.* 1893, 291). Leitungswasser der Stadt Kalau hatte nach dem Stehen über Nacht in den Röhren an manchen Stellen weit über 10 mg Pb in 1 l. Es enthielt viel freies CO₂ und war außerdem noch mit der Luft in Berührung gekommen. R. PROSKAUER (*Z. Hyg.* 14, 292; *C.-B.* 1893, 227). Am stärksten wird das Pb oxydiert, wenn O: CO₂ = 1:2. Das durch O entstehende PbO wird um so langsamer gel., je weniger CO₂ im W. enthalten ist, und je kürzere Zeit es mit dem Pb in Berührung bleibt. M. MÜLLER bei HEYER. Läßt man der beim Pumpen mitgerissenen Luft Zeit zum Entweichen, so verringert sich die Pb-Aufnahme durch Leitungswasser um mehr als die Hälfte. LEONHARDT (*J. B. Fortschr. u. Leist. auf d. Gebiet d. Hyg.* 7, (1889) 51); nach KÜHNEMANN. Läßt man Pb mit blanker oder matter Oberfläche einige Tage teilweise in natürliches W. eingetaucht stehen, so sind meist Kristalle von Pb(OH)₂ und Bicarbonat nachzuweisen, von denen die ersteren leichter l. im W. sind. Als unl. unterschieden davon ist der blaugraue Ueberzug von Suboxyd. Wird das Pb völlig in W. eingetaucht, so wirkt letzteres, namentlich im geschlossenen Behälter, viel weniger, schließlich anscheinend gar nicht mehr. NICHOLS. — Freies CO₂ ist aus W. mit über 7° Carbonathärte durch Rieselung, aus weichem W. durch CaO, CaCO₃, MgCO₃, Na₂CO₃, NaOH usw. zu entfernen. Dann können Bleiröhren ohne Schutzüberzug für Leitungszwecke verwendet werden. H. KLUT (*Viertelj. ger. Med.* 40, (1910) 330).

ε) *Wirkung des Siliciumdioxids und des Silikats.* — W., das in Glasgefäßen durch Kochen von gel. Gasen befreit war, wirkt, der Luft wieder ausgesetzt, weniger stark auf Pb ein, als W., das aus einer Kupferblase destilliert und in kupfernen Gefäßen aufgefangen wird. F. CLOWES (*Chem. N.* S. 6, 168; *C.-B.* 1902, II, 1173). CaSiO_3 und Sand verhindern den Angriff von Pb durch Wasser. CARNELLY u. FREW (I). [S. a. unter 4, β.] SiO_2 erschwert die Aufnahme von Pb durch W. Weiche Wässer, die nur etwa 0.2 Grain SiO_2 in der Gallone (2.86 mg in 1 l) enthalten, greifen Pb-Rohre stark an, während Wässer mit etwa 0.39 Grain SiO_2 (5.58 mg) daraus sehr geringe Mengen und solche mit etwa 0.5 Grain (7.15 mg) kein Pb mehr aufnehmen. Letztere Menge kann dem Wasser durch Ueberleiten über ein Gemenge von gestoßenem Feuerstein, Sand und Kalkstein einverleibt werden. TIDY, ODLING u. CROOKES (*Industries* 1886, 306; *Chem. Ztg.* 10, (1886) *Rep.*, 209). Nach sehr langsamem Filtrieren durch sehr feinen Feuerstein hat weiches und dest. W. weniger Einfluß auf Pb als zuvor. P. F. FRANKLAND u. W. FREW (*J. Soc. Chem. Ind. S.* (1889) 241; *Z. angew. Chem.* 1889, 346, 347). Ueber Einw. von Zement s. unter 4, β). — Wird bleihaltiges W. in Glasflaschen auch nur kurze Zeit aufbewahrt, so können beträchtliche Mengen Pb an das Glas abgegeben werden. K. SCHERINGA (*Pharm. Weekbl.* 46, 15; *C.-B.* 1909, I, 577).

3. *Einfluß der Anionen in Salzgemischen.* α) *Wirkung der Nitrate.* — NO_3^- -Ionen in den Lsgg. der Carbonate, Sulfate und Chloride verstärken den Angriff auf Blei. Dagegen sinkt bei freiem Luftzutritt die Menge des gel. Pb auf sehr geringe Werte herab, wenn eine genügende Menge von Carbonaten zugegen ist, z. B. bei Anwendung einer Lsg. von 2½ Härtegraden NaNO_3 und 1¼° Na_2CO_3 von 1.0 auf 0.015 mg, während sie bei geringerer Menge Carbonat steigt, z. B. bei 2¼° NaNO_3 und 1¼° Na_2CO_3 in 8 Tagen von 0.12 auf 0.35 mg. RŮŽIČKA.

β) *Wirkung der Sulfate.* — SO_4^{2-} -Ionen in Lsgg. der Chloride und Nitrate setzen deren Angriff auf Pb herab. Beispielsweise [andere Zahlen im Original] löst MgCl_2 -Lsg. von 1¼° Härte 3.8 mg Pb, mit K_2SO_4 -Lsg. von 1¼° 0.4, K_2SO_4 -Lsg. ohne MgCl_2 0.8; NaNO_3 -Lsg. von 1¼° 6.0, mit K_2SO_4 -Lsg. 2.0, K_2SO_4 -Lsg. ohne NaNO_3 1.0. Sie sind in Lsgg. der Carbonate ohne Einfluß. RŮŽIČKA. SO_4^{2-} -Ionen in NaHCO_3 -Lsg. bei Ggw. von freiem CO_2 erhöhen den Angriff des Pb bis auf das Dreifache. Enthält 1 l W. 8.4 bis 8.6 mg = 0.26 bis 0.27 Millimol O, 35.5 mg = 0.42 Millimol NaHCO_3 , 71.1 mg = 0.5 Millimol Na_2SO_4 , 34.7 bis 33.8 mg = 0.79 bis 0.77 Millimol freies CO_2 , so werden darin gel. bei 18° von etwa 80 m Pb-Spänen von 1.5 mm Breite in der 1. Stde. 4.5 mg Pb, in der 54. Stde. 3 mg. [Weitere Zahlen im Original.] PAUL, OHLMÜLLER, HEISE u. AUERBACH.

γ) *Wirkung der Chloride.* — Cl^- -Ionen in Lsgg. der Sulfate und Nitrate setzen deren Angriff auf Pb herab, z. B. MgCl_2 -Lsg. von 1¼° Härte den von NaNO_3 -Lsg. von 1¼° von 10 auf 5, dagegen nicht den von NaNO_3 -Lsg. von 40° (7). [Weitere Zahlen im Original.] RŮŽIČKA. Ggw. von NaCl vermehrt die Löslichkeit des Pb in CaSO_4 -Lsg. MAHLE. Cl^- -Ionen in Lsgg. der Carbonate sind ohne Einfluß auf den Angriff. RŮŽIČKA. Quellwasser, das in 10 Pfund 1.21 Grain NaCl und CaCl_2 nebst 6.4 Grain in CO_2 gel. CaCO_3 enthält, löst kein Pb auf. YORKE. Beträgt die Menge der Salze mehr als $\frac{1}{5000}$ vom W., und sind sie überwiegend Carbonate, so können Bleiröhren zu Leitungen angewendet werden. CHRISTISON (*Phil. Mag.* [3] 21, (1842) 158).

δ) *Wirkung der Phosphate.* — PO_4^{3-} -Ionen bewirken das Absetzen unl. Pb-Verb. auf der Innenwand der Bleirohre. CHRISTISON; PARKES; NICHOLS; nach WOLFFHÜGEL. Der ½ mm starke Ueberzug einer 300 Jahre alten Bleiröhre aus Andernach a. Rh. bestand aus einer Mischung von $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ und PbCl_2 oder einer Verb. beider, die dem Buntbleierz entspricht, neben PbO . E. REICHARDT (*Arch. Pharm.* [3] 12, (1878) Heft 1). Die erdige Ankleidung einer alten Bleiröhre, in der in Paris W. aus der Wanne geleitet worden war, enthielt 73.96% PbO , 1.09% CaO , 0.29 MgO , 1.25 Cl , 8.45 P_2O_5 , 1.11 CO_2 . GAUTIER. — CHRISTISON behandelt daher die Rohre, um sie zu schützen, mit einer 2.5% ig. Lsg. von Na_2HPO_4 . YORKE konnte die schützende Wrkg. auf Grund eigener Verss. nicht bestätigen. [Sämtlich nach WOLFFHÜGEL.]

ε) *Wirkung des Kohlendioxyds und der Karbonate.* — In W. gel. freies CO_2 bewirkt, auch im Ueberschuß, eine recht bedeutende Verminderung des Pb-Angriffes durch Salz-Lsgg. РЪЖИЦКА. Es werden gel. mg Pb nach РЪЖИЦКА:

| Art der Lsg. | CO_2 -frei. | CO_2 -haltig. | CO_2 im Ueberschuß. |
|---|----------------------|------------------------|------------------------------|
| Destilliertes W. | 12 | 1.3 | 2.5 |
| $1\frac{1}{4}^\circ$ Härte NaNO_3 | 15 | 4.5 | 2.5 |
| $1\frac{1}{4}^\circ$ " Na_2CO_3 | 1 | 1 | 1 |
| $1\frac{1}{4}^\circ$ " NaCl | 7 | 1.5 | 3 |
| $1\frac{1}{4}^\circ$ " Na_2SO_4 | 7 | 1.5 | 2.3; |

nach PAUL, HEISE, OHLMÜLLER u. AUERBACH:

| Art der Lsg. | CO_2 -frei. | CO_2 -haltig. |
|--|----------------------|------------------------|
| Destilliertes W. | 114 | 11.5 |
| NaHCO_3 { (0.42 Millimol
in 1 l) | 19.8 | 0.9 |

[S. a. unter r³, 1., S. 99, 100.] CO_3 -Ionen in den Lsgg. der Nitrate, Sulfate und Chloride setzen deren Angriff auf Pb herab. So fällt der in NaNO_3 -Lsg. von 40° Härte durch Na_2CO_3 -Lsg. von $1\frac{1}{4}^\circ$ von 5.0 auf 0.7 mg Pb, der in Na_2SO_4 -Lsg. von 40° von 0.7 auf 0.08, der in NaCl -Lsg. von $1\frac{1}{4}^\circ$ von 4.4 auf 0.15. [Weitere Beispiele im Original.] РЪЖИЦКА. — Lufthaltige Na_2SO_4 -Lsg. bildet bald einen weißen Nd. aus PbCO_3 und wenig PbSO_4 in wechselnden Mengen. Das W. wird alkal. und hält etwas Pb in Lsg. Aehnlich verhalten sich lufthaltige NaCl -, KNO_3 - und $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ -Lsgg., die Nitrate unter B. von basischem Bleinitrat neben PbCO_3 . Gesättigte CaSO_4 -Lsg. wirkt etwas langsamer, wird aber ebenfalls alkal. und durch H_2S schwach gefärbt. FORDOS (*Compt. rend.* 78, 1108; *Bull. soc. chim.* [2] 21, 439; *Dingl.* 213, (1874) 163).

4. *Einfluß der Kationen.* α) *Wirkung von Ammoniak und Ammoniumverbindungen.* — Destilliertes W., das sich gegen Pb indifferent verhält, wird wirksam durch einen Zusatz von 0.0015 bis 0.0001 % NH_3 , während ein größerer Gehalt (0.0031 %) diese Eigenschaft wieder aufhebt. STALMANN; bei WOLFFHÜGEL. NH_4 -Ionen befördern die Einw. von W. auf das Metall, bezw. die Deckschicht. Dies bestätigen für die Ammoniumverb. im allgemeinen MUIR; für NH_4NO_3 KERSTING, FORDOS, CARNELLY u. FREW (I); für NH_4NO_2 MEDLOCK, sowie H. v. SICHERER (*Phil. Mag.* [4] 14, (1857) 202; *J. prakt. Chem.* 72, (1857) 277; *Techn. J. B.* 1858, 438; *Dingl.* 144, (1857) 284); für $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ R. BÖTTGER (*J. B. Physik. Ver.* 1865/1866, 58; *Techn. J. B.* 1867, 534). Die Einw. von wss. NH_4 -Salzlsgg. beruht auf ihrer leichten Dissozierbarkeit, sodaß solche Lsgg. mehr die Eigenschaften von Säuren als von neutralen Salzen haben. Im NH_4NO_3 , das fast in jedem natürlichen W. vorkommt und je nach den Mengen ihm seine Wrkg. auf Pb erteilt, macht der O die Einw. auf Pb stark. HEAP.

β) *Wirkung von Calciumverbindungen.* — S. a. unter 1., S. 99, 100. — $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (gelöschter Kalk) greift (bei Ggw. und Abwesenheit von Luft) stärker an als W. Schützend wirken CaCO_3 , CaSiO_3 , alter Mörtel, Sand (obgleich er die Wrkg. des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ im Mörtel nicht aufhebt), auch im Gemisch mit CaCO_3 und MgO . Die zerstörende Wrkg. des W. wird bei Luftzutritt beträchtlich erhöht durch $\text{Ca}(\text{OH})_2$, bei Luftabschluß durch sein Gemisch mit Sand und (wie bei Ggw. von Luft) durch CaSO_4 . CARNELLY u. W. FREW (*J. Soc. Chem. Ind.* 7, (1888) 15 [I]). Kalkwasser wirkt, wie wss. KOH und NH_3 , selbst in kleinster Menge auf Pb sehr zerstörend ein. [S. a. unter i), S. 82.] Es ist deshalb nicht ratsam, Bleiröhren in Kalkmörtel oder Zement einzubetten. BESSNOU (*Compt. rend.* 78, (1874) 323). Das Pb bleibt, wenn es mit Kalkwasser unter Luftabschluß in Berührung gebracht wird, selbst

nach längerer Zeit unverändert. Dagegen werden Bleiröhren in Kalkmörtel oder Zement, die also gleichzeitig unter der Einwirkung des O und der Feuchtigkeit stehen, stark angegriffen. Das unter diesen Verhältnissen sich bildende $\text{Pb}(\text{OH})_2$ löst sich im Kalkwasser auf und schlägt sich zum Teil als gelbes PbO auf der Metalloberfläche nieder. Dieser Beschlag tritt aber nur auf, wenn freies $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zugegen war; bei Abwesenheit von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (und vorausgesetzt, daß nicht H_2S hinzutritt) bilden sich weiße Oxydkrusten, die vornehmlich PbCO_3 , mit wechselnden Mengen PbCl_2 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und PbSO_4 enthalten. G. VON KNORRE (*Dingl.* 266, 220; *J. B.* 1888, 2526). Sehr stark greifen technisches Pb an: Kalksandmörtel mit und ohne Gips (Gegensatz zu Zn), Zement und Zementmörtel, ziemlich kräftig Zementkalkmörtel, sehr schwach (im Gegensatz zu Zn) Gips und Gipsandmörtel, namentlich wenn die Mörtelschichten sehr schnell trocken gelegt und dauernd trocken gehalten werden. O. BAUER u. E. WETZEL (*Mitt. Materialpr.* 34, 333; *C.-B.* 1917, II, 334). Zusammenstellung über den Angriff in Beton bei GAINES. Die Ursache des starken Angriffs der Pb-Röhren durch Mörtel ist Calciumperoxydhydrat, das sich beim Eintrocknen von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bzw. bei teilweiser Absättigung durch CO_2 bildet und bei Zuführung von Säure O abgibt, der dann auf das Pb wirkt. Kalkwasser bildet ebenfalls etwas Peroxydhydrat. Breiiges $\text{Ca}(\text{OH})_2$ geht aber bei Abschluß von Luft nicht darin über. W. VAUBEL (*Z. angew. Chem.* 25, (1912) 2300; *C.-B.* 1913, I, 131). Die B. von CaO_2 ist nicht erwiesen. H. DITZ (*J. prakt. Chem.* [2] 87, (1912) 208; *Z. angew. Chem.* 26, (1913) 596). Vgl. a. W. VAUBEL (*Z. angew. Chem.* 26, 423; *C.-B.* 1913, II, 724); H. DITZ u. F. KANHÄUSER (*J. prakt. Chem.* [2] 88, 456; *C.-B.* 1913, II, 2010). Zementwasser oxydiert das Pb, wenn es in dessen feine Poren eindringt. Ein Bleirohr, das 24 Jahre im Erdreich gelegen hatte und teilweise in Zement, der nicht an allen Stellen eng anschloß, eingebettet war, zeigte im Schnitt, außer an der Innenfläche, abwechselnde gelbe und rote konzentrische Schichten aus PbO und Pb_3O_4 . Von diesen Jahresringen müssen sich die einen in der trockneren, die andern in der feuchtern Jahreszeit gebildet haben. KOHLMAYER (*Chem. Ztg.* 36, (1912) 993). Bei einer Carbonathärte des Leitungswassers von 7° und mehr ist im allgemeinen ein Angriff der Pb nicht zu befürchten. M. NEISSER (*Gesundheitsing.* 36, (1913) 920; *C.-B.* 1914, I, 281). [s. a. unter 1., S. 100.] W. mit 50 mg CaCO_3 in 1 l (3,5° engl. bleibende Härte) löst beträchtliche Mengen Pb; beim Vermischen mit dem gleichen Vol. von doppelt so hartem W. oder bei Zusatz von 0.005 oder 0.01% Na_2CO_3 fast nichts; nach Filtrieren durch Kalkstein und Kiesel, wodurch der Gehalt an gel. Bestandteilen nur unwesentlich geändert wird, weit weniger als vorher. Filtrieren durch Kalkstein allein ist nicht so wirksam. Zusatz von Na_2HPO_4 gibt dem Pb wenig Schutz. P. F. FRANKLAND (*J. Soc. Chem. Ind.* 8, (1889) 241). Nach GRAHAM, HOFMANN u. MILLER (*Chem. Soc. Quart. J.* 4, 375; *J. B.* 1851, 651) ist es ungefährlich, W. von 3° Härte (2.4 deutsche Härtegrade) in Bleiröhren zu leiten. Nach LE BLANC (*Compt. rend.* 77, (1873) 1059) wirkt schon eine Härte von 1° (0.56 deutsche Härtegrade) als Schutz gegen die Oxydation der Bleirohre. Nach CHAMPOUILLOU (*Compt. rend.* 77, (1873) 1273) kann für Trinkwasser, das 150 bis 200 mg mineralische (namentlich Ca-) Salze in 1 l enthält, Bleirohr ohne jede Gefahr verwendet werden; desgleichen nach LETHIEY (*Compt. rend.* 78, (1874) 319) für W., wenn es in 1 l 50 mg und mehr Ca-Salze (namentlich CaSO_4 und CaCO_3) enthält. [Nach WOLFFHÜGEL.] Ueber Vers. [die kaum etwas Nenes bringen], wie viel Pb im W., das $\text{CaH}_2(\text{CO}_3)_2$ und CaSO_4 enthält, bei Berührung mit Bleiröhren in Lsg. aufnehmen kann, und zwar in Abwesenheit von Luft, nach dem Lüften, bei fortgesetztem Lüften und bei letzterem in Ggw. von CO_2 , berichten s. U. ANTONY u. T. BENELLI (*a. a. O.*, 353). Die Erdalkalisulfate bilden im Gegensatz zu den Carbonaten keine den Angriff durch das W. hindernde Schutzschicht auf dem Blei. M. MÜLLER (*J. prakt. Chem.* [2] 36, 317; *C.-B.* 1887, 1468); C. GULDENSTEEDEN-EGELING (*Pharm. Weekbl.* 41, 561; *C.-B.* 1904, II, 669). Nur solche Wässer greifen Pb heftig an, die eine starke bleibende Härte besitzen. Solche mit vorübergehender Härte lösen auch bei hohem Salzgehalte praktisch kein Blei. HEAP. — Schwach alkal. W. (etwa 0.3 T. CaCO_3 auf 100 000 T.) löst sehr wenig Pb, frißt

aber stark an, auch bei Abwesenheit von Bakterien. Ursache die Alkalinität, von der auch die Art des Anfressens abhängt, und der O-Gehalt, gleichgültig, wie groß er in den natürlichen Grenzen ist. Bei 1 bis 2% CO_2 geht das Anfressen in Lösen über, das bei $\text{CO}_2 + \text{O}$ schneller als bei CO_2 ist. Das Anfressen wird beeinträchtigt durch geringe Mengen KMnO_4 , Ca(OH)_2 , CaCO_3 oder namentlich $\text{Ca(HCO}_3)_2$. Schon 2 T. $\text{Ca(HCO}_3)_2$ in 100000 W. heben das Anfressen auf. J. F. LIVERSEEGE u. A. W. KNAPP (*J. Soc. Chem. Ind.* 39, 27; *C.-B.* 1920, I, 769). Etwas alkal. W. (von Birmingham) löst Pb nicht merklich, frisst es aber an, in der Regel mit zunehmendem Alter der Röhren weniger. Die Behandlung neuer Röhren mit verd. KMnO_4 -Lsg. macht sie widerstandsfähig. Das Anfressen ist durch die Ggw. von O im W. bedingt, seine Größe abhängig von der Entfernung des Pb von der W.-Oberfläche und nicht von der W.-Menge. CO_2 hat bis zu 1% wenig Einfluß auf die Abnutzung. Sind 2% oder mehr zugegen, so geht sie nicht weiter, aber etwas Pb wird gel. Zur Verhinderung des Anfressens ist Ca(OH)_2 nicht geeignet. Dagegen schützen 4 T. CaCO_3 (Kreide) auf 100000 T. W. gegen die Einw., und verhindern etwa 2 T. $\text{Ca(HCO}_3)_2$ auf 100000 T. W. den schädlichen Einfluß völlig. J. F. LIVERSEEGE u. A. W. KNAPP (*Chem. N.* 108, 136 *C.-B.* 1913, II, 1899). [Ueber die schützende Wrkg. von Ca-Verbb. s. S. 103.]

γ) *Wirkung von Eisenverbindungen.* — Daß den in Lsg. befindlichen Fe^{++} -Ionen eine schützende Wrkg. zukommt, ist denkbar. F. VARRENTTRAPP (*Mitt. Gewerbever. Herzogt. Braunschweig* 1864, 27; *Dingl.* 175, (1865) 286). Bleierne Röhren, die durch eiserne Hauptrohre verbunden sind, können durch Reduktion von pulverigem Fe(OH)_2 (Rost) nicht zerfressen werden, da letzteres in W. durch Pb nicht reduziert wird. Eisenrost, zusammen mit PbO und CO_2 oder SO_3 , schützt sehr. HORSFORD. Nach H. v. SICHERER hat MEDLOCK sich ein Verf. zur Reinigung des bleihaltigen W. durch Fe patentieren lassen. [Nach WOLFFHÜGEL.]

5. *Einfluß der Metalle.* — Wird ein blanker eiserner Nagel durch eine Bleiplatte getrieben, so bildet sich auf ihr in lufthaltigem W. viel weißer kristallinischer Stoff, und das W. beladet sich mit PbO. Der Nagel rostet nahe am Pb nicht und entfernter davon viel weniger als ein Nagel, der für sich in lufthaltiges W. gebracht wird. PH. YORKE (*Phil. Mag.* [3] 5, 82; *Pogg.* 33, (1834) 110). — Um Blei gewundener Pt-Draht beschleunigt die Oxydation. FISCHER (*Kastn. Arch.* 17, (1829) 382). — Mit Sn gelötetes Pb wird sehr wenig, PETTENKOFER (*Bayer. Ind. Gewerbebl.* 1864, 682; *C.-B.* 1865, 892), sehr schnell angegriffen. OTTO (*Lehrb. Chem., Braunschweig*, 3. Aufl., II³, 312); SMITH (*Pharm. J.* [2] 3, 283; *C.-B.* 1861, 943). Sowohl süßes wie das immer NH_3 enthaltende Meerwasser nimmt bei der Dest. aus einem Kühlgefäß von verzinntem Pb letzteres nur auf (Meerwasser am 1. Tage 31 mg Pb auf 1 l., am 3. Tage 26), wenn das Sn nicht rein ist. BRASNOU (*Compt. rend.* 78, (1874) 722); bei WOLFFHÜGEL. — Warmwasserleitungs-W. enthielt größere Mengen Pb, weil die Zylinder im Innern starke Bleiringe zur Erhöhung ihres Gew. trugen. Ein Zylinder verlor in 15 Jahren 1.4 kg Blei. WYNNNE (*Brit. Med. J.* 1911, Nr. 2640; *Amtsarzt* 3, (1911) 482; *Chem. Ztg.* 36, (1912) *Rep.*, 316). — 15 g schwere Bleistreifen in 33 $\frac{1}{3}$ ccm Mineralwasser von Sétif (mit 0.100 g CaCO_3 , 0.052 g CaSO_4 , 0.110 g MgSO_4 , Spuren Chloriden und 13 ccm CO_2 in 1 l) verloren nach 20 Tagen bei Luftzutritt allein 0.02 g, mit Fe-Draht umwickelt 0.04 g, in Berührung mit Cu-Schnitzeln 0.10 g. MALMÉJAC (*J. Pharm. Chim.* [6] 13, 365; *J. B.* 1901, 215). Vielfach beruht die Angreifbarkeit der Leitungsrohre auf dem Vorhandensein fremder Metalle (z. B. in den Hähnen), die zur B. einer galvanischen Kette führen. P. CARLES (*J. Pharm. Chim.* [6] 12, 517; *J. B.* 1900, 197). Nach Verss., bei denen Pb in Berührung mit Zn, Sn, Kohle und Cu war, und bei denen jede chem. Einw. der gel. Metalle aufeinander ausgeschlossen wurde, scheint, mit Ausnahme von Pb-Zn, dem elektrischen Strom ein, wenn auch geringer, Einfluß zuzukommen, und zwar scheint der positive Strom, wenn er aus dem Pb in die Fl. übertritt, eine gewisse Schutzwrgk. anzubüben. Doch lassen sich die Verss. nicht restlos in diesem Sinne deuten. SCATA. — Ueber den Angriff von Bleilegierungen durch W. s. bei den einzelnen.

6. *Einfluß organischer Stoffe.* — Wird das W. durch abs. A. ersetzt, so ist eine Oxydation nicht zu beobachten. In 10% W. enthaltendem A. geht die Oxydation langsam, in 50% ig. ebenso schnell wie in reinem W. vorstatten. M. TRAUBE (*Ber.* 18, (1885) 1877). Mazerationen von Torf erhöhen, Mazerationen von Grasblättern, Rettigblättern, Fischfleisch erniedrigen den Angriff des Pb, sowohl durch destilliertes W., als auch durch Salz-

Lsgg. [Zahlen im Original.] RŮŽIČKA. Torfiger Boden schützt etwas. CARNELLY u. FREW. Schwebende und gel. organische Stoffe schwächen die Einw., erstere, indem sie das Entweichen der Luft erleichtern, letztere, indem sie den O für sich beanspruchen und auf die Nitrate reduzierend wirken. HORSFORD. Sie erhöhen den Angriff, besonders die in Zers. begriffenen. TH. GRAHAM, W. A. MILLER, A. W. HOFMANN; NOAD (*Chem. Soc. Quart. J.* 4, 20; *J. B.* 1851, 661). Es bildet sich NH_3 und NH_4NO_2 , und letzteres greift das Pb stark an. H. MEDLOCK (*Phil. Mag.* [4] 14, (1857) 202; *J. prakt. Chem.* 72, (1857) 277). Wenn W., das reich an organischen Stoffen ist, Pb zerfrißt, so muß es durch deren Zers. reich an CO_2 geworden sein. Auch größere Mengen NH_4 -Verb., die sich bei Ggw. von Kloakenverunreinigungen bilden, können zur Zerstörung der Bleiröhren führen. M. MÜLLER. Die sogen. grünen Gewächse und Mikroorganismen, die O entwickeln, verstärken trotzdem die Einw. des W. auf Pb nicht. Wasser, die gewisse organische Stoffe enthalten, bilden in Berührung mit Pb zunächst eine besondere Trübung, die sich dann als flockiger Nd. an den Pb niederschlägt und ein loses, schützendes Häutchen bildet. Mooriges W. greift Pb selten heftiger als dest. W. an. W. aus Torfmooren besitzt zuweilen einen vermehrten Gehalt an Säure, an den allerdings der Betrag an Pb, mit dem solche Wasser verunreinigt waren, nicht zurückgeführt werden kann. Weiche Wasser verlieren durch Behandlung mit Torf an Wirksamkeit auf Pb, harte gewinnen, wohl weil durch die Berührung mit Torf der Gehalt weicher Wasser an l. organischen Stoffen vermehrt und der Gehalt harter Wasser an l. Salzen vermindert wird. Wasser mit bleibender Härte werden allerdings durch diese Behandlung nicht wirksamer. Dest., Regen-, See- und hartes Quellwasser wirken nach der Behandlung mit Torf beträchtlich schwächer auf Pb als unbehandeltes dest. Wasser. HEAP.

s) *Im Boden.* — Der Angriff des Pb im Boden durch die Wässer und durch seine Bestandteile ergibt sich aus den vorhergehenden Abschnitten. Elektrische Wrkgg. können dazutreten. S. a. die Zusammenstellung bei R. H. GAINES (*J. Ind. Eng. Chem.* 5, (1913) 766). — Bleierne Röhren und Kabel werden durch die vagabundierenden Ströme el. Bahnen angegriffen, wenn der Potentialunterschied zwischen Pb und Schiene größer als 0.2 Volt ist. Bei gleichem Potentialunterschiede wird Pb viel schwieriger als Fe abgenutzt. An der Pb-Elektrode, die einen größeren Uebergangswiderstand zum Boden als das Fe hat, treten Spuren von Nitrat und Carbonat auf; das Fe scheidet $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ab. GIROUSSE (*Compt. rend.* 157, (1913) 705). Der Angriff im Boden nimmt mit der Häufigkeit des Stromwechsels zwischen den Pb-Elektroden ab und wird praktisch Null, wenn die Periode nicht größer als einige Min. ist. B. Mc COLLUM u. G. H. AHLBORN (*J. Franklin Inst.* 182, (1916) 108).

t) *Katalytische Wirkungen.* — Als Katalysator bei der Reduktion von NO durch H zu NH_3 ist das Pb am besten fein verteilt, frisch reduziert. B. B. ADHIKARY (*Chem. N.* 112, (1915) 163). Chlorkalklsg. wird langsam katalytisch zers. Abnahme des Gehalts an wirksamem Cl in 1° Be. starker Lsg. (3.342 g bleichendes Cl in 1 l) nach 6 Std. 0.58%, 24 Std. 2.45, 48 Std. 4.24, 8 Tagen 13.73. Baumwollfaser, die nm Pb gewickelt ist, wird in Chlorkalklsg. wenig geschwächt. P. WEYRICH (*Z. ges. Textilind.* 18, (1915) 176, 319). Pb und seine Salze beschleunigen die Oxydation von MnCl_2 durch Luft. V. LENHER (*J. Am. Chem. Soc.* 38, (1916) 638). Bleipulver scheint die katalytische Wrkg. des damit gefüllten Eiereiweißes auf H_2O_2 zu vermindern. S. REBELLO-ALVES u. A. BENEDICENTI (*Arch. Farmacol.* 24, (1917) 150 C-B. 1918, II, 381).

Allgemeines über Legierungen und Verbindungen,
teilweise einschließlich des Metalls.

Übersicht: I. Legierungsfähigkeit und -art, S. 109. — II. Physikalische Eigenschaften, einschließlich Elektrolyse, S. 110, 114. — III. Chemisches Verhalten, S. 141. — IV. Physiologisches Verhalten, S. 150. — V. Verwendung, S. 158. — VI. Analytisches, S. 163.

I. Legierungsfähigkeit und -art. — Eigenschaften s. in den folgenden Abschnitten. Vgl. a. die einzelnen Legierungen. S. a. beim Metall unter C., h) [S. 80]. — Pb ist bemerkenswert durch seine Fähigkeit, feste Lsgg. mit Hg, Tl, Bi und In von beträchtlicher Konz. zu bilden. Die einfachsten Zustandsdiagramme kommen den Legierungen Pb-In, Pb-Tl und Pb-Hg zn. N. KURNAKOFF u. S. SHEMTSCHUSHNY (*J. russ. phys. Ges.* 41, (1909) 64; *Z. anorg. Chem.* 64, (1909) 149). Können Metalle feste Lsgg. eingehen, so tritt stets Diffusion ein und die B. von Verbb., wie bei Pb-Tl, wird erleichtert und beschleunigt. Mit steigender Temp. wächst die Diffusion schnell an. Schon bei Zimmertemp. kann bei Pb-Tl (Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit mit der Zeit) Diffusion nachgewiesen werden. G. MASING (*Z. anorg. Chem.* 62, (1908) 265). Im geschm. Zustande sind teilweise mischbar, sodaß zwei Schichten von verschiedener Zus. übereinander lagern (ideale Legierungen), Zn und Pb (die untere Schicht mit 1.3% Zn, die obere mit 1.57% Pb), Al und Pb (0.07% Al, bzw. 1.91% Pb). In allen Verhältnissen mischbar (reale Legierungen) ist Pb mit Sb, Bi, Cd, Cu, Ag, Sn. Die idealen Legierungen mit drei Bestandteilen zerfallen theoretisch in drei Klassen, von denen jedoch nur zwei wirklich vorkommen. Werden die Bestandteile mit A, B und C bezeichnet, so hat man Legierungen mit 1, mit 2 und mit 3 unmischbaren Paaren. Letztere Legierungen kommen jedoch nicht vor.

| Klasse | Mischbare Paare | Nicht mischbare Paare |
|--------|-----------------|-----------------------|
| 1 | AB | AC, BC |
| 2 | AB, AC | BC |
| 3 | AB, AC, BC | O |

| Klasse 1 | | | Klasse 2 | | |
|----------|----|------------------------|------------|------------|----|
| A | B | C | A | B | C |
| Pb | Zn | Sn, Ag, Sb, Cu oder Cd | Zn oder Al | Bi | Pb |
| Pb | Al | Sn, Ag, Sb oder Cu | Bi oder Pb | Al | Zn |
| | | | Al | Bi oder Pb | Cd |

C. R. A. WRIGHT (*J. Soc. Chem. Ind.* 13, 1014; *J. B.* 1894, 125). Ueber die Legierungsfähigkeit und -art des Pb im Vergleich zn anderen Elementen s. TAMMANN (*Z. anorg. Chem.* 49, (1906) 113; 55, (1907) 289). Der Zerfall der Legierungen (Pb-Zn, Pb-Al) in zwei Schichten ist nicht von einer merklichen Wärmetönung begleitet. TH. ROTARSKI u. S. F. ŽEMČUŽNYJ (*Ann. Phys.* [4] 17, (1905) 187). Gefrierpunktskurven der binären Legierungen Pb-Bi, Pb-Sn, Pb-Cd bei KAPP (*Ann. Phys.* [4] 6, (1901) 754). — Legierungen lassen sich schon unter dem Schmp. an den vollkommen ebenen Berührungsflächen zweier übereinander stehender Zylinder bilden. W. SPRING (*Z. physik. Chem.* 15, (1894) 74). [Näheres unter Pb und Sb, Pb und Bi, Pb und Zn, Pb und Sn.] Sie entstehen durch Reduktion der gemischten Chloride mit CaC₂. B. NEUMANN (*Chem. Ztg.* 24, (1900) 1013). [S. a. in *ds. Handb.* V, 1, 677.] Legierungen mit Ca, Sr, Ba oder Mg

oder allen diesen, ohne oder mit kleinen Mengen Cu und Al übertreffen Antimonblei. F. C. FRARY u. St. N. TEMPLE (*Am. P.* 1158671/5; *Met. Chem. Engng.* 14, (1916) 102).

II. Physikalische Eigenschaften. A. *Mechanische Eigenschaften.* — Durch Pressen der Legierungen treten u. Mk. Gleitstreifen durch Verschiebung der Körner auf. J. A. EWING u. ROSENHALN (*Trans. Roy. Soc. [A]* 193, (1900) 353; *N. Jahrb. Miner.* 1901, II, 170). [S. a. ds. *Handb.* V, 1, 678.] Die Härte des Pb steigt wenig durch kleine Zusätze von Bi und Sn, mehr durch solche von Sb, Cd, Ag und vor allem Mg. Sie wird in den Legierungen durch Glühen fast nicht geändert bei denen mit Bi, Sn und Ag, etwas vermindert bei denen mit 8% Cd. P. LUDWIK (*Z. anorg. Chem.* 94, (1916) 161). [S. a. S. 61 unter c.] Pb erniedrigt die Härte und den Schmp. von Weißgußlagermetall etwas. R. FÖRG (*Internat. Z. Met.* 1916, 68). — Adsorption aus Lösungen: Die Konz. einer stark verd. Bleislsg. (1:500 000) wird gelegentlich schon durch die Wände einer Flasche kleiner, merklich, wenn diese mit ausgeglühtem Sand gefüllt ist; auch, wenn geschm. Paraffin unter Schütteln in ihr erkaltet (Lösen?). K. SCHERINGA (*Chem. Weekbl.* 8, 11; *C.-B.* 1911, I, 1340). Eine jede Bleisalz-Lsg. wird durch ein Papierfilter bereits verd. [auch G. D. ELSDON (*Pharm. J.* [4] 35, (1912) 143)], durch mehrere ihres Pb-Gehaltes völlig beaubt. Auch ein Kaolinfilter hält das Pb aus seinen Salzlsgg. zurück. M. TRAUBE-MENGARINI u. A. SCALA (*Z. Chem. Ind. Koll.* 6, (1910) 241). Adsorption an Talk oder Bolus entfernt 15 mg Pb aus 1 l neutraler Lsg. vollständig. CaCO₃ ist nur geeignet, wenn die Fl. durch 0.1 n. NaOH alkal. gemacht wird. I. M. KOLTHOFF (*Pharm. Weekbl.* 53, (1916) 1739). Adsorbierende Wirkung von PbSO₄ und PbCO₃ auf andere (hauptsächlich organische) Stoffe: R. MARC (*Z. physik. Chem.* 81, (1913) 641). PbSO₄ adsorbiert ThX aus seinen Lsgg. F. GLASER (*Chem. Ztg.* 37, (1913) 1105). S. ferner unter PbS.

B. *Optische Eigenschaften.* a) *Spektrum.* α) *Flammenspektrum.* — Pb liefert beim Verbrennen in H zahlreiche und schöne Banden von Rot ab. J. MEUNIER (*Compt. rend.* 152, (1911) 1760). Die Halogenide geben beim Verbrennen und Anzünden in H oder Leuchtgas ein schönes Bandenspektrum, das H. W. VOGEL (*Praktische Spektralanalyse*, Berlin 1889, I, 238) als spektralanalytische Rk. sehr empfiehlt. PbCl₂ und PbO liefern es schon in der gewöhnlichen Bunsenflamme, H. KAYSER (*Handb. Spektroskopie*, Leipzig 1910, V, 21); die bläulich gefärbt wird. Es erscheinen bei PbO [bei Pb, KAYSER] nach LECOQ DE BOISBAUDRAN zahlreiche Banden von kurzer Dauer von — 10 bis 90, noch besser nach MITSCHERLICH im Knallgas. Die hellste Seite der abgeschattierten Banden liegt nach Blau hin. Hauptbanden α + 18, β + 14, + 6.51, — 7. Das Spektrum des PbCl₂ erscheint im Chlorknallgas. VOGEL. Zeichnung eines besonderen PbCl₂-Bandenspektrums bei A. MITSCHERLICH (*Pogg.* 121, (1864) 459). Nach A. HARNACK (*Vergleich. Unterss. über Spektren in den Sauerstoff-, Wasserstoff- und Chlor-Wasserstoff-Knallgasflammen*, Dissert., Leipzig 1911; *Z. wiss. Phot.* 10, (1912) 281) ist das Bandenspektrum, das in der Chlorknallgasflamme auftritt, ganz verschieden von dem sogen. Oxydspektrum; die Banden sind wahrscheinlich nach Violett abgeschattiert. Neben den Banden zeigt sich ein kontinuierliches Spektrum. Schon C. DIACON (*Ann. Chim. Phys.* [4] 6, (1865) 5) und A. R. LEEDS (*Quart. J. Sc.* 8, (1871) 59) vermuteten Unterschiede zwischen den Spektren, die in gewöhnlichen und in Chlorknallgasflammen auftreten. Zwischen 3600 und 5900 Å. sind die Banden, die PbCl₂ im Leuchtgas-O-Gebläse gibt, nach Rot abgeschattiert und unter der Lupe aus feinen Linien zusammengesetzt. Außerdem sind 4 Flammenlinien vorhanden; 4058 als stärkste und charakteristischste. Die drei Gesetze von Des-

LANDRES sind erfüllt. H. LAMPRECHT (*Das Bandenspektrum des Bleies, Dissert., Bonn 1911; Z. wiss. Phot.* 10, (1911) 16, 313). Abbildungen bei A. HAGENBACH u. H. KONEN (*Atlas der Emissionsspektren usw., Jena 1905*); J. M. EDER u. C. VALENTA (*Atlas typischer Spektren, Wien 1911*). Mit wachsender Temp. nimmt die Zahl der Linien und Banden (bei Verwendung von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), wie auch bei fast allen Metallen (nicht denen der Fe-Gruppe), und mit ihr die Hauptenergie des Spektrums nach dem Ultraviolett hin zu, und zwar ($\lambda = 2600$ bis 5000) von 11 Linien und 2 Banden in der Flamme des Bunsenbrenners auf 17 Linien und 5 Banden im Leuchtgas-Luft-Gebläse, auf 22 Linien und 16 Banden im Leuchtgas-O-Gebläse. Von den letzteren fehlen in der Bunsenflamme $\lambda = 2663.26$ (Stärke 4), 10 Linien von 2873.40 bis 3588.00 (von denen 3572.88 die größte Stärke 6 hat, während die übrigen 3 und 2 anweisen), drei Banden 3955, 3986, 4029, zwei 4146 und 4229, eine 4318, zwei 4413 und 4456, sechs 4658 bis 4987. H. AUERBACH (*Spektrosk. Unterss. über das Verhalten der Metallsalze in Flammen von verschied. Temp., Dissert., Berlin [Techn. Hochsch.] 1907, 24, 32*). — Die charakteristischen indigblauen Linien verschwinden (wie auch im Bogen- und Funkenspektrum) mit der Verarmung der Substanz an Pb. Sichtbar bleibt 4058.0 (violett). A. DE GRAMONT (*Compt. rend.* 144, 1101; *C.-B.* 1907, II, 279). [S. a. das Spektrum bei A. DE GRAMONT (*Bull. soc. franç. minér.* 18, (1895) 214.) In der H-O-Flamme ist bei 0.1 mg Pb $\lambda = 4058$ letzte Linie; bei 1 mg treten 3682.9 und 3639.2 hinzu. W. N. HARTLEY u. H. W. MOSS (*Proc. Roy. Soc. [A]* 87, (1912) 38).

β) *Bogenspektrum*. — Der Flammenbogen (25 Amp., 60 Volt) zwischen einer oberen positiven Kohle, die die Pb-Verbb. in einer Vertiefung enthält, und einer untern reinen wird im Kern bläulichgrün gefärbt. Der Metallabsatz benetzt oder löst C nicht. W. R. MOTT (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 31, (1917) 369, 375). — Sehr viele schwächere im Funkenspektrum gef. Linien fehlen im Bogen, ebenso einige der stärksten, namentlich 4387 und 4245. KAYSER (1912, VI, 267). Es fehlen im Rot helle Linien und die Hauptlinie 6660.28, die von EDER u. VALENTA (*Wellenlängenmessungen*) im Funkenspektrum gemessen wurden. Dagegen sind im Rot dem Bogen und Funken gemeinsam 5609, 6002 und wahrscheinlich 6791.34. Bei reichlicher Belichtung treten an (in Klammern die Stärke): 7229.30 (6), 6878.67 (1), 6791.34 (1), 6235.73 (3), 6169.66 (2), 6111.32 (2), 6060.07 (3), 6012.36 (3), 6002.20 (8), 5896.18 (2), 5692.36 (2), 5609.14 (1). Die Linie 5896 fällt mit der langwelligen Komponente der Na-Doppellinie zusammen. J. M. EDER u. E. VALENTA (*Ber. Wien. Akad. [II^a] 119, (1910) 523*). Vgl. die Linien-Beobachtungen bei H. KAYSER u. C. RUNGE (*Wied. Ann.* 52, (1894) 97, 98); ROWLAND (*Astronomy u. Astrophysics* 12, (1893) 321); R. THALÉN (*Nova Acta Upsal.* [3] 6, (1868)); HARTLEY u. ADENEY; LIVEING u. DEWAR; H. KAYSER u. C. RUNGE (*Ber. Berl. Akad.* 1893; *Wied. Ann.* 52, (1894) 93); KAYSER (VI, 267). Neue Messungen unter λ 3200: W. HUPPERS (*Z. wiss. Phot.* 13, (1913) 46); von λ 2088 bis 7228: F. KLEIN (*Z. wiss. Phot.* 12, (1913) 16). Verteilung und Eigenschaften der Funkenlinien im Bogenspektrum zwischen λ 2000 und 4000: H. KÖNEMANN (*Z. wiss. Phot.* 12, (1913) 65). Außer den stärksten Linien des Spektrums im Leuchtgas-O-Gebläse weist das Bogenspektrum ausgeprägte Banden auf, die mit denen in der Flamme zusammenfallen. Die Spektren sind für Pb, PbCl_2 , PbBr_2 und PbJ_2 gleich. Das Haloid beeinflusst ihre Struktur nicht. Vermehrte Zufuhr von O bewirkt eine Verstärkung der Banden. H. HERTENSTEIN (*Z. wiss. Phot.* 11, 69, 119; *C.-B.* 1912, II, 225). Die Wellenlängen zwischen λ 3500 und 4100 sind für gewöhnliches Pb und solches aus Joachimsthaler Pechblende gleich. TH. R. MERTON (*Proc. Roy. Soc. [A]* 91, 198; *C.-B.* 1915, I, 1197). — Vakuumbogenspektrum im äußersten Ultraviolett: J. C. McLENNAN, D. S. AINSLIE u. D. S. FULLER (*Proc. Roy. Soc. [A]* 95, (1919) 316).

γ) *Emissionsspektrum im elektrischen Ofen*. — Die starke Bogenlinie 4058 erscheint fast immer infolge der Verunreinigung durch Kohle. Wird metallisches Pb verdampft, so ist sie stark; daneben treten 3640,

3684 auf; die letzte, verglichen mit 4058, viel schwächer als im Bogen. A. S. KING (*Ann. Phys.* [4] 16, (1905) 377).

δ) *Funkenspektrum*. — Im roten, gelben und grünen Bezirke sind $\lambda = 6660, 5609$ und 4387 die hellsten Linien. Letztere fehlen, wie die meisten andern grünen, im Bogenspektrum. Es wurden beobachtet (im H-Atom.): 6793 (1), 6660.28 (10) 630.14 (1), 6002.10 (1), 5895.71 (1), 5876.67 (2), 5857.67 (3), 5609.14 (15), 5545.02 (8) 5544.51 (1), 5372.70 (10), 5207.15 (1), 5201.70 (2), 5163.78 (1), 5043.14 (2), 5005.64 (1), 4802.1 (1), 4798.2 (1), 4760.98 (1), 4030.4 (1), 4571.72 (1), 4447.09 (1), 4400.98 (3), 4387.04 (20), 4272.64 (2). J. M. EDER u. C. VALENTA (*Ber. Wien. Akad.* [II a] 118, (1909) 514, 1080). Von den andern Linien sind $\lambda = 4387$ und 4245 noch viel stärker. [Messungen im Original.] F. EXNER u. E. HASCHEK (*Wellenlängentabellen zu spektralanal. Unters. auf Grund des ultravioletten Funkenspektrums der Elemente, Leipzig 1902*). Vgl. a. J. M. EDER u. E. VALENTA (*Denkschr. Wien. Akad.* 68, (1899) 531); KAYSER. Pb gibt in der Leere bei schwachem Strom zuerst das Bogenspektrum und schwache Funkenlinien, bei stärkerem Strom auch sämtliche Funkenlinien in großer Helligkeit (Stromstärke 0.5 bis 2.0 Amp.). Trabanten besitzen $\lambda = 6657.3$ (s), *5603.2 (s), *5373.6, *4245.2, 4058.0 (ss). Einfach und scharf sind: *6041.2, 6002.1, *5875.0, *5547.2 (s), 5201.6, *5045.9, 5005.6 (s), *4387.3 (s), 4168.2 (s), 4062.3, 4019.7 (s). (Die mit * bezeichneten Linien sind Funkenlinien.) L. JANICKI (*Ann. Phys.* [4] 29, (1909) 841, 848). Außer der verhältnismäßig starken Linie 4058 treten bei etwa 115 Volt (etwa 4.3 Amp.) und bei guter Lüftung der Amalgamlampe durch eine Ventilatorröhre auch die Linien 5190, 5005, 4168, 4062 und 4020 einigermaßen gut hervor. H. LUNELUND (*Ann. Phys.* [4] 34, (1911) 526). Bei sehr kleinen Mengen Pb (0.000187 mg) (trockne Elektroden; ohne Selbstinduktion) bleiben am stärksten sichtbar die Linien 3740.1, 3572.9, 3683.6, 2802.1, 2639.7 und 2614.3. Letzte Linien sind 4045.2 und 4058.0. HARTLEY u. MOSS. — Schaltet man in den Stromkreis einer Kondensatorentladung eine Selbstinduktion ein, so ändert sich der Anblick des Funkenspektrums. Pb gibt Spektren (Bogenlinien, in H bei den kleinsten Stromstärken. P. JOYE (*Ann. Chim. Phys.* [8] 21, 148; *C.-B.* 1910, II, 1355). Die Einschaltung eines Kondensators wirkt fast entgegengesetzt wie die Oxydation der vorher blanken Bleielektroden im Induktionsfunken. LECOQ DE BOISBAUDRAN (*Compt. rend.* 77, (1873) 1152). Der Stromträger des Induktionsfunken besteht (wie bei andern Metallen) aus Metalldämpfen, deren Atome elektrisch geladen sind. Die Bewegung des Dampfes nach dem Mittelpunkt des Funken hin ist hauptsächlich durch die Wrkg. der Felder auf die geladenen Atome bedingt. S. R. MILNER (*Proc. Roy. Soc.* [A] 81, (1908) 299; *C.-B.* 1909, I, 976). — Im Spektrum gibt es (wie bei andern Metallen) eine Reihe von Linien, die in ganz gleicher Weise von einem starken Magnetfeld beeinflusst werden. Derartige Analogien und Uebereinstimmungen ergeben sich auch zwischen den Spektren von An, Pb und Antimon. J. E. PURVIS (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* 13, 725; 14, (1907) 217; *C.-B.* 1907, I, 620; II, 1889). — Die Energie ist im Funkenspektrum schwankend verteilt. Sie wächst im Ultrarot mit abnehmender Wellenlänge. A. PFLÜGER (*Ann. Phys.* [4] 13, (1904) 908). — Flüssigkeitsfunkenspektrum: H. KONEN u. H. FINGER (*Z. Elektrochem.* 15, 165; *C.-B.* 1909, I, 1459); H. FINGER (*Z. wiss. Phot.* 7, (1909) 351).

ε) *Absorptionsspektrum*. — Pb läßt nach FARADAY (*Phil. Trans.* 1, (1857) 145; *Phil. Mag.* [4] 14, (1857) 512) braunes Licht durch, wird aber die Schicht gepreßt, blaues, nach A. W. WRIGHT (*Am. J. sci.* (Sill.) [3] 13, (1877) 49; 14, (1877) 169) braunes oder olivengrünes. Der Dampf ist nach W. L. DUDLEY (*Am. Chem. J.* 14, (1892) 185; *Chem. N.* 66, (1892) 163) blau, absorbiert nach J. N. LOCKYER u. W. CH. ROBERTS (*Proc. Roy. Soc.* 23, (1875) 344) beide Enden des Spektrums, bei höherer Temp. alles. H. KAYSER (*Handb. Spektroskopie, Leipzig 1905*, III, 334). — $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ besitzt gleich allen anorganischen Nitraten selektive Absorption im Ultraviolett. Die Absorption ist von dem Dissoziationsgrade unabhängig, wie durch Zusatz von gleichionigen nicht absorbierenden Salzen, ferner von A. und durch weitgehende Aenderung der Konz. gezeigt werden kann. Der NO_3 -Komplex hat also die gleiche Absorption, ob er als Ion oder in der undissoziierten Molekel vorliegt. K. SCHAEFER (*Z. wiss. Phot.* 8, 212; *C.-B.* 1910, II, 187). Vgl. dazu die

Unterss. von W. N. HARTLEY (*J. Chem. Soc.* 101, 820; *C.-B.* 1912, II, 408) über die Absorptionsspektren des $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$. — Die Kurve [Abbildung im Original] für den Anglesit (PbSO_4) ist die allgemeine der Sulfate mit harmonischen Banden bei $\mu = 4.55$ und 9.1 und dem charakteristischen Gebiete zwischen $\mu = 6$ und 7. W. W. COBLENTZ (*Bull. Bur. Stand.* 2, (1906) 469). — Für PbCl_2 : Lage der Absorption in $\mu\mu = 513$; Verschiebung der Absorption für 100° in $\mu\mu = 30$, in $1/\mu\mu \times 10^5 = 12$. T. RETSCHINSKY (*Ann. Phys.* [4] 27, (1908) 105).

§) *Verschiedenes.* — Beim Verdampfen von Pb (und andern Metallen) an der Anode des Geißlerrohrs erfüllt ein Bandenspektrum die ganze Strombahn. In allen Teilen sind die Bogenlinien gleichmäßig sichtbar. An der Kathode erscheinen Funkenlinien. B. REISSMANN (*Z. wiss. Phot.* 13, 269, 301; *C.-B.* 1914, I, 1541); L. JANICKI u. R. SELIGER (*Ann. Phys.* [4] 44, (1914) 1151). Angaben über das Auftreten eines besonderen Spektrums durch PbCl_2 in Geißleröhren bei A. C. JONES (*Wied. Ann.* 62, (1893) 30) und C. WIEDEMANN (*Festschr. für Boltzmann, Leipzig* 1904, 826), durch PbJ_2 bei WIEDEMANN. [S. a. bei KAYSER.] — Ultrarotes *Emissionsspektrum* [über Einzelheiten der Methoden s. A. BERGMANN (*Dissert., Jena* 1907; *Z. wiss. Phot.* 6, (1908) 113, 145)] nach H. LEHMANN (*Ann. Phys.* [4] 39, (1912) 78) [im Vergleich mit den Angaben von H. M. RANDALL (*Ann. Phys.* [4] 33; (1910) 730) und H. BECQUEREL (*Compt. rend.* 99, (1884) 374)] [$i = 1 =$ größte Stärke]:

| LEHMANN | Charakter | i | D | RANDALL | i | BEQUEREL |
|---------|---------------|---|--------|---------|-----|----------|
| 722.86 | stark | 1 | | | | |
| 826.72 | breit | 3 | | | | |
| 1027.99 | | 2 | — 1.3 | 1029.29 | 100 | 1059.8 |
| 1048.98 | | 2 | — 1.2 | 1050.13 | 150 | 1087.0 |
| 1064.18 | sehr unscharf | 3 | — 0.9 | 1065.08 | 60 | 1133.0 |
| | | | | 1088.86 | 12 | |
| 1096.17 | unscharf | 4 | — 1.0 | 1097.15 | 30 | |
| 1254.7 | | 2 | — 1.7 | 1256.38 | 40 | 1221 |
| 1310.0 | | 1 | — 0.2 | 1310.19 | 40 | 1229 |
| 1351.0 | | 2 | | | | |
| 1417.1 | sehr unscharf | 4 | | | | |
| 1485.3 | unscharf | 3 | + 10.9 | 1474.44 | 30 | |
| | | | | 1531.56 | 30 | |

sehr stark
schwach

— Spektrum mit Hilfe der Sekundärstrahlen der Röntgenstrahlen: M. DE BROGLIE (*Compt. rend.* 158, (1914) 1785). — Zeeman-Effekt: P. A. VAN DER HARST (*Akad. Amst.* 28, (1919) 170).

b) *Andere optische Eigenschaften.* — Lichtbrechungsvermögen des Pb in den n. Lsgg. seiner Salze — 27 gegen 0 für Kalium. C. A. VALSON (*Compt. rend.* 76, (1873) 224). Einfluß von Bleisalzen auf das Drehungsvermögen der Zucker, mehrwertigen Alkohole und Oxyssäuren: H. GROSSMANN (*Ber.* 38, 1711; *Z. Ver. Zuckerind.* 1905, 650, 941; *C.-B.* 1905, I, 1592; II, 1237). Atomrefraktion und -dispersion von Pb^{IV} in den Bleitetraalkylen: G. GRÜTTNER u. E. KRAUSE (*Ann.* 415, 338; *C.-B.* 1918, II, 888). Eine ausgeprägte Gesetzmäßigkeit in der Abhängigkeit des ultravioletten Fluoreszenzlichtes von der chemischen Natur der Verbb. existiert nicht. Doch scheint sich die Regel von E. WIEDEMANN u. G. C. SCHMIDT (*Wied. Ann.* 56, (1895) 205) zu bestätigen, wonach die Fluoreszenzfarbe wesentlich eine Funktion des betreffenden Metalles ist, und das Säureradikal nur die Stärke des Leuchtens beeinflusst. Die Pb-Verbb. wirken sämtlich photographisch (PbSO_4 ziemlich stark, PbJ_2 mäßig schwach, PbFl_2 schwach, die anderen sehr schwach oder spurenweise), obgleich ein sichtbares Leuchten oft nicht erkennbar ist. Durch Kathodenstrahlen erregte Fluoreszenz:

| | Sichtbares Licht | Grenzen der Spektren
in μ Wellenlänge | Größte Stärke | Belichtungs-
zeit |
|-------------------|------------------|--|---------------|----------------------|
| PbSO ₄ | blauviolett | 480—280 | 390 | 8 |
| PbF ₂ | blau | { 490—375 }
{ (-270?) } | 428 | 10 |

P. SCHUHKNECHT (*Unterss. über ultraviolette Fluoreszenz durch Röntgen- und Kathodenstrahlen, Dissert., Leipzig 1905; Ann. Phys. [4] 17, (1905) 720*). — Bei bleihaltigem CaS haben andere Zusätze großen Einfluß auf die Phosphoreszenzfarbe. Na-Zusätze geben gelblich-grüne, K-Zusätze (und Flußspat sowie auch die Chloride) blaugrüne Farbtöne. Li nimmt eine Mittelstellung ein. Die Stärke ist (bei Erregung mit Sonnenlicht) überall mittelmäßig. Das Blau ist immer von kurzer Dauer, und zwar auch dann, wenn es, wie bei Na- und Li-Zusatz, zusammen mit Grün vorhanden ist, was in diesem Falle Farbenwechsel mit Nachleuchten ergibt. Bei bleihaltigem SrS erscheinen alle Farben von Gelb bis zum äußersten Violett. Na-Zusätze geben die gelblichen Farbtöne. Von den K-Zusätzen liefert K₂SO₄ einen bläulichen Ton. K₂HPO₄ und Borat wirken jedoch wie Na-Zusätze und geben Gelblich. Zu großer Dauer kommt, bei geeignetem Zusatz (Na₂SO₄ + NaF), nur das Gelb; das Blau klingt überall schneller ab, und das Violett tritt auch beim besten Zusatz (Li₃PO₄ + CaF₂) nur als flüchtiger Schein hervor. Dem entspricht die Besonderheit einiger dieser Phosphore, die alle drei Farben in sich vereinigen, zweifachen Farbenwechsel im Nachleuchten zu zeigen. Nicht die Farbenmannigfaltigkeit wie diese Phosphore besitzt der Ba-Pb-Phosphor. Blau wird im Phosphoreszenzspektrum neben den anderen Farben allerdings gef., kommt aber durch keinen Zusatz zum Ueberwiegen. Bemerkenswert ist, wie bei den anderen Ba-Phosphoren, die Ungleichheit der Wrkg. verschiedener Salze desselben Metalles, die sich hier besonders in bezug auf die Stärke äußert. P. LENARD u. V. KLATT (*Ann. Phys. [4] 15, (1904) 231, 237, 242*). [Näheres unter Pb und Ba, bzw. Sr, bzw. Ca.] — Ueber den photoelektrischen Effekt s. unter E². [S. 141].

C. *Thermische Eigenschaften.* — Atomdepression (Verhältnis des Unterschieds im Gefrierpunkt der Legierung und des reinen Lösungsmittels zu der Zahl der gel. Metallmoleküle auf 100 Mol. Lösungsmittel) nach C. T. HEYCOCK u. F. H. NEVILLE (*J. Chem. Soc.* 61, 888; *J. B.* 1892, 329):

| | | | |
|--------------------------------|-------|------|-------|
| Pb gel. in | Cd | Sn | Bi |
| Osmotischer Druck in Atm. | 37.43 | 25.6 | 20.88 |
| Ber. Gefrierpunktserniedrigung | 4.5 | 3.0 | 2.08 |
| Gef. Atomdepression | 4.4 | 2.8 | 2.1 |

Ist Pb Lösungsmittel, so erhält man statt der ber. Mol.-Erniedrigung 6.50 nach HEYCOCK u. NEVILLE (*a. a. O.; Chem. N.* 62, (1890) 280) folgende mittlere Erniedrigungen auf 1 At.:

| | | | | | |
|----------------------|--------------|--------------|--------------|---------------|-------------|
| Gel. Metall | Na | Mg | As | Sb | Bi |
| At. auf 100 At. Pb | 1.5 | 0.38 | bis 4.9 | 0.6 | bis 4.7 |
| Atomare Erniedrigung | 1.06? | 4.56 | 5.33 | 3.9 | 3.02 |
| Gel. Metall | Zn | Sn | Cu | Ag | |
| At. auf 100 At. Pb | 0.2 bis 1.2 | 0.4 bis 1.8 | 6.0 bis 9.0 | 0.1 bis 0.195 | 0.2 bis 1.4 |
| Atomare Erniedrigung | 4.43 | 1.8 | 1.6 | 6.15 | 6.45 |
| Gel. Metall | Au | Hg | Pt | Pd | |
| At. auf 100 At. Pb | 0.33 bis 2.7 | 0.73 bis 6.7 | 0.15 bis 0.6 | 0.32 bis 1.8 | |
| Atomare Erniedrigung | 6.45 | 3.31 | 6.42 | 6.45 | |

D. *Magnetische Eigenschaften.* — Atomistischer Magnetisierungskoeffizient des Pb in den einfachen Verbb. — $10^{-6} \cdot \chi_A = 45.8$. P. PASCAL (*Compt. rend.*

158, (1914) 1895). Magnetische Suszeptibilität für PbO , Pb_2O_3 , PbO_2 , PbF_2 , PbCl_2 , PbBr_2 , PbJ_2 bei ST. MEYER (*Wied. Ann.* 69, (1899) 245). — Der Diamagnetismus des Pb in den vierwertigen Salzen entspricht dem in den höhern organometallischen Verbb., der in den zweiwertigen dem in den Anfangsgliedern. In den organometallischen Reihen nimmt er mit wachsender Zahl der C-At. ab bis gegen einen Grenzwert, der annähernd gleich dem Diamagnetismus des reinen Pb ist. P. PASCAL (*Compt. rend.* 159, (1914) 129).

E. *Elektrische Eigenschaften.* E¹. *Elektrolyse.* a) *Ionenbewegung.* — Ueberführungszahl des Pb in $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. bei 25° 0.487. A. A. NOYES u. K. G. FALK (*J. Am. Chem. Soc.* 33, (1911) 1452, 1455); K. G. FALK (*J. Am. Chem. Soc.* 32, (1910) 1555). Wanderungsgeschwindigkeit des Pb-Ions 68.3 (ber. aus der Leitfähigkeit des $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in verd. Lsg.), A. A. NOYES u. E. H. WOODWORTH (*Z. physik. Chem.* 26, (1898) 156); 66.1 (ber. aus den Potentialen von Konz.-Ketten mit PbCl_2 und Elektroden aus Pb-Amalgam bzw. Hg-HgCl). H. FR. FERNAU (*Z. anorg. Chem.* 17, (1898) 327). An den Pb-Amalgam-Elektroden treten wohl Störungen durch B. von PbO_2 auf. C. L. VON ENDE (*Über das Verhalten von Bleisalzen in Lsgg., Dissert., Göttingen 1899; Z. anorg. Chem.* 26, (1901) 157). Ionenbeweglichkeit von $\frac{1}{2}$ Pb bei 18° 61.5 bzw. 61.10, ber. aus ∞ bzw. aus dem Quadratwurzelgesetz; Temp.-Koeffizienten α 0.0244, β 0.000114. F. KOHLRAUSCH (*Ber. Berl. Akad.* 1901, 1026; *Z. physik. Chem.* 43, (1903) 511); mit E. GRÜN-EISEN (*Ber. Berl. Akad.* 1904, 1215).

b) *Leitfähigkeit.* — [Die einzelnen Werte siehe unter jeder Verb.] — Für $\text{PbO}_x\text{H}_2\text{O}$ von verschiedenen Darstt. in gesättigter Lsg. konnten keine konstanten Werte gef. werden. [Vgl. weiter unten bei Bleibromat und -jodat.] Drei Präparate (durch Fällen einer h. $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. mit überschüssigem Barytwasser) ergaben nach mehrtäglichem Auswässern mit Leitfähigkeitswasser bei 19.96° die Werte 25.5, 29.94 und 19.7. Ein Präparat ($4\text{PbO}_5\text{H}_2\text{O}$) (Fällen einer h. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg.) zeigte 41.87, ein anderes (Fällen von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ mit Barytwasser bei Zimmertemp.) 67.9 und 62.7, ein drittes (ebenso aus Bleiacetat) (von der Formel $5\text{PbO}_3\text{H}_2\text{O}$) 30.68. Die an den drei ersteren (kristallinischen) Prodd. beobachteten Unterschiede sind auf einen verschiedenen Verteilungszustand zurückzuführen. Die letzteren Präparate sind jedenfalls alle unbeständig gegenüber dem kristallinischen Oxyd. W. BÖTTGER (*Z. physik. Chem.* 46, (1903) 580). Peroxyde leiten besser als Oxyde. Gepreßtes Pulver von PbO_2 (D. 8.4, massives hat etwa 9) hat den Widerstand 2.3 Ohm auf 1 m und qmm. Temperaturkoeffizient +0.00065. FR. STREINTZ (*Ann. Phys.* [4] 9, 854; *Ber. Wien. Akad.* 111, 345; *Physikal. Z.* 4, 106; *J. B.* 1902, 134). Der spez. Widerstand bei dem höchsten Druck ist 13- bis 16mal größer, nämlich 29.9 und 37×10^6 c-g-sec-Einheiten, also 29.9 und 37 Ohm für einen Draht von 1 m Länge und 1 qmm Querschnitt, wenn massive Zylinder aus elektrolytisch dargestelltem Peroxyd mit einer Schraube zwischen zwei starken, mit Pb überzogenen Cu-Platten zusammengedrückt werden. P. FERCHLAND (*Z. Elektrochem.* 9, (1903) 670). Die Zahlen sind zu hoch. Widerstandsmessungen mit derartigen massiven Zylindern müssen zu hohe Werte liefern, da der Druck einer Schraube sich ganz ungleichmäßig auf das Innere verteilt, sodaß schon bei mäßigen Drucken sichtbare Sprünge entstehen. Ferner ist es erforderlich, die an der Grenze zwischen Metall und PbO_2 auftretenden Uebergangswiderstände zu beseitigen, was dadurch geschehen kann, daß man an Stelle zweier Elektroden deren 4 benutzt. FR. STREINTZ (*Z. Elektrochem.* 10, (1904) 414). Der spez. Widerstand von PbO_2 beträgt 5.59, der von $\text{PbO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 6.78 c-g-s-Einheiten. SHIELDS (*Chem. N.* 65, (1892) 87). Die Werte sind zu hoch und im Vergleich zueinander unsicher. FERCHLAND. — $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ zeigt, wie PbCl_2 , ein zu hohes Leitvermögen. E. FRANKE (*Z. physik. Chem.* 16, (1895) 471). Ein Grund für diese Abweichungen ist die höhere Wertigkeit des Kations. WERSHOVEN (*Z. physik. Chem.* 5, (1890) 521). Auch die Zahlen, die G. JÄGER (*Ber. Wien. Akad.* [II] 96, (1887) 317) für $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und andere Metallsalze gibt, scheinen zum Teil weit von der Wahrheit abzuweichen. W. OSZ-WALD (*Z. physik. Chem.* 2, (1888) 102). Die Zunahme der mol. Leitfähigkeit von 0.2 n. bis 0.004 n. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in 0.1 n. HNO_3 beträgt 33%. Sie ist bei ähnlichen Salz-Lsgg. (z. B. $\text{AgNO}_3, \text{HgNO}_3$), wenn diese in gleichem Grade verdünnt

werden, annähernd die gleiche. A. OGG (*Z. physik. Chem.* 27, (1898) 298). — Beim Bleiglanz ändert sich der Widerstand mit der Richtung, Dauer und Stärke des hindurchgehenden Stromes, F. BRAUN (*Wied. Ann.* 1, (1877) 95), J. BERNFELD (*Z. physik. Chem.* 25, (1898) 50), nicht. DUFET (*Compt. rend.* 81, (1875) 628). Beim Abkühlen auf -180° nimmt der Widerstand des PbS stetig ab bis auf ein Viertel seines Wertes bei 20° . Ein Minimum des Widerstandes läßt sich oberhalb -180° nicht konstatieren. E. VAN AUBEL (*Compt. rend.* 135, (1902) 734; *Z. physik. Chem.* 49, (1904) 241). — Für PbSO₄ werden im Gegensatz zu Pb(NO₃)₂ normale Zahlen gefunden. F. KOHLRAUSCH u. F. ROSE (*Z. physik. Chem.* 44, (1903) 231). — Dagegen ändert sich bei PbBr₂ die Leitfähigkeit stark. PbJ₂ zeigt normale, BÖTTGER (*a. a. O.*, 574, 576); ebenso PbFl₂. F. KOHLRAUSCH (*Z. physik. Chem.* 44, (1903) 213). Die Leitfähigkeit von PbCl₂ (gemessen in übersättigter Lsg.) ist ungewöhnlich hoch. Sie steigt von 103.9 (bei $v = 64$) auf 133.1 (bei $v = 1024$). Dies dürfte von B. basischer Pb-Salze herrühren. FRANKE. Die abnormen Zahlen sind auf Hydrolyse zurückzuführen, FERNAU; wohl nicht ausschließlich. VON ENDE. Bleibromat zeigt, wie das Hydroxyd, große Abweichung bei verschiedener Darst. Bleijodat gibt größere Unterschiede für die einzelnen Präparate und eine eigentümliche Abnahme beim Aufbewahren unter W. Ob dies auf einer langsamen chemischen Umsetzung mit dem W. beruht, oder auf eine Veränderung des Verteilungszustandes zurückzuführen ist, oder mit der Entfernung l. Verunreinigungen zusammenhängt, bleibt vorläufig unentschieden. BÖTTGER. — Beim PbCO₃ ist die Abnahme der Leitfähigkeit bei aufeinander folgenden Aufgüssen derselben Reihe wohl zum großen Teil auf den wechselnden Gehalt des CO₂ im W. zurückzuführen. Die Löslichkeit nimmt mit dem Gehalt von W. an CO₂ zu. Das ist jedenfalls der Grund dafür, daß F. KOHLRAUSCH (*Z. physik. Chem.* 44, (1908) 238) für 18^o wesentlich höhere und sehr stark, nämlich zwischen 1.8 und 3×10^{-6} schwankende Werte erhielt. BÖTTGER (*a. a. O.*, 586). — Bleiacetat setzt bei der Verd. 32 genau wie Anilinacetat mit einer abnorm kleinen Leitfähigkeit ein, sicher infolge hydrolytischer Spaltung. H. LEY (*Z. physik. Chem.* 30, (1899) 239). — Bleioxalat zeigt bei verschiedenen Prodd. denselben Wert. BÖTTGER. — Beim Bleirhodanid (gef. Mittelwert 2640) nimmt die Leitfähigkeit nach Unterbrechen des Rührens (um etwa 0.2%) ab, wahrscheinlich infolge Adsorption der durch Hydrolyse entstandenen Säure durch das Platin. BÖTTGER.

c) *Uberspannung und Zersetzungsspannung in Lösungen.* — Vgl. a. unter d). Zersetzungsspannungen in Schmelzen s. unter e, d). — Überspannung des H 0.641 Volt an blankem Pb, 0.631 an geätztem, 0.628 an elektrolytisch schwammigem, 0.54 an amalgamiertem. W. A. CASPARI (*Z. physik. Chem.* 30, (1899) 931). Vgl. W. LÖB u. R. W. MOORE (*Z. physik. Chem.* 47, (1904) 421); T. ERICSON-AURÉN u. W. PALMAER (*Z. physik. Chem.* 45, (1903) 194); J. TAFEL (*Z. physik. Chem.* 34, (1900) 197). Im großen und ganzen bewirken Zunahme der Stromdichte und der Zeit zunächst ein Wachsen, dann ein Abnehmen der kathodischen Überspannung. E. NEWBERY (*J. Chem. Soc.* 105, (1914) 2419). Diese hat in verd. H₂SO₄ an poliertem und rauhem Pb für 0.1 Amp./qcm und 12^o den Höchstwert 1.30 bis 1.31 Volt. J. TAFEL (*Z. physik. Chem.* 50, (1905) 712; *Z. Elektrochem.* 12, (1906) 118); J. TAFEL u. B. EMMERT (*Z. physik. Chem.* 52, (1905) 373). Die kathodische Überspannung ist sehr hoch, z. B. 0.75 Volt in n. H₂SO₄ bei 15^o mit 4 Milliamp./qcm an Elektrolyt-Pb (als Stab), bis zu 0.8 Volt, wenn eine elektrolytisch oxydierte Oberfläche reduziert wird, fällt aber stark mit der Zeit und mit der Stromdichte, sodaß der höchste Mittelwert dann 0.47 Volt bei 10 Milliamp. beträgt, während 200 Milliamp. 0.39 Volt und 2000:0.28 geben. Dagegen steigen in n. NaOH die Überspannungen von 0.57 Volt bei 2 bis 20 Milliamp. auf 0.65 Volt bei 1200 Milliamp. und die nach Behandlung mit hoher

Stromdichte erhaltenen Mittelwerte von 0.58 Volt bei 2 Milliamp. auf 0.69 bei 50 bis 200 (worauf sie wieder fallen). Die kleinste Verunreinigung des Pb setzt die Ueberspannung so stark herab, daß sie für elektrolytische Reduktionen nutzlos wird. Heftiges Rühren an der Kathode kann im sauren Elektrolyten die Ueberspannung um 0.2 Volt erniedrigen. Die anodische Ueberspannung steigt in n. H_2SO_4 von 0.80 Volt bei 2 Milliamp./qcm auf 1.01 Volt bei 400, nach Behandlung mit hoher Stromdichte in den Mittelwerten von 0.91 Volt bei 2 Milliamp. auf 1.06 bei 200 und 400 (worauf sie in beiden Fällen langsam abnimmt). In n. NaOH wird entsprechend ein Steigen von 0.60 auf 0.86 Volt bei 2 bis 400 Milliamp. und in den Mittelwerten von 0.86 auf 0.96 bei 2 bis 20 und 50 Milliamp. gef. E. NEWBERY (*J. Chem. Soc.* 109, (1916) 1053, 1057, 1060, 1067, 1069). — Zersetzungsspannung (in Volt) für n.-Lsg. von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 1.52, LE BLANC (*Z. physik. Chem.* 8, (1891) 299); 1.96 Volt. H. JAHN (*Z. physik. Chem.* 26, (1898) 385). Haftintensität des Pb-Ions +0.17 Volt. Zersetzungsspannung für $\frac{1}{2}\text{PbSO}_4$ 4.70, $\frac{1}{2}\text{Pb}(\text{OH})_2$ 1.10, $\frac{1}{2}\text{PbS}$ 0.40, $\frac{1}{2}\text{PbFl}_2$ 2.27, $\frac{1}{2}\text{PbCl}_2$ 1.80, $\frac{1}{2}\text{PbBr}_2$ 1.40, $\frac{1}{2}\text{PbJ}_2$ 0.86. G. BODLÄNDER (*Z. physik. Chem.* 27, (1898) 57, 67, 66, 64, 63, 61, 58, 62). Die Zersetzungsspannung PbO enthaltender NaOH-Lsg. beträgt in abs. Werte als Einzelpotential 0.890 Volt; sie fällt mit steigender Temp. ab. Die zur Abscheidung von PbO und O erforderliche Spannung ist an einer mit PbO_2 überzogenen Platinspitze abs. im Mittel 1.084 Volt, d. h. ist derjenigen Spannung gleich, die zur Entladung der übrigen Sauerstoffsäureanionen an einer Pt-Anode nötig ist. Wahrscheinlich wird erst bei 0.890 Volt PbO_2 gebildet, und der Strom, der zwischen 0.551 und 0.890 Volt hindurchfließt, ist als ein Reststrom zu betrachten, der durch Okklusion von O durch die PbO_2 -Anode zustande kommt. Die Polarisationspannung von PbO_2/PbO -haltiger NaOH gegen $\text{Pb}/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ beträgt in abs. Werte 0.591 Volt. Die EMK. dieser Kombination liegt also um 0.3 Volt tiefer als die Spannung, bei der PbO_2 gebildet wird. Demnach ist die B. von PbO_2 und die Rückbildung von Pb hieraus kein umkehrbarer Vorgang. [S. a. unter f, α .] K. ELBS u. J. FORSELL (*Z. Elektrochem.* 8, 760; *J. B.* 1902, 653). — Es erscheint Metall an der Kathode (Pt-Schale gegenüber Scheibenanode in 1 cm Entfernung, wie bei der Analyse) aus den 60° w. Lsgg. von 0.1 g Pb bei Ggw. von 0.75 g H_3PO_4 in 130 ccm bei 2.2 Volt; von 1.9 g H_3PO_4 und 4.5 g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ in 150 ccm bei 2.85 Volt; von fast gesättigter $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Lsg. in 175 ccm bei 1.55 Volt; von 7.5 g krist. Weinsäure und 35 ccm NH_3 (D. 0.92) in 170 ccm bei 1.3 Volt; von 5 g $\text{KNaH}_2\text{C}_4\text{O}_6$, $4\text{H}_2\text{O}$ und 25 ccm NaOH (D.²⁰ 1.28) in 150 ccm (bei 20°) bei 2.0 Volt. Die Pb-Ndd. sind gleich gut. J. E. ROOR (*J. Phys. Chem.* 7, 428; *Jahrb. Elektrochem.* 1903, 481). Vgl. a. W. D. BANCROFT (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 3, (1903) 86). Die Menge der H_3PO_4 muß, um das Pb völlig in Lsg. zu halten, verdoppelt werden. H. W. GILLET (*J. Phys. Chem.* 13, (1909) 338).

d) *Polarisation.* — Die Polarisation für $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ läßt sich wegen der B. von PbO_2 an der Anode nicht unmittelbar ermitteln. Sie läßt sich aber aus der EMK. ber., da aus thermodynamischen Gründen der Unterschied in den Polarisationen zweier dasselbe Anion enthaltenden Salze gleich der EMK. der aus den betreffenden Metallen und Lsgg. zusammengestellten konstanten Elemente sein muß. So ber. ist die Polarisation für $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ bei 0° 2.03, 20° 1.96, 40° 1.89; Temperaturkoeffizient — 0.0035. Wärmeverlust während der Zers. eines Mol.-Gewichts des Salzes bei 20° 89.15; an der Kathode lokalisierte Wärmetönung bei 20° — 2.43, an der Anode + 23.51. H. JAHN (*Z. physik. Chem.* 26, (1898) 400, 402; vgl. 16, (1895) 52). Vgl. H. JAHN (*Wied. Ann.* 28, 498; *J. B.* 1886, 271). — Die Polarisation des PbJ_2 wächst in höchst unregelmäßiger Weise mit zunehmender Stromdichte. Ihr Höchstwert, wenn überhaupt ein solcher vorhanden ist, scheint außerordentlich hoch zu liegen. Es handelt sich hier wohl um ähnliche Vorgänge wie bei der O-Polarisation des Al. Offenbar bildet sich um die Anode eine schlecht leitende Schicht von Joddämpfen, und die Ladung durch den polarisierenden Strom erfolgt kondensatorisch. Im geschm. PbJ_2 dagegen lösen sich die Joddämpfe auf, soweit sie nicht in der Kohle absorbiert werden, und der Mechanismus des Vorganges nähert sich dem der Vorgänge in den wss. Lsgg. Die Polarisation

hängt offenbar ab von der Konz. der Jodionen im Elektrolyten und in der Elektrode. Polarisation von PbJ_2 (zwischen Kohlenelektroden) bei 405° :

| | | | | | | | | |
|----------------------------------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Mittlere Stromstärke (Milliamp.) | 5 | 16 | 24 | 33 | 36 | 58 | 60 | 86 |
| Polarisation in Volt | beobachtet | 0.327 | 0.446 | 0.479 | 0.510 | 0.523 | 0.561 | 0.569 |
| | berechnet | 0.326 | 0.441 | 0.480 | 0.513 | 0.522 | 0.569 | 0.571 |

Die berechneten Werte nach der Wiedeburg'schen Formel $p = \frac{P_i}{i+K}$, worin P das Maximum der Polarisation, K eine Konstante bezeichnet. Bei 406° :

| | | | | | | | | |
|----------------------------------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Mittlere Stromstärke (Milliamp.) | 15 | 60 | 69 | 101 | 111 | 132 | 150 | 270 |
| Polarisation in Volt | beobachtet | 0.445 | 0.544 | 0.554 | 0.583 | 0.590 | 0.606 | 0.616 |
| | berechnet | 0.392 | 0.571 | 0.585 | 0.612 | 0.617 | 0.626 | 0.632 |

Bei 405° bis 406° gilt die Formel: $p_1 = p_0 + \gamma \log i w$. p_1 bedeutet die der Stromstärke i entsprechende Polarisation, w den Widerstand der zu polarisierenden Zelle, $i w$ das der Stromstärke i entsprechende Potentialgefälle zwischen den Elektroden, p_0 den von der herrschenden Stromstärke unabhängigen Teil der Polarisation und γ eine Konstante. Die Gleichung läßt sich auch in die Form bringen: $p_1 = p_0 + \gamma \log w + \gamma \log i$ oder $p_1 = a + \gamma \log i$, wenn unter a die von der Stromstärke unabhängigen Glieder zusammengefaßt werden. Bei 380° , also knapp unterhalb des Schmp., gilt weder die logarithmische Formel, wie bei den höheren, noch erfolgt die Ladung kondensatorisch, wie bei tieferen Temp., sondern die Werte der Polarisation nähern sich anfangs schnell, dann langsamer einem höchsten:

| | | | | | | | |
|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Mittlere Stromstärke (Milliamp.) | 5 | 9 | 27 | 45 | 65 | 83 | 120 |
| Polarisation in Volt beobachtet | 0.707 | 0.716 | 0.756 | 0.763 | 0.765 | 0.769 | 0.775 |

Der Höchstwert der Polarisation ber. sich nach der Wiedeburg'schen Formel zu 0.779 Volt. Bei 385° , dem Schmp., steigt die Polarisation mit der Stromstärke wieder nach der logarithmischen Formel:

| | | | | | | |
|----------------------------------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Mittlere Stromstärke (Milliamp.) | 8 | 24 | 53 | 105 | 135 | |
| Polarisation in Volt | beobachtet | 0.718 | 0.739 | 0.751 | 0.760 | 0.760 |
| | berechnet | 0.720 | 0.736 | 0.748 | 0.754 | 0.762 |

A. GÖCKEL (*Z. physik. Chem.* 34, (1900) 544). Bei 495° ist die Polarisation 0.638 Volt. V. CZEPINSKI (*Z. anorg. Chem.* 19, (1899) 257). — Bei PbBr_2 treten bei tieferen Temp. Schwankungen der Polarisations-Werte im Betrage von 0.1 Volt auf. Im allgemeinen steigt die Polarisation ziemlich schnell mit wachsender Stromdichte an. Der größte zwischen 350° und 450° beobachtete Wert ist 1.2 Volt. Mit steigender Temp. nimmt die Polarisation schnell ab. Bei 364° (Elektroden Kohlenstäbe):

| | | | | | | | |
|----------------------------------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Mittlere Stromstärke (Milliamp.) | 5 | 10 | 21 | 40 | 54 | 70 | |
| Polarisation in Volt | beobachtet | 0.589 | 0.612 | 0.711 | 0.886 | 0.926 | 1.001 |
| | berechnet | 0.505 | 0.628 | 0.759 | 0.873 | 0.926 | 0.974 |

Die beobachteten Werte steigen also anfangs langsamer, dann schneller an, als es der Formel entspricht. Bei 478° (Kathode: Stahldraht, der in geschmolzenes reines Pb eintaucht; Anode: Kohlenstab):

| | | | | | | | |
|----------------------------------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Mittlere Stromstärke (Milliamp.) | 4 | 11 | 18 | 40 | 60 | 72 | 87 |
| Polarisation in Volt | beobachtet | 0.273 | 0.328 | 0.340 | 0.375 | 0.361 | 0.371 |
| | berechnet | 0.307 | 0.329 | 0.339 | 0.358 | 0.367 | 0.372 |

— PbCl_2 . Bei 420° (Elektroden Platinbleche von $1\frac{1}{2}$ qcm Oberfläche):

| | | | | | | | |
|----------------------------------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Mittlere Stromstärke (Milliamp.) | 0.5 | 1.6 | 2.4 | 4.7 | 6.4 | 7.4 | 8.7 |
| Polarisation in Volt | beobachtet | 0.607 | 0.696 | 0.718 | 0.750 | 0.773 | 0.775 |
| | berechnet | 0.615 | 0.685 | 0.709 | 0.749 | 0.768 | 0.777 |

Bei 433° (Elektroden wie vor):

| | | | | | | |
|----------------------------------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Mittlere Stromstärke (Milliamp.) | 15 | 21 | 35 | 50 | 90 | |
| Polarisation in Volt | beobachtet | 0.775 | 0.794 | 0.808 | 0.824 | 0.867 |
| | berechnet | 0.773 | 0.790 | 0.813 | 0.822 | 0.859 |

Bei 436° (Elektroden platinirt):

| Mittlere Stromstärke (Milliamp.) | 5 | 35 | 95 | 135 | 165 | 250 |
|----------------------------------|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Polarisation in Volt | beobachtet 0.250 (zu niedrig) | 0.586 | 0.631 | 0.644 | 0.689 | 0.750 |
| | berechnet 0.282 (extrapoliert) | 0.568 | 0.640 | 0.662 | 0.679 | 0.710 |

Nach der logarithmischen Formel extrapolierte Werte:

| Mittlere Stromstärke (Milliamp.) | 50 | 90 | 100 | 500 | 1000 | 1500 | 2000 | 2500 |
|----------------------------------|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Polarisation in Volt | beobachtet 0.824 | 0.867 | | | | | | |
| | berechnet 0.822 | 0.859 | 0.866 | 0.946 | 0.978 | 0.998 | 1.012 | 1.016 |

Ein Höchstwert wird also praktisch erst erreicht werden können bei Stromdichten ($1\frac{1}{2}$ Amp./qcm), bei denen auf jeden Fall schon längst Glüherscheinungen eintreten würden. GÖCKEL.

e) *Elektrolyt.* — [S. a. S. 25.] — α) *Chemische Beschaffenheit.* α^1) *Neutrale Lösungen.* — Bleinitrit-Lsg. gibt an der Kathode einen graulichen Nd. (Pb_3O_2 ?), der bald in ein Gemenge von PbO und Pb übergeht. E. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* [3] 13, (1845) 216). — Bleinitrat in neutraler Lsg. liefert bei der Elektrolyse an der Kathode Pb-Blätter, die bei längerem Stromdurchgange teilweise kupferfarben [vgl. S. 57] werden, WÖHLER (*Ann. Ergänz.* 2, (1862) 135); gleichzeitig Pb an der Kathode und PbO_2 an der Anode, ersteres allein bei Ggw. leicht oxydierbarer Stoffe. C. LUCKOW (*Z. anal. Chem.* 19, (1880) 15 [I]). [Vgl. a. die ältere Arbeit, *Dingl.* 178, (1865).] Das Verhältnis Metall: Peroxyd ist allgemein abhängig von der Konz. der Lsg., der Stromstärke, der Temp. und dem Säuregehalt des Elektrolyten. In der Wärme bildet sich weniger Peroxyd als bei gewöhnlicher Temp., in alkal. Lsg. wenig oder keins. SCHUCHT (*Z. anal. Chem.* 22, (1883) 486). In sehr verd. Lsg. von $Pb(NO_3)_2$ verarmt im Kathodenraum der Elektrolyt sehr bald an Pb -Ionen; es entwickelt sich H; der Blei-Nd. wird schwammig, und man erkennt weiße Flocken und Fäden von basischem Nitrat. Mit wachsender Konz. der Lsg. wird das elektrolytisch abgeschiedene Pb immer dichter. Einen Teil des $Pb(NO_3)_2$ kann man dabei durch $NaNO_3$ ersetzen. Zusatz von basischem Salz [über basische Salze im Elektrolyten s. unter α^2)] zum Elektrolyten erhöht bedeutend die Bleischwamm-Bildung. Daher müssen zur Erzeugung eines zusammenhängenden Blei-Nd. Säure oder andere Stoffe, die die basischen Salze zu lösen vermögen, zugegen sein. L. GLASER (*Z. Elektrochem.* 7, 365, 381; *J. B.* 1900, 467). Bleischwamm entsteht auch bei Ggw. von freien Säuren. A. G. BETTS (*Bleiraffination durch Elektrolyse*, übersetzt von V. ENGELHARDT, Halle 1910, 9 [I]). Der Pb-Nd. aus einer Lsg. von 40% $Pb(NO_3)_2$ und 10% $NaNO_3$ wird auf den Flächen der Kathode ziemlich glatt, an den Rändern kristallinisch. F. C. MATHERS (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 24, (1913) 328). Zusätze wurden besonders für analytische Zwecke vorgeschlagen. So löst z. B. CH. MARIE (*Bull. soc. chim.* [3] 23, 563; *Compt. rend.* 130, 1032; *J. B.* 1900, 469) bei der Analyse von Bleiglas, das mit HFl und wenig H_2SO_4 aufgeschlossen wird, das gebildete $PbSO_4$ in HNO_3 unter Zusatz von NH_4NO_3 und elektrolysiert die Lsg. bei 60° bis 70°. Ebenso wird $PbCrO_4$ analysiert. Ist Werkblei Anode, so setzt GLASER dem $Pb(NO_3)_2$ -Elektrolyten $PbCl_2$ zu, sodaß aus der Anode zunächst Ag als $AgNO_3$ gel., dieses mit $PbCl_2$ zu $AgCl$ umgesetzt wird, und das letztere endlich durch Elektrolyse in einen die Kathode bedeckenden schwarzen Schlamm übergeht, der von der Kathode abfällt. Auf der Kathode scheidet sich Ag-freies, zusammenhängendes Pb aus. H. SENN (*Z. Elektrochem.* 11, (1905) 235) führt in den Elektrolyten (132.5 g $Pb(NO_3)_2$ oder 82.84 g Pb in 1 l) je nach Stromstärke und Versuchsdauer auf 1 l 0.04 g bis 0.2 g Gelatine [vgl. a. S. 46] ein. Das so aus $Pb(NO_3)_2$ -Lsg. von mittlerer Konz. abgeschiedene Pb ist stets als zusammenhängendes Blech von der Kathode ablösbar. Es ist aber spröde, zerbröckelt leicht und zeigt in keiner Weise die sonst dem Pb eigentümliche leichte Biogsamkeit. SENN. 20% ige $Pb(NO_3)_2$ - oder $Pb(C_2H_3O_3)_2$ -Lsg., in der 1 bis 5% Süßholzwurzel oder besser -Auszug aufgerührt gehalten wird, liefert mit 0.5 Amp./qdm an reinen Kathodenflächen außerordentlich gute, fest haftende Bleiabscheidungen. Nach einigen Stunden muß der Zusatz erneuert werden. Diese Erneuerung ist seltener nötig, und es geht weniger organische Substanz in den Nd., wenn sich die Kathode dreht. In diesem Fall (bis 2000 Umdrehungen in 1 Min.) kann auch die Stromdichte auf das Neunzigfache erhöht werden, während an

fest stehenden Kathoden schon bei 2 Amp./qdm der Ueberzug nicht mehr haftet und rauh und dunkel wird. S. A. TUCKER u. E. G. THOMSEN (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 15, (1909) 477; *Electrochem. Ind.* 7, (1909) 273). — Damit nach einiger Zeit an der Kathode sich nicht Stickstoffoxyde bilden, wird der Elektrolyt durch Zusatz von PbO oder PbCO₃ neutral gehalten. Anode starke Eisendrahtnetze, Kathoden mit Bleirohr überzogene Eisenstäbe. P. FERCHLAND (*D. R.-P.* 140 317, 9. 9. 1902; *C.-B.* 1903, I, 857). — Eine gesättigte Lsg. mit 6% Bleichlorid und 30% KCl, die auch mit HCl sauer gehalten werden kann, liefert durch 0.2 Amp./qdm schwarzes Schwammblei, während sich bald H entwickelt. Es bildet sich unterchlorige Säure und an der Anode PbCl₂, durch das die Spannung von 1.7 bis 1.8 Volt langsam ansteigt. Bessere Abscheidungen erfolgen bei PbCl₂ als Bodenkörper, geringer Stromdichte und starkem Rühren der durch ein Diaphragma abgetrennten Kathodenfl. Bei Ersatz des KCl durch NaCl erhält man an der Anode bei 0.2 Amp. und 1.8 Volt auch PbO₂. Der Nd. haftet fester; doch ist auch hier das Lösen der Anode nicht bedeutend. GLASER (381). Der Nd. aus einer Lsg. von 5% PbCl₂ und 30% NaCl haftet nicht fest. MATHERS. — Bleiborofluorid- und silicofluorid-Lsgg. (300 g Pb in 1 l), die auch sauer [vgl. a. unter β] und auf S. 46] sein können, liefern leicht dichtes glänzendes Blei, wobei mit Bleianode eine Spannung von 1.3 Volt geeignet ist. Zum gleichzeitigen Niederschlagen von Pb und PbO₂ verwendet man unangreifbare Elektroden (aus Kohle; die Kathode mit glatter, die Anode mit zackiger Oberfläche) und 3.3 Volt. Außer bei Zimmertemp. sind die Ndd. auch bei -2° und +40° gut. G. LEUCHS (*D. R.-P.* 38 193, 13. 5. 1886). — Man elektrolysiert h. (60° bis 70°) wss. Pb(CN)₂-Lsg., vorteilhaft unter Zusatz von KNaH₄C₄O₆ und Einhängen von festem Pb(CN)₂. J. HAAS jr. (*Metal Ind.* 17, (1919) 12).

Alkalikarbonat-Lsg., die ein das Anoden-Pb lösendes Salz enthält, gibt bei der Elektrolyse Bleiweiß. [Näheres unter Pb und C.] — Acetat-Lsgg.: [Technische Verff. auf S. 45.] Wird aus Pb(C₂H₃O₂)₂-Lsg. ein Teil des Pb durch Zn gefällt und dann elektrolysiert (Anode oben, Kathode unten), so schlägt sich zunächst schaumartiges Pb nieder, das bald in fein verteiltes faseriges übergeht. CLARK (*Am. P.* 598313 (1898)); bei F. C. MATHERS (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 23, (1913) 172). Aus Pb(C₂H₃O₂)₂-Lsg. können PbO₂-Schichten mit verschiedenen Farbtönen abgeschieden werden. BECQUEREL (*Compt. rend.* 18, (1844) 197). [S. a. unter Pb und O.] Aus einer Lsg. mit 55% Pb(C₂H₃O₂)₂ und 20% KC₂H₃O₂ scheiden sich auf der Kathode flockige, glitzernde, leichte Blätter ab. Die Lsg. aus 10 g PbSO₄, 50 g (NH₄)₂C₂H₃O₂ und 100 ccm W. ist nicht klar. F. C. MATHERS (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 24, (1913) 320, 328). Pb(C₂H₃O₂)₂-Lsg. mit Süßholz-Auszug verhält sich wie Pb(NO₃)₂-Lsg. [s. oben], TUCKER u. THOMSEN; die mit Eugenol liefert keine guten Abscheidungen an der Kathode [s. dagegen die Pb(ClO₃)₂-Bäder]. F. C. MATHERS u. A. B. LEIBLE (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 31, (1917) 271). Bei mittlerer Stromdichte (1 Amp./qdm, Stromstärke 0.76 Amp.) ohne Gelatinezusatz zum Elektrolyten (151.7 g Bleiacetat oder 82.84 g Blei in 1 l) wachsen sofort bei Beginn der Elektrolyse von den Rändern und Flächen der Kathode aus kleine Aeste, die sich verzweigen und bald abfallen. Bei einem Gelatinezusatz von 0.1 g zu 1 l (Dauer der Elektrolyse 35 Minuten) treten die gleichen Erscheinungen auf. Außerdem haftet das zuerst abgeschiedene Pb lose auf der Eisenkathode in Form einzelner nicht zusammenhängender Schuppen. 0.2 g Zusatz scheint die B. der Wucherungen etwas zu beschränken, ruft aber sonst keine Aenderung hervor. 0.3 g Gelatine gibt einen dichten, aus feinen Blättchen bestehenden Ueberzug, der aber in sich noch nicht zusammenhängt. Bei 2 g Gelatine bilden die auftretenden Auswachsungen ganz feine, bärtige Fäden. Das Pb ist weniger schuppig, sondern mehr zusammenhängend und dicht. Bei 4 g Gelatine in 1 l wird ein einigermaßen zusammenhängender Nd. erhalten, der ziemlich glatt, aber ganz spröde ist. Mit 8 g Gelatine wird eine Verbesserung der Pb-Abscheidung nicht erzielt. H. SENN (*Z. Elektrochem.* 11, (1905) 235). Mit PbCl₂ gesättigte Pb(C₂H₃O₂)₂-Lsg. ist, wie die entsprechende Pb(NO₃)₂-Lsg. [s. oben], zur Trennung von Pb und Ag geeignet. GLASER. Wird nach RICHARDS u. ROEPPER (*Am. P.* 644 779) die 5%ige Lsg. eines Gemisches von 40 T. NaC₂H₃O₂ und 1 T. Na₂SO₃ unter Zusatz von etwas Nitrat zwischen Pb-Elektroden mit 1 bis 2 Amp./qdm elektrolysiert, so wird überwiegend Bleischwamm, Bleiweiß, das jene darstellen wollen, nur in kleinen Mengen erzeugt. C. F. CARRIER jr.

(*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 5, (1904) 229). [$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Bäder mit Zusatz von $(\text{NH}_4)\text{ClO}_4$ s. unter α^2) S. 129.] — Oxalat-Lsgg.: Man trägt in die durch $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ erhaltene h. Doppelsalz-Lsg. festes $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ im Ueberschuß ein, setzt etwas Na_2CO_3 zu und elektrolysiert h. Nd. dicht und glänzend. A. CLASSEN (*D. R.-P.* 17864, 25. 10. 1881). Die mit $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ oder $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ erhaltenen Lsgg. liefern einen Nd., der sich beim Waschen und Trocknen schnell oxydiert. A. CLASSEN u. M. A. VON REISS (*Ber.* 14, (1881) 1627). Die mit überschüssigem $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ versetzte $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. ist zur quantitativen Abscheidung des Pb als Metall geeignet. CH. A. KOHN (*J. Soc. Chem. Ind.* 10, (1891) 327). Das PbC_2O_4 ist kaum in Lsg. zu halten. L. WOLMAN (*Z. Elektrochem.* 3, (1896/97) 538). [Wegen der nötigen Spannung. s. Root unter c), S. 117.] Als Elektrolyt ist PbCl_2 -Lsg., die 4 bis 8% PbC_2O_4 enthält, geeignet. A. PERTSCH (*D. R.-P.* 66185, 20. 3. 1892). — Bei Ggw. von Gelatine geben ausgezeichnete Bleiabscheidungen die Salz-Lsgg. der Phenol-, Phenoldi- und Benzoldisulfonsäure, die der Benzolsulfonsäure schlechte. Die Salze der Benzol-, Toluol- und Naphtholsulfonsäure sind zu wenig löslich. Die Methyl-, Aethyl- und Amylschwefelsäuren zers. sich zu leicht. Weniger ist das der Fall bei der teuren Phenolsulfonsäure. BETTS (I, 17).

α^2) Saure Lösungen. — Die Abscheidung des Pb aus saurer Bleinitrat-Lsg. ist, ohne daß sich H entwickelt, möglich, wenn die Säurekonz. nicht zu hoch ist, da eine beträchtliche Ueberspannung zur H-Entw. nötig ist. Trotzdem werden auch bei sehr niedriger Spannung H^+ -Ionen entladen, wie aus der anfangs schnelleren, später verlangsamten Abnahme der Säurekonz. hervorgeht. Dann zeigt der Kathoden-Nd. keine Spur von PbO , sondern ist vollkommen gleichmäßig und glänzend. GLASER. Bei sehr schwachen Strömen und wenig Säure erhält man geringe, zu vernachlässigende Mengen PbO_2 , bei schwach sauren konz. Lsgg. PbO_2 neben schwammigem Blei. SCHUCHT. Schwammfreies Pb wird erhalten, wenn die B. basischer Salze im Elektrolyten verhütet wird durch Benutzung einer schwach angesäuerten konz. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. unter Zusatz geringer Mengen lösender Stoffe, wie $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, oder das $\text{Pb}(\text{OH})_2$ reduzierender, wie Pyrogallol oder Hydrochinon, oder unter Entw. von nnterchloriger Säure im Bade. Die Spannung darf nicht so hoch werden, daß sich H entwickelt. 0.4 Amp./qdm, 0.1 Volt. Ist ohne die Zusätze zum Elektrolyten das Kathodenblei etwa 2 mm stark geworden, so ist besonders der obere Teil der Platte mit $\text{Pb}(\text{OH})_2$ durchsetzt, obwohl eine Schwambildung noch nicht zu erkennen ist. GLASER (*a. a. O.*, 367, 383, 381). So weit die Vorschriften GLASER's verständig sind, konnte nach ihnen kein dichter Nd. von halbwegs meßbarer Dicke erhalten werden. BETTS (I, 8). Die Neigung des Pb, sich aus 10% ig. mit 0.75% HNO_3 versetzter $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. in nicht zusammenhängenden Kristallen abzuschneiden, wird durch Zusatz von 0.4% Gelatine, Pyrogallol, Resorcin oder besonders Tannin beschränkt, aber nicht aufgehoben. E. F. KERN (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 15, (1909) 453; *Electrochem. Ind.* 7, (1909) 272); JERVIS u. KERN (*School Min.* 30, (1909) 100). Salpetersaure $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. mit Zusatz einer essigsauren Lsg. von Aloorückstand [s. weiter unten bei Essigsäure] liefert einige Tage eine gute kathodische Abscheidung. F. C. MATHERS u. A. MCKINNEY (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 27, (1915) 133). [Ueber essigsäure $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Bäder s. weiter unten.] Man setzt zu etwa 100 g (lebhaft bewegter) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. mit 2 ccm HNO_3 , 15 bis 20 g Traubenzucker und 15 g Weinsäure. H. J. S. SAND (*J. Chem. Soc.* 91, (1907) 373; *Z. Elektrochem.* 14, (1908) 8). Zur Fällung von reinem und dichtem Pb ist Zusatz von Gallussäure, die sowohl als anodischer wie auch als kathodischer Depolarisator wirkt, geeignet. Gerbsäure ist, weil sie einen zähen Schlamm (Ellagsäure?) an der Anode bildet, und dieser auch zur Kathode geht, nicht verwendbar. Die Gallussäure wird durch A. vor Zers. geschützt. Der Elektrolyt enthält für die Analyse z. B. 1 g Pb, 2 bis 2.5 ccm HNO_3 (D. 0.14[?]), 5 g Gallussäure, 5 bis 6 ccm A. 65° bis 78°, 1.2 Amp. R. GARTENMEISTER (*Chem. Ztg.* 37, 1281; *C.-B.* 1913, II, 1941). Zwischen der kornverkleinernden Wrkg. kolloider Zusätze auf die elektrolytische Abscheidung des Pb (auch aus anderen Elektrolyten) und ihrer den Zusammenhang des Nd. fördernden Wrkg. besteht keinerlei Beziehung. Im Gegenteil wird bei höhern Stromdichten offenbar der Zusammenhang der Abscheidungen durch verhältnismäßig hohe Kolloidzusätze erheblich vermindert gegenüber den reinen Stoffen, während die kornverringende Wrkg. erhalten bleibt. Während der Nd. mit 150 Milliamp. an einer sehr kleinen Kathode (Drabt von schätzungsweise 3 cm Länge) aus einer Lsg. von 15 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und 0.5 ccm konz. HNO_3 in 1 l u. Mk. glänzend grau, gut zusammenhängend und sehr groß kristallinisch war, zeigte der auf Zusatz von 5 g Gummi arabicum zum Elektrolyten erhaltene sich sehr bröcklig, wenn auch noch kristallinisch, der nach Zusatz von 5 g Albumin sich äußerst

bröcklig ohne merkliche kristallinische Struktur. In beiden Fällen wird H entwickelt. R. MARC (*Z. Elektrochem.* 19, (1913) 443, 434). — Aus genügend stark salpetersaurer Lsg. fällt PbO_2 . Man setzt zum Elektrolyten 3% starke HNO_3 . W. C. MAY (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 6, (1873) 255). Es mischt mehr als 10% HNO_3 , LUCKOW; 10 bis 20%, TENNY (*Am. Chem. J.* 5, (1883) 413); 25 bis 33% von D. 1.2, CLASSEN u. MESSINGER (*Ber.* 21, (1888) 368); 20% von D. 1.35 in Lsg. von 50° bis 60°, A. CLASSEN (*Ber.* 27, (1894) 163, 2060; *Z. Elektrochem.* 1, (1894) 229, 287); 20% bei 60° bis 70°, B. NEUMANN (*Z. Elektrochem.* 2, (1895/96) 253); wenigstens 8 Vol.-% von D. 1.4 bei 50° bis 55°, 5 Vol.-% bei 80°, O. VON GIESE (*Z. Elektrochem.* 2, (1895/96) 588); zum mindesten 7 Vol.-% HNO_3 , D. 1.4, vorhanden sein; sonst scheidet sich Pb an der Kathode ab. Bei Fällung aus k. Lsg. ist die Ggw. von mehr Säure nötiger als bei w. Lsg. Die Stromstärke bzw. -dichte kann in weiten Grenzen schwanken. G. VORTMANN (*Ann.* 351, 283; *C.-B.* 1907, I, 1513). F. A. GOOCH u. F. B. BEYER (*Z. anorg. Chem.* 58, 65; *Am. J. sci. (Sill.)* [4] 25, 249; *C.-B.* 1908, I, 2202; *Am. J. sci. (Sill.)* [4] 27, 59; *Z. anorg. Chem.* 61, 286; *C.-B.* 1909, I, 874) benutzten zur quantitativen Bst. einen Pt-Tiegel mit durchlöcherter Boden und mit Asbestfilter, das mit Pt-Blechstücken bedeckt wird. Die Stromzuführung zum Tiegel geschieht durch ein Pt-Dreieck, und die Anode ragt in den Tiegel durch einen Glastrichter, der die Zelle nach oben gegen Verspritzen abschließt. Der Nd. von PbO_2 wird in der Weise gesammelt, daß man die Fl. fortdauernd bei geschlossenem Stromkreis durch die Zelle saugt. Gute Ergebnisse werden erhalten, wenn 30 cm konz. HNO_3 in 100 ccm Lsg. vorhanden sind, die Fl. dauernd bis zur vollständigen Fällung des PbO_2 hindurchläuft, die saure Lsg. durch eine solche von Ammoniumnitrat ersetzt wird, ohne daß der Strom unterbrochen wird, und zuletzt mit w. gewaschen und bei 200° getrocknet wird. In 2 Stunden lassen sich 0.15 g PbO_2 unter diesen Bedingungen fällen. Nach H. NISSENSON (*Z. Elektrochem.* 9, (1903) 760) darf Chlorid bei der Fällung nicht zugegen sein. Zu der Lsg. von 1 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ werden 20 ccm HNO_3 , D. 1.35 bis 1.38, gegeben. Die 60° warme Lsg. behandelt man mit Dqdm = 2 Amp. E = 2.1 bis 2.5 V. Dauer 1 Stunde. Auf dieselbe Weise wie die Abscheidung des Pb gelingt seine Trennung von Sb [eine andere Methode bei NEUMANN u. NISSENSON (*Chem.-Ztg.* 19, (1895) 49)], von Cu, Au, Zn, Cd, Hg und Al. Die Menge der HNO_3 braucht nur 8 ccm zu betragen. Nach PETERS. Aus einer mit freier HNO_3 versetzten Lsg. von Natriumarsenat und Bleinitrat scheidet sich nach B. NEUMANN (*Chem.-Ztg.* 20, (1896) 381) neben PbO_2 metallisches Pb und As ab. Ein Teil des letzteren entweicht als AsH_3 . Bei der Trennung des Pb vom Ag muß man nach C. LUCKOW (*Z. angew. Chem.* 1890, 345) 18% freie HNO_3 und etwas Oxalsäure in der Lsg. haben, wenn kein Ag_2O fallen soll. Ähnliche Angaben machen SMITH u. MOYER (*J. anal. appl. Chem.* 7, (1893) 252). Bei der Trennung des Pb vom Hg soll man in schwach saurer Lsg. mit Dqdm = 0.2 bis 0.5 Amp. arbeiten. Nach PETERS. Bei Ggw. von Cu genügen geringe Mengen freier HNO_3 zur Abscheidung des gesamten Pb als PO_2 . LUCKOW (I). Auch FR. RÜDORFF (*Z. angew. Chem.* 1892, 198) setzt außer HNO_3 noch $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ zu. Nach PETERS. Der Zusatz des HNO_3 erfolgt, um die H-Ionen an der Kathode zu entladen, die die Abscheidung des Pb an der Kathode verhindern. In Ggw. von Cu^{++} -Ionen scheidet sich das PbO_2 besonders schön und festhaftend ab, was sich aus dem Umstande erklärt, daß die Cu^{++} -Ionen sich noch leichter entladen als die H-Ionen. A. CLASSEN (*Quant. Analyse durch Elektrolyse*, 5. Aufl., Berlin 1903, 127).

In mäßig konz. w. Schwefelsäure werden Pb-Kathoden bei hohen Stromdichten aufgelockert und überziehen sich mit einer schwammigen, fest haftenden grauen Schicht. An der Anode bildet sich PbO_2 . HABER (*Z. anorg. Chem.* 16, (1889) 438). Diese Zusammenstellung bildet den elektrischen Akkumulator. A. BROCHET u. J. PETIT (*Z. Elektrochem.* 11, (1905) 449). Der anodische Angriff von Pb in H_2SO_4 wird durch Spuren von NaCl, NaNO_3 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, KClO_3 usw. sehr verstärkt. Dies ist bei der Akkumulatorenformierung von Wichtigkeit. W. W. TAYLOR u. J. K. H. INGLIS (*Chem. N.* 88, 265; *Proc. Roy. Soc.* 18, 301; *J. B.* 1902, 192). Die Abscheidung von schwammförmigem Pb auf Akkumulatorenplatten beruht auf der Ggw. von $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$. Sein Nachweis gelingt leicht durch KJ-Stärkekleister kolorimetrisch. Es fanden sich in einer Zelle gegen Ende der Ladung 0.14 g, während der Entladung 0.07 g, im Ruhezustande 0.17 g $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ auf 1 Zentner Akkumulatorensäure. Der durch $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ ausgedrückte Gleichgewichtszustand ist überall erreicht. Die geringe Menge von $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ erklärt sich durch die Einw. von PbO_2 und Pb, mit denen es in steter Berührung ist. Der Gehalt an $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$

erklärt zugleich die merkliche Selbstentladung des Akkumulators und ihre Beschleunigung durch Flüssigkeitsströmungen, welche die B. von $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ begünstigen. K. ELBS u. F. W. RIXON (*Z. Elektrochem.* 9, 267; *J. B.* 1903, 658). Aus PbSO_4 -Lsg., die mit H_2SO_4 angesäuert ist, läßt sich bei geringer Stromstärke Pb fest auf einer Pb-Kathode abscheiden, bis die Säure-Konz. so groß geworden ist, daß der Ueberspannungswert überschritten wird. An der Anode bildet sich PbO_2 . An einer Pt-Kathode wird bei 1.8 Volt nur H entwickelt. GLASER (382). — Etwas freie Dithionsäure enthaltende PbS_2O_6 -Lsg. liefert wechselnde Ergebnisse. BETTS (I, 19).!

In Chlorwasserstoffsäure bestimmter Konz. lassen sich an Pb-Anoden, auch wenn der Elektrolyt Alkalichloride enthält, keine komplexen Plumbichloride gewinnen, da Pb wesentlich als Pb^{2+} in Lsg. geht. Auch auf chemischem Wege läßt sich ein komplexes Salz nur in geringer Ausbeute erhalten. Eine Lsg. von PbCl_4 entsteht dagegen aus HCl von D. 1.18 an einer Anode aus Kohle und einer darüber befindlichen Anode aus Pb, wenn $\frac{3}{5}$ des Gesamtstromes mit einer Stromdichte von 4 Amp./qdm der Kohleanode und $\frac{2}{5}$ des Stromes mit 3 Amp./qdm der Pb-Anode bei einer Temp. von unter 10° zugeführt wird. Das an der Pb-Anode entstehende PbCl_2 fällt nach unten und reagiert mit dem an der Kohleanode entwickelten Cl. Stromausbeute 70 bis 80%. Durch Zusatz von NH_4Cl , Pyridinchlorhydrat oder Chinolinchlorhydrat zu der Fl. lassen sich die Komplexsalze unmittelbar als gelbe Verb. krist. erhalten. [Näheres unter Pb und Cl, sowie Pb und C.] K. ELBS (*Z. Elektrochem.* 8, 512; *J. B.* 1902, 654); K. ELBS u. R. NÜBLING (*Z. Elektrochem.* 9, 776; *J. B.* 1903, 659). Aus HCl-Lsg. scheidet sich in Ggw. von $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ oder Formaldehyd bei 60° bis 70° mit 1,5 Amp. (in 200 ccm Lsg.) an Drehkathoden Pb quantitativ ab. E. P. SCHOCH u. D. J. BROWN (*J. Am. Chem. Soc.* 38, (1916) 1660). — Perchlorsäure ist der Kieselfluorwasserstoffsäure an Leitfähigkeit und Beständigkeit bei der Elektrolyse überlegen. Die Stromausbeute ist praktisch 100% und gleich der an der Anode gel. Menge. MATHERS. [Weitere Angaben auf S. 46. Außer der dort angegebenen Literatur ist zu nennen: *Am. P.* 931944 (1909); *Trans. Am. Electrochem. Soc.* 23, (1913) 159.] Die Abscheidungen an der Kathode sind bei starkem Rühren selbst mit 2 bis 3 Amp./qdm (doppelt so viel an der Anode) (Badspannung 0.4 Volt bei 2.2 bis 4 cm Elektrodenabstand) glatt, zusammenhängend, dicht und weich, von D. 11.36, und zeigen selbst bei 25 mm Dicke keine baumartigen Gebilde, wenn das Bad frei von Chloriden oder Ba-Salzen ist. Sie bleiben bei monatelangem Arbeiten gut, wenn die allmählich eintretende Absättigung der freien Säure durch zeitweises Abziehen eines Teils des Elektrolyten, Fällen des Pb durch H_2SO_4 und Wiedergabe zum Bade aufgehoben wird. MATHERS. Zusatz von ätherischen Öelen zu den Bädern verhindert das Rauwerden der kathodischen Abscheidung besser als bei Sb, Cu, Cd, Zn, Fe, Sn, Ag. Eugenol (Nelkenöl) ist der beste Zusatz. F. C. MATHERS u. A. B. LEIBLE (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 31, (1917) 271). Von Zusatzstoffen zum Elektrolyten (6% Pb, 4% freie HClO_4) beeinflussen nur organische und unter diesen nur die mit einer OH-Gruppe die Beschaffenheit des Kathoden-Pb günstig. Am besten bewähren sich in nach der Reihenfolge abnehmendem Maße: Nelkenöl oder Eugenol, Pepton, Phloricin und Gnajakgummi, selbst bei siebenwöchiger Elektrolyse, wenn zu 500 ccm Badfl. im Anfang 0.2 g der festen bzw. 3 Tropfen der fl. Stoffe und dann alle 3 bis 4 Tage 0.05 bis 0.1 g bzw. 2 bis 3 Tropfen zugegeben werden. Von Nelkenöl [das auf den Nd. nur kornverkleinernd wirkt, MARC (*a. a. O.*, 435)] werden zum Niederschlagen von 1000 kg Pb im ganzen etwa 185 ccm gebraucht. Die Ueberszüge sind glatt, nicht kristallinisch und haften sehr fest. Die Neigung, an einigen Stellen schneller als an andern zu wachsen, ist sehr gering. Von dem fast ebenso guten Pepton sind 390 g, von Guajakgummi, das leichter Furchenbildung veranlaßt, 445 g notwendig. Die günstige Wrkg. beginnt in allen Fällen erst einige Stunden nach dem Einschalten des Stroms. Phloricin ist zu teuer. Unter den Öelen und Gummiarten mögen noch brauchbare Stoffe vorhanden sein. Anorganische Stoffe (H_2O_2 ,

HNO_3 , HCl , B.OH_3 , Na_3AsO_3 , die Perchlorate des NH_4 , Al , Mg und Ba) sowie CS_2 befriedigen nicht. Erst nach Einführung von 0.1% Pepton in die Bäder werden die kathodischen Ndd. besser. [Viele Abbildungen im Original.] O. R. OVERMAN (*Thesis, Indiana Univ.*); F. C. MATHERS u. O. R. OVERMAN (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 21, (1912) 313; *Met. Chem. Engng.* 10, (1912) 298; *Chem.-Ztg.* 37, (1913) 341). Gelatine, Pyrogallol, Resorcin, Süßholz- und Eucalyptus-Auszug hindern nicht die B. von Bäumen an den Rändern der Kathode. F. C. MATHERS (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 23, (1913) 160). Eine Lsg. mit 5% Pb und 5% freier HClO_4 liefert in 5 Min. mit 2 Amp./qdm gute Ndd., mit 5 Amp. bei Ggw. von Zusätzen, von denen auf 1 l Lsg. zum mindesten 0.2 g Gelatine, 0.3 g Dextrin, 0.4 g Tragant nötig sind. H. FREUNDLICH u. J. FISCHER (*Z. Elektrochem.* 18, (1912) 889). Ueber Perchlorate im Gemisch mit $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ s. auf S. 129. — In Brom- bzw. Jodwasserstoffsäure bildet sich an Bleianoden PbBr_2 bzw. PbJ_2 , nicht PbBr_4 bzw. PbJ_4 . ELBS u. NÜBLING (778).

Bei der Elektrolyse von unterphosphoriger Säure zwischen blanken Bleielektroden scheidet sich an der Kathode schwammförmiges Pb ab. — Bei der von phosphoriger Säure geht bei geringer Stromdichte die Anode in Lsg., während sich an der Kathode blätterige Kristalle von Pb bilden. Bei etwas gesteigerter Stromdichte und einer Polarisationsspannung von 1.9 Volt entsteht an der Kathode schwammiges Pb . Zugleich läßt sich durch die Wrkg. auf KJ in der Lsg. Plumbisalz nachweisen. ELBS u. RIXON. — Pb wird aus einer freien Phosphorsäure enthaltenden Lsg. vollständig auf der Kathode abgeschieden. Die Lsg. soll nicht mehr als 0.1 g Pb aufweisen. Zu dieser Lsg. (z. B. von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) setzt man so viel Na_2HPO_4 wie zur vollkommenen Fällung des Pb nötig ist, löst den Nd. in 12 bis 14 ccm H_3PO_4 , D. 1.71, auf und elektrolysiert bei 3 Volt mit 0.003 Amp./qdm 12 bis 14 Stunden lang bei gewöhnlicher Temp. Setzt man die Elektrolyse zu lange nach der vollständigen Abscheidung des Pb fort, oder wendet man eine zu hohe Stromdichte an, so enthält das ausgeschiedene Pb Phosphor. Bei zu hoher Stromdichte, namentlich, wenn der Zusatz von Na_2HPO_4 unterlassen wird, scheidet sich Pb leicht schwammig ab. A. F. LINN (*J. Am. Chem. Soc.* 24, 435; *J. B.* 1902, 649). Aus einer 60° w. Lsg. von 0.13 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und 6 ccm 85% ig. H_3PO_4 in 125 ccm fällt durch 0.5 Amp. bei 2.4 Volt (wenn die Anode sich dreht) reichlich Blei. H. W. GILLETT (*J. Phys. Chem.* 13, (1909) 338). [S. a. Root unter c), S. 117.] Bei der Elektrolyse von H_3PO_4 , D. 1.75, mit einer Anodenstromdichte von etwa 1 Amp. erhält man saures Plumbiphosphat als beständigen, kräftige Oxydationswrkg. zeigenden Körper. ELBS u. NÜBLING. In einer Lsg. von H_3PO_4 , D. 1.02, unter Verwendung glatter Pb -Bleche als Elektroden bei 0.05 Amp./qcm oder bei etwas höherer Stromdichte unter Anwendung von Bleifilzelektroden tritt nach 24 Stunden eine goldgelbe bis weinrote Lsg. auf, die mit H_2O_2 unter Entw. von O Plumbophosphat, mit FeSO_4 Plumbosalz und Ferrisalz, mit HCl Entw. von Cl , mit KJ Ausscheidung von J und PbJ_2 gibt. Nicht zerstörend wirkende Säure- oder Salz-Lsgg. fällen ein zitronen- bis orange gelbes Salz aus, das sich in H_2PO_4 wieder löst und durch längeres Dekantieren mit W. braunes PbO_2 liefert, das sich ebenfalls in H_2PO_4 wieder löst. NH_3 und Alkalien fällen die Lsg. zunächst, dann zers. sie das Salz. Diese Lsg. [nach LOTTFERMOSER (*J. B.* 1902, 656) die kolloide eines Plumbiphosphats] tritt auch manchmal an den Anodenplatten der Akkumulatoren auf, wenn ihre Schwefelsäure H_3PO_4 enthält. FR. FISCHER (*Z. Elektrochem.* 8, 398; *J. B.* 1902, 656). — Aus Bleipyrophosphat wird in salpetersaurer oder phosphorsaurer Lsg. nur Pb abgeschieden. Es oxydiert sich sehr schnell an der Luft. Vorübergehend erscheint ein Anflug von PbO_2 . A. BRAND (*Z. anal. Chem.* 28, (1889) 595).

Am günstigsten [s. indessen weiter oben bei den $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ -Lsgg.], genau dem Faraday'schen Gesetz entsprechend, scheidet sich Pb aus borfluorwasserstoffsäuren, silicofluorwasserstoffsäuren [s. a. S. 46] und p-phensulfosauren Lsgg. ab. Zu viel freie Säure führt bei höheren Stromdichten leicht zur H-Abscheidung und damit zur Schwammbildung. Zu wenig

freie Säure begünstigt die Kristallisation des abgeschiedenen Pb. Um bei höheren Stromdichten noch gut wägbare Pb-Abscheidungen zu erhalten, muß die Pb-Konz. annähernd proportional mit der Stromstärke erhöht werden. Temp.-Erniedrigung führt leicht zur H-Entw. und damit zur Schwammbildung. Eine mäßige Temp.-Erhöhung läßt das Pb besonders dicht und für die Wägung günstig ausfallen. Der günstigste Elektrolyt für das Bleicoulombmeter mit borfluorwasserstoffsaurer Lsg. enthält in 1 l etwa 150 g Pb und ungefähr ebensoviel freie Borfluorwasserstoffsäure. Es arbeitet mit diesem Elektrolyten genau für Stromdichten von 0.14 bis 14.0 Amp./qdm. Der günstigste Elektrolyt mit Silicofluorwasserstoffsäure ist entsprechend zusammengesetzt. Sein Anwendungsbereich liegt zwischen Stromdichten von 0.14 bis 11.0 Amp./qdm. [Ueber das Bleicoulombmeter mit p-phenolsulfosaurem Lsg. s. unter den organischen Säuren.] Ein Kolloidzusatz (Gelatine und Agar-Agar) von 0.1 bis 1 g in 1 l zu den Elektrolyten beeinflusst nicht die Genauigkeit der Abscheidung; einer von 1 g verhindert die Kristallisation des Pb-Nd. vollständig. Das beste Bleicoulombmeter ist das mit Bleiborfluorid. Es darf wohl (auch wegen des hohen Äquivalentgewichts des Pb) als dem Kupfercoulombmeter überlegen bezeichnet werden. Als Anoden werden Platten aus reinem Weichblei, als Kathoden Pt-Bleche benutzt. Man bringt die Kathode nach Beendigung des Vers. schnell zunächst in fließendes Brunnenwasser, dann in dest. W., darauf in A. und trocken in der Leere über CaCl₂. [Tabellen über die abgeschiedenen Mengen Pb sowie über Kristallbildung und Aussehen der Kristalle im Original.] FR. FISCHER, K. THIELE u. E. B. MAXTED (*Z. anorg. Chem.* 67, (1910) 347, 349, 351). Bleiborfluorid ist als Elektrolyt dem Pb(NO₃)₂ und Pb(C₂H₃O₂)₂ überlegen. Bei 7.8% Pb und 8.8% freier HBF₄ (Eintragen von technischer Borsäure unter Kühlung in käufliche 40%ige HFl, Stehenlassen mit B(OH)₃-Überschuß über Nacht, Filtrieren, Befreiung von H₂SO₄ und HCl durch kleine Mengen PbO und annäherndes Neutralisieren des Filtrats mit PbO, ohne es zur Abscheidung von basischem Salz kommen zu lassen) liefert eine wenig unter 1 Amp./qdm liegende Stromdichte (Badspannung 0.17 Volt bei 4.5 cm Elektrodenabstand) unter Röhren der Fl. brauchbare Kathoden-Ndd., die allerdings bei zunehmender Dicke an den Rändern Auswüchse ergeben. Diese, die leicht zu Kurzschlüssen führen, treten viel eher bei 3.9% Ph (und 1.8% Säure) ein und sind durch Erhöhung der Temp. nicht zu verhindern. Bei fortgesetzter Elektrolyse mit Bleianode steigt der Ph-Gehalt des Elektrolyten und nimmt der Säuregehalt ab. Die Aenderungen sind aber ziemlich gering. Stromausbeute 97.5 bis 98.7 (in 20 Stunden mit 0.5 und 1 Amp./qdm bei 7.6% Pb und 8.3% HBF₄). Zusatz von Gelatine zum Elektrolyten steigert die Güte des Pb-Nd. 0.01% erlaubt bei 7.8% Pb und 8.8% HBF₄ die Heraufsetzung der Stromdichte auf 2 Amp. Auch aus der verd. Lsg. sind bei Ggw. von Gelatine brauchbare Ndd. zu erhalten; doch sinkt die Leitfähigkeit zu stark. Mit wachsender Gelatine-Menge wird das Kathoden-Pb immer dichter. 0.05, 0.1 und 1% liefern (bei 7.6% Pb, 8.3% HBF₄ und 1 Amp./qdm in 72 Stdn.) silberglänzendes kristallinisches Pb ohne Auswüchse und ohne Verdickung am Rande. Die Gleichmäßigkeit des Nd. wird durch gleichzeitige Erhöhung der Temp. (auf 60° bis 70°) befördert. Das Pb nimmt organische Substanz auf. Ähnlich wie Gelatine wirken Karamel, Dextrin, Melasse, Stärke und Eiweiß, von denen letzteres in Mengen von 0.2% besonders gute Glättung des Pb-Nd. gibt. Bei gleichzeitiger Ggw. von Pb(NO₃)₂ wird dessen Neigung zur B. von Schwamm und leicht abwischbaren Kriställchen unterdrückt. Doch werden die Ndd. schon spröde und bröcklig, wenn von 7% Gesamt-Pb im Elektrolyten über 1% als Nitrat vorhanden ist. Der Elektrolyt ist in den meisten Fällen auch zum Raffinieren des Pb brauchbar. Bei sämtlichen Vers. wurde gerührt. Hartblei mit 14.23% Sb liefert im Gegensatz zu dem PbSiFl₆-Elektrolyten selbst bei 2 Amp./qdm ein von Sb freies und mechanisch gutes Kathoden-Pb, wenn die Lsg. 7.8% Pb, 8.8% HBF₄ und 0.01% Gelatine enthält. Der dunkelgraue kristallinische, leicht von der Anode abzubrückelnde Anodenschlamm enthält überwiegend Sb. Eine Legierung mit 12.59% Bi läßt sich unter denselben Bedingungen auf Ph mit höchstens 0.0015% Bi verarbeiten, sodaß beim Raffinieren des an Bi erheblich ärmeren Werkbleis die Stromdichte über 2 Amp. gesteigert werden kann. Je höher die Stromdichte ist, um so mehr Pb bleibt in dem in zusammenhängender, aber brüchlicher Schicht auf der Anode sitzenden Rückstand (bei 2 Amp. mit nur 65.56% Bi), der sich wohl weiter raffinieren läßt. Eine Legierung von Pb mit 1.49% Zn liefert, wenn der Elektrolyt 7.13% Ph, 10.56% freie HBF₄ und 0.061% Gelatine enthält, bei 0.5 und

1 Amp./qdm ein zinkfreies, bei 2 Amp. ein nur 0.0018% Zn enthaltendes Kathoden-Pb. Praktisch sämtliches Zn geht in den Elektrolyten über. Der sehr geringe Anodenschlamm enthält überwiegend Pb. Aus einer Legierung mit 11% Sn gehen schon bei 0.5 Amp./qdm 4.72% Sn in das Kathoden-Pb, bei 2 Amp. 8.75%. In dem aus der Legierung mit 1.66% Cu raffinierten Pb (Zus. des Elektrolyten etwa wie bei der Sb-Legierung) ist kein Cu nachzuweisen. Im lose haftenden roten pulverigen Anodenschlamm nimmt der Pb-Gehalt mit wachsender Stromdichte ab (bis auf 3% bei 2 Amp.). Gering (2 bis 3% Pb) ist auch der Pb-Gehalt in dem silberweißen kristallinischen leicht abwischbaren Anodenschlamm, den eine Legierung mit 2.61% Ag liefert. Das aus ihr raffinierte Pb ist silberfrei. G. MARDUS (*Elektrolyt. Raff. von Blei aus borfluorwasserstoffsaurer Lsg., Dissert., Berlin [Techn. Hochsch.] 1908*). Für dünne Ueberzüge (0.125 mm und darüber) soll die Lsg. an Pb n., an Gesamt-Fluorborsäure 1.5 n., an überschüssiger Borsäure 0.2 n. sein. Solch ein Bad von D. 1.17 enthält in 1 l 129 g basisches Bleikarbonat, 120 g HFl, 106 g H₃BO₃ und 0.2 g Leim. Für dickere Ueberzüge und bei Abwesenheit von Leim ist die Konz. bis die doppelte (D. 1.34). Die Temp. darf nicht über 40° steigen. Gelegentliches Rühren, ständiges bei kleinem Vol. und beim Verbleiben von Zylindern. Leim wird nachgegeben, wenn die Ueberzüge Rauheiten oder Auswüchse zu erhalten anfangen. Stromdichte in verd. Lsgg. bis 2 Amp./qdm, in konz. bis 3. Spannung selten über 1 Volt. Vorbereitung der Werkstücke durch Sandstrahl. W. BLUM, F. J. LISCOMB, L. JENCKS u. W. E. BAILEY (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 34, (1919) 101).

Silicofluorid: [Vgl. a. A. G. BETTS (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 8, (1905) 69, 83).] Schon ohne Zusatz scheiden sich aus einer Lsg. mit 8.3% Pb und 11.7% freier H₂SiF₆ durch 1.07 Amp./qdm (0.13 Volt, wenn die Anode aus Werkblei in Pergamentumhüllung besteht [wohl bei etwa 6 cm Elektrodenabstand]; ständiges Rühren des Elektrolyten) in 24 Stdn. nur an den Rändern der Kathode (Eisenblech) Auswüchse ab. Sie verschwinden so gut wie vollständig bei 0.4 Amp. (50 Stdn.); völlig bei Zusatz von 0.1 g Gelatine zu 1 l (24 und 37 Stdn.). Eine geringere Menge hat wenig Einfluß, eine größere keine stärkere Wrkg. Das kathodisch abgeschiedene Pb enthält Gelatine. Bei Ggw. von Gelatine ergeben 0.42 Amp. 144 Stdn. lang eine besonders feinkörnige, kristallinische, dichte, sammetartig anzufühlende Abscheidung. Mit 1.72 Amp. wird in 25 Stdn. der Nd. grobkörniger und läßt lange Verästelungen und Zweige anschießen, die abgestoßen werden müssen. Aenderung der Konz. von 9.01% Pb und 11% freier H₂SiF₆ auf 4.83% Pb und 8.56% H₂SiF₆ beeinflusst die Form der Bleiabscheidung nicht. Doch darf der Säuregehalt nicht zu klein werden, weil sonst die Leitfähigkeit zu stark sinkt. Die kathodische Stromansbeute beträgt etwa 98%, während sich an der Anode etwas mehr als 100% lösen. H. SENN (*Z. Elektrochem.* 11, (1905) 232). Die Kathodenabscheidungen, die bei 10% Pb und 3.4% freier H₂SiF₆ im Elektrolyten mit 1.1 bis 3.3 Amp./qdm fester haften und aus kürzeren Kristallen bestehen als die aus Pb(NO₃)₂-Lsg., werden durch Erhöhung der Temp. und 0.02% Gelatine, Tannin oder Pyrogallol fest, zusammenhängend und glänzend. Resorcin schränkt die Kristallisation zu wenig ein. E. F. KERN (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 15, (1909) 441); JARVIS u. KERN (*School. Min.* 30, (1909) 100). Eine Lsg. mit 13.15% PbSiF₆, 6.15% H₂SiF₆ und 0.05% Gelatine oder eine mit 8.5% PbSiF₆ und 2.5% H₂SiF₆ liefert im Voltameter mit 0.9 bis 1.8 Amp./qdm an Kathoden aus Pb oder Pt Ergebnisse, die mit denen des Silber-Voltameters bis auf etwa ± 0.168% übereinstimmen. Die Mitfällung von Gelatine führt nicht zu Fehlern. Die Zus. des Bades ändert sich schnell, da die Stromansbeute an der Anode 101.8% beträgt. A. G. BETTS u. E. F. KERN (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 6, (1904) 67). Aus einer Lsg. mit 6% Pb und 12% freier H₂SiF₆, die ohne Zusatz in 2 Min. nur mit 0.5 Amp./qdm völlig glatte Kathoden-Abscheidungen gibt, erhält man mit 2 Amp./qdm in 5 Min. gute Pb-Ndd., wenn in 1 l mindestens 0.3 g Agar-Agar, 0.6 g Gelatine, 1 g Dextrin, 1.2 g Tragant oder 1.2 g Casein vorhanden sind. Bei den drei letzteren erscheinen am Rande der Kathode kleine Kristalle. H. FREUNDLICH u. J. FISCHER (*Z. Elektrochem.* 18, (1912) 888). Die gut zusammenhängenden mkr. Blättchen aus einer Lsg. mit 15 g PbSiF₆ und 5 cc konz. HNO₃ in 1 l durch 100 Milliamp. werden durch Zusatz von 7.5 g Gummi arabicum

ganz erheblich kleiner; doch bleibt der Nd. deutlich kristallinisch und ist sehr brüchlig. R. MARC (*Z. Elektrochem.* 19, (1913) 433). PbSiF_6 -Lsg. mit 9 bis 11% Pb, 10 bis 12% H_2SiF_6 und 0.2 bis 0.4 g/l Gelatine bei 32° bis 43° mit 1 bis 1.5 Amp./qdm, 10 bis 30 Sek. lang 2.5 bis 5 Amp. WM. THUM (*Metal Ind.* 17, 220; C.-B. 1919, IV, 457); 43° Bé. starke Lsg. mit 18.02% Pb, 2.90 (2 bis 5) freier H_2SiF_6 und 0.9% Leim, 5 Amp./qdm, 6 Volt, Selbsterwärmung auf 35° bis 38°. A. G. REEVE (*Trans. Am. Electrochem. Soc.*; *Chem. Met. Engng.* 20, (1919) 368). Nelkenöl (Eugenol) wirkt als Zusatz nicht günstig. F. C. MATHERS u. A. B. LEIBLE (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 31, (1917) 271). Auftreten von Löchern im Ueberzug auf Stahl wird durch vorheriges Erhitzen des Elektrolyten vermieden. O. P. WATTS (*Metal Ind.* 17, 166; C.-B. 1919, IV, 373). Der Elektrolyt wird (frei von Fe) aus Bleiglanz erhalten, indem man diesen zunächst zur Kathode in H_2SiF_6 macht. E. L. ANDERSEN (*Am. P.* 862871 (1907); *Z. angew. Chem.* 21, (1908) 1000). In Silicofluorwasserstoffsäure löst sich Pb bei der Elektrolyse auf, ohne daß sich eine Verb. mit vierwertigem Pb bildet. Es entstehen nur $\text{PbSiF}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{PbSiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$. ELBS u. NÜBLING. — Die Silicofluorid-Lsg. ist zur Gewinnung von reinem Pb aus Legierungen geeignet. Die mit 10% Sb verlangen die Beschränkung der anodischen Stromdichte auf 1 Amp./qdm, wobei etwa 30% Pb im Anodenschlamm bleiben. Bei 1.5 Amp. scheidet sich mit dem Blei Sb ab. Eine Legierung mit 12% Bi kann mit 0.5 bis 1.5 Amp. auf Reinblei und einen Anodenschlamm mit etwa 20% Pb verarbeitet werden, eine mit 26% Bi nur mit höchstens 1 Amp. Eine Legierung mit 1% Cu liefert bei Stromdichten bis 2,3 Amp. reines Pb und einen etwa 10% Pb enthaltenden Anodenschlamm; eine mit 10% Pt bis 6.5 Amp. reines Pb. An der Anode bleibt immer, auch bei niedrigeren Stromdichten und höherer Temp. (60°), PtPb_2 zurück. Der Elektrolyt zers. sich allmählich an der Anode, wodurch SiO_2 und PbF_2 in den Anodenschlamm gehen. SENN (237).

Von den entsprechenden komplexen Fluorverbindungen des Pb mit andern Elementen geben die mit Zr und Sn^{IV} weiße, vollkommen zusammenhängende Ndd. auf der Kathode, sodaß sie im Pb-Coulombmeter brauchbar sind. Die Verb. mit Sn^{II} liefert eine zu bleiarme Lsg. und scheidet mit dem Blei Sn ab. Aus der Verb. mit Al fällt auf der Pt-Kathode Pb teils fest und zusammenhängend, teils locker, wobei sich stets reichlich H entwickelt. Die festen und zusammenhängenden Ndd. aus den Verbb. mit As^{V} und Sb^{V} sind mit diesen Metallen verunreinigt; die ähnlichen aus der Verb. mit Ti^{IV} fallen nicht quantitativ. Wegen ihrer Unbeständigkeit sind für das Voltameter unbrauchbar die Verbb. mit Bi^{V} und Ce^{IV} , wegen zu geringer Pb-Konz. die Verbb. mit As^{III} , Sb^{III} , Bi^{III} und V^{IV} . Keine komplexen Flußsäuren oder deren Pb-Salze geben N und Phosphor. F. FISCHER u. K. THIELE (*Z. anorg. Chem.* 67, (1910) 302).

In Chromsäure-Lsg. [s. a. unter Pb und Cr] erhält man an Pb-Anoden bei ziemlich starker Verd. PbCrO_4 , dem sich mit wachsender Konz. PbO_2 beimengt, bei 130% CrO_3 eine schwarzrote Fl., die rotbraunes PbCr_2O_7 abscheidet. ELBS u. NÜBLING. Pb wird als Anode (Hartbleikathode) in einer 1.5%ig. Lsg. eines Gemisches aus 80 T. NaClO_3 und 20 T. Na_2CrO_4 in PbCrO_4 (Chromgelb) übergeführt. Bei 1.5 cm Elektrodenabstand und 1.8 Volt ist die Stromdichte 0.005 Amp./qcm. C. LUCKOW (*D. R.-P.* 91 707, 4. 12. 1894; *Engl. P.* 14 801 (1895)). Bei gleich bleibender Gesamtkonz. des Elektrolyten geht die Ausbeute an Chromat schnell herunter, wenn man die Chloratmenge zugunsten der Chromatmenge vermindert. Bei dem Verhältnis 80:20 und 70:30 ist die Ausbeute beinahe theoretisch, bei 50:50 beinahe Null. Entgegen den Angaben LUCKOW's werden gute Ausbeuten an PbCrO_4 auch bei höheren Gesamt-Konz. als 0 bis 3% erhalten. Man muß in diesem Falle nur die Mischung der Salze zugunsten des Chlorats verschieben, sodaß die abs. Konz. des Chromats nur wenig ansteigt. Ohne wesentliche Veränderung der Ausbeuten kann statt Chlorat Nitrat, Acetat oder Butyrat gewählt werden. Letzteres liefert die schlechtesten Ausbeuten. Mit reiner Chromatlg. sind die Ausbeuten sehr schlecht. Verminderung

der Stromdichte verbessert sie hier ebenso wie bei Anwendung der gemischten Salze. M. LE BLANC u. E. BINDSCHEDLER (*Z. Elektrochem.* 8, 255; *J. B.* 1902, 196).

Ameisensäure Lsgg. (0.11 g Bleiformiat, 5 bis 20 cem Ameisensäure) geben (bei 1 bis 2.8 cem Knallgas in 1 Min.) PbO_2 neben Bleischwamm, H. S. WARWICK (*Chem. N.* 66, (1892) 275; *Z. anorg. Chem.* 1, (1892) 307); (in 11 12.5 g Bleiformiat und 12 Tropfen bzw. 7.5 cem 96%ige Ameisensäure) unter Röhren mit hohen Stromdichten (200 Milliamp. auf einen [schätzungsweise] 3 cm langen Stab) sehr fein hellgrau kristallinische, u. Mk. haarförmige Kathoden-Ndd., die bei 60° größer kristallinisch werden und durch Zusatz von 5 g Gummi arabicum zum Elektrolyten ihren Zusammenhang verlieren, wobei sich H entwickelt. MARC (*a. a. O.*, 433). Aus Lsgg. mit 2% Pb als Formiat, 1 bis 2% Ameisensäure, 4% $(NH_4)ClO_4$ (oder Natriumnaphthalinsulfonat) und 25% Barbados-Aloe, die nach dem Erwärmen von nnl. Gummi abfiltriert sind, fällt durch 0.4 Amp. Pb von D. 11.28 als glatter, dichter, fester kristallinischer Ueberzug, der durch große Mengen des Zusatzstoffes brüchig ist. Von andern Zusatzstoffen hat nur Pepton einigen Wert. Das $(NH_4)ClO_4$ macht die Bleikristalle klein; in neutralen und sauren Bleiformiatlsgg. allein entstehen leicht Kurzschlüsse zwischen den Elektroden, noch leichter als in Laktatlsgg. F. C. MATHERS u. B. W. COCKRUM (*Met. Chem. Engng.* 12, (1914) 714; *Trans. Am. Electrochem. Soc.* 26, (1915) 117). An den Anoden entwickelt sich (gleichgültig, ob Kolloid zugegen ist oder nicht) kein Gas. Trotzdem lösen sie sich erheblich weniger als theoretisch, weil sie sich mit einer grauen bis grauweißen Kruste bedecken. Ihre Dicke wächst bei Ggw. von Gummi arabicum schneller als die Ionen-B. befördert wird. Sie nimmt ab bei Erhöhung der Temp. und Zusatz von Nitrat. MARC (*a. a. O.*, 440).

Bei der Elektrolyse von verd. Essigsäure mit Pb-Anode scheidet sich an der Kathode blättriges Pb ab; in der Lsg. ist kein Plumbisalz. ELBS u. RIXON. In 5% ig. Lsg. von Na-Acetat bei 0.5 Amp. auf 1 qdm Anodenfläche bildet sich an der Anode $Pb(OH)_2$. Um die kathodische Abscheidung von schwammigem Pb und die dadurch hervorgerufene Verunreinigung des gebildeten Hydroxyds durch Metallschwamm zu vermeiden, verwendet man besser eine Kathode aus einem Metalloxyd (z. B. CuO). Will man Bleiweiß darstellen, so muß in das Bad CO_2 eingeführt werden. W. HARTMANN (*D. R.-P.* 139 068, 21. 10. 1900; *J. B.* 1903, 657). Bleiacetat verhält sich bei der Elektrolyse genau so wie $Pb(NO_3)_2$ [S. 121]. GLASER. Unter gewöhnlichen Umständen werden federartige Kristalle von Pb erhalten, die an der Kathode nicht fest haften. Wird diese jedoch stark in Umdrehung versetzt, so entstehen, ähnlich wie bei $AgNO_3$ -Lsgg., fest haftende schöne Ndd. Macht die Kathode 2500 Umdrehungen in der Minute, so kann man in einer Lsg., die in bezug auf Bleiacetat und freie Essigsäure $\frac{1}{1}$ -n. ist, bis zu einer Stromdichte von 0.5 Amp./qdm gehen. Setzt man 1% Gelatine hinzu, so werden auch mit 1.5 Amp./qdm noch gute Pb-Ndd. erhalten. R. C. SNOWDON (*J. Phys. Chem.* 10, 500; *C.-B.* 1906, II, 1021). [Ähnlich bei W. D. BANCROFT (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 21, (1912) 333).] Saure $Pb(C_2H_3O_2)_2$ -Lsg. ist zur Abscheidung von Bleischwamm an einer kleinen Kathode (gegenüber einer großen Anode) geeignet. O. W. BROWN u. A. R. NEES (*J. Ind. Eng. Chem.* 4, (1912) 870). Aus der gerührten Lsg. von 15 g $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und 3.5 cem Eisessig in 1 l fällt durch 90 Milliamp. [an einem schätzungsweise 3 cm langen Kathodenstabe] das Pb blättrig-kristallinisch, haftend und plastisch (zwischen den Fingern zusammendrückbar). Das Anoden-Pb geht glatt nach dem Faraday'schen Gesetz in Lsg., auch bei Zusatz von Traubenzucker und andern organischen nicht kolloiden Stoffen. Kolloide Zusätze zum Elektrolyten, die kathodisch und anodisch wirken, verschlechtern den Nd. Einige veranlassen O-Entw. an der Anode und drücken die in Lsg. gehende Pb-Menge, in einigen Fällen bis fast auf die Hälfte der theoretischen, herab. Gummi arabicum wirkt in dieser Hinsicht stark, Albumin merklich, Gelatine außerordentlich wenig. Der Pb-Nd. wird durch 2.5 g Gummi arabicum äußerst luftig, grau, stellenweise kristallinisch schimmernd, u. Mk. aus kugligen Aggregaten zusammengesetzt; durch 2.5 g Albumin (das zum erheblichen Teil koaguliert) äußerst schwammig, locker, zerfällt u. Mk. in äußerst fein verästelte Kriställchen; durch 2 g Stärke ähnlich, schwach silberglänzend, u. Mk. Kngeln; durch 2.5 g Gelatine schwarz, sehr locker, zerfällt im

Gegensatz zu den vorhergehenden Ndd. in kleine Flocken, die bei starker Vergrößerung aus runden Körnchen bestehen, zerreiblich, geringe H-Entw. an der Kathode. R. MABC (*Z. Elektrochem.* 19, (1913) 432, 439). Zusatz von wss. Pappelholz-Auszug bewährt sich bei $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg., nicht bei $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. F. C. MATHERS u. A. Mc KINNEY (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 27, (1915) 131; *Met. Chem. Engng.* 13, (1915) 328). Die in saurer Acetat-Lsg. an den Rändern der Kathode entstehenden lockeren Kristalle weichen ziemlich festen Erhöhungen, wenn man 4% $(\text{NH}_4)\text{ClO}_4$ zum Bade setzt. Vorteilhaft wird noch Pepton (0.25%) zugefügt. Der Essigsäurezusatz kann fehlen. Die Stromdichte kann bis 0.8 Amp./qdm betragen, wenn auch bei niedrigerer weniger raue Ndd. erhalten werden. F. C. MATHERS (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 24, (1913) 317 [I]). Der Nd. ist brüchig. MATHERS u. COCKRUM. Die Neigung zum Rauhwerden mit zunehmender Dicke vermindert sich, wenn man das Pepton durch den Rückstand von Aloeauszug ersetzt. Der Elektrolyt enthält am besten in 1 l 100 g $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, 40 g $(\text{NH}_4)\text{ClO}_4$, 25 bis 50 ccm Eisessig und 10 g Zusatzstoff. Um letztern zu gewinnen, schüttelt man vorteilhaft 12.5 g Aloe mit 500 ccm w. W., bis sich die l. Anteile gel. haben, läßt den unl. Teer oder das unl. Gnmmi sich absetzen und löst sie in w. Eisessig. Die nicht filtrierte Lsg. wird zur Erzeugung dicker Ueberzüge mit 0.4 Amp./qdm elektrolysiert. Für dünne Ueberzüge kann die doppelte Stromdichte benutzt werden. In diesem Fall läßt sich das Perchlorat nicht durch das Acetat ersetzen. Während der Elektrolyse müssen neue Mengen des Zusatzmittels und der Essigsäure nachgegeben werden. Die Stromausbeute an Anode und Kathode entspricht nahezu der theoretischen. Das niedergeschlagene Pb hat D. 11.27. F. C. MATHERS (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 26, (1915) 99 [II]; *Met. Chem. Engng.* 12, (1914) 714). Das $(\text{NH}_4)\text{ClO}_4$ kann ohne Verminderung der Güte des Ueberzugs durch dieselbe Menge NaClO_4 ersetzt werden. KClO_4 ist in 1%ig. Lsg. nicht wirksam genug, während die 2%ige bei geringer Verdunstung Kristalle absetzt, die raue Stellen auf der Kathode erzeugen. Wertlose Ndd. werden bei Zusatz von NaClO_3 , der Acetate des NH_4 , Ba, Al, Mn, Cr, Zn und FeIII sowie von PbCl_2 zur $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. erhalten. Der Einfluß eines Zusatzes von Na_2SiF_6 und Natriumäthylsulfat ist zweifelhaft. Fügt man 2% Natriumnaphthalinsulfonat zum Bade, so entsteht ein schwerer Nd. Die davon abfiltrierte Lsg. liefert ausgezeichnete Bleiabscheidungen. Mißerfolge gibt der Ersatz des Peptons durch Kreatin enthaltende Auszüge ans Vogelfederu, durch löslich gemachtes oder mit Enzymen behandeltes Kasein, durch Tannin und ähnliche Stoffe, durch Auszüge aus Fleisch oder Pflanzenstoffen, durch ätherische und fette Oele, CS_2 , Benzol oder Gummiarten. MATHERS (I, 320). Sehr gute Abscheidungen liefert $(\text{NH}_4)\text{ClO}_4$ enthaltende saure $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. auf Zusatz von essigsauerm Pappelholzauszug (durch zweistündiges Kochen von 25 g Sägespänen, auch denen von Schwarzeiche oder -walnuß, nicht von Fichte, mit Essigsäure, die mit dem gleichen Vol. W. verd. ist). Süßholzauszug und Pyrogallol sind ungeeignet. Bei 8 statt 4% $(\text{NH}_4)\text{ClO}_4$ wird die kathodische Abscheidung noch besser; bei Ersatz durch 4% NaNO_3 für kurze Zeit nicht schlechter; durch $(\text{NH}_4)\text{BF}_4$ gut und stark kristallinisch, aber oben allmählich schwammig wegen Verarmung des Elektrolyten an Pb durch ungenügenden Angriff der Anode infolge B. von PbF_2 ; durch 4% Ammoniumäthylsulfat fest und fein kristallinisch, etwas rauh. MATHERS (II). — Die essigsaurer Lsg. von Aloorückstand, der bei der fabrikmäßigen Erzeugung von Aloin erhalten wird, macht bei Zusatz zu essigsaurer $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. (1% zu 10% $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) den Bleiüberzug, der bei der Verwendung von Nitrat allein aus lockern Kristallen besteht, glatt und zusammenhängend. Die Verwendung roher Aloe statt des Rückstandes verschlechtert die Ndd. Freie Essigsäure (2.5 bis 5%) muß im Bade vorhanden sein, um die Bildung basischer Salze zu verhindern. Freie HNO_3 beschleunigt sehr das Unbrauchbarwerden der Bäder. Wird der Nd. rauh, so mangelt es an Zusatzstoff. Man löst dann neue Mengen durch einige Minuten dauernde Erwärmmg. Nach 6 bis 7 Wochen werden die Bäder unbrauchbar und liefern nur noch schwammige, lockere Ueberzüge. Die kann durch H_2O_2 (0.5 bis 15 Vol.-% des 3%ig.) nicht verhindert werden, wenn auch geringe Besserung eintritt. Dagegen heben 5 bis 10 Vol.-% die Wrkg. von 0.15% NaNO_2 auf, das neue Bäder in 48 Std. unbrauchbar macht. Wirkungslos gegen die Schädigung durch NaNO_2 sind Formaldehyd, Harnstoff und $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$. Mit dem Wachsen der $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Menge (bei 2.5% Essigsäure und 0.5% Zusatz) nimmt die Lebens-

dauer des Bades ab, die Glätte der kathodischen Abscheidung zu. NaNO_3 ist bis 16% ohne Einfluß, verkürzt in größerer Menge die Lebensdauer. Letzteres gilt auch für größere Mengen (bis 50%) Essigsäure; 5% sind etwas günstiger als 2,5%; bei zu kleinen Mengen wird der Nd. schwarz und schwammig. Im allgemeinen verlängert sich die Zeit, innerhalb derer man gute Abscheidungen erhält, mit der Menge des Aloorückstandes von 0,05 auf 1,5%. Doch werden sie bei mehr als 1% leicht rauh. Weniger eignen sich als Zusätze Phloricin (0,5% in essigsaurer Lsg.) und Süßholzanzug (4 Tropfen), die nur 2 Tage lang Glätte bewirken. Rauh, schwammig oder kristallinisch werden die Ndd. meist aus Bädern mit verschiedenen Harzen und ätherischen Oelen, Casein, Menthol, arabischem Gummi, Formaldehyd, Muskatblüte, Leim, Agar-Agar, Nitroso- β -Naphthol. Stromdichte am besten 0,4 Amp./qdm, Spannung 0,35 Volt bei 2 cm Elektrodenabstand in Lsg. mit 5% $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 5% Essigsäure und 0,5% Aloorückstand; kathodische Stromausbeute 99,98%, anodische 100,6% an oberflächlich amalgamiertem Elektrolyt-Pb. Das kathodisch niedergeschlagene Pb hat D.²⁰ 11,32, ist (durch Adsorption von ziemlich viel Zusatzmittel) spröde und hart, schließt etwas $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ein. MATHERS u. MCKINNEY.

Aus einer Lsg., die auf 1 bis 2 g Pb 2 g Milchsäure, 5 g Ammoniumlaktat und 2 g Ammoniumsulfat enthält, läßt sich das Pb metallisch und dicht niederschlagen. Daneben entsteht sehr wenig PbO_2 . Alkal. (NH_3 enthaltende) Lsg. liefert Schwamm. E. JORDIS (*Z. Elektrochem.* 2, (1895/96) 140). Gute Ndd. erhält man aus einem Bade mit 4% Pb als Laktat und 4% $(\text{NH}_4)\text{ClO}_4$, das nach Zusatz von Pappelholzauszug (dnrch 30 Min. langes Kochen von 5 g Sägespänen mit 20 ccm 50%ig. Milchsäure) oder Aloe filtriert ist. Viel schlechter als Zusatz ist Pepton, noch schlechter Leim; wirkungslos sind Nelkenöl und Nicotin. Ebenso gut wie $(\text{NH}_4)\text{ClO}_4$ ist NaClO_4 , fast ebenso gut Natriumnaphthalinsulfonat; schlechter sind KClO_4 , H_2SiF_6 , Natriumäthylsulfat und $(\text{NH}_4)\text{BF}_4$. Letzteres verlangt außerdem die Ggw. freier Säure. Sonst gilt dasselbe wie für das Formiatbad [S. 128]. D. des Pb 11,25. MATHERS u. COCKRUM. — Mit Oxalsäure im Ueberschuß versetzte $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. scheidet unter Gas-Entw. fest haftendes Pb (ohne PbO_2) ab. A. RICHE (*Ann. Chim. Phys.* [5] 13, (1878) 508; *Z. anal. Chem.* 21, (1882) 118). — Mit Benzoesäure versetzte k. gesättigte Bleibenzoat-Lsg. (aus der mit 1,25 g Säure und 2,5 g Salz bereiteten h. Lsg., 1 l, scheidet sich in der Kälte etwas ab) liefert (mit 20 bis 30 Milliamp. [bei einem schätzungsweise 3 cm langen Kathodenstab]) unter H-Entw. einen mit den Fingern leicht knetbaren, nicht zerreiblichen, schwarzen und flockigen, u. Mk. aus verstrickten feinen langen Kristallhaaren bestehenden Nd. Zusatz von Kolloid verstärkt die H-Entw. und mit ihr die Kornverkleinerung. Namentlich wirken so Gummi arabicum und Albumin, nicht erheblich Tragant (je 2,5 g auf 1 l Lsg.). Gummi arabicum veranlaßt (30 bis 35 Milliamp.) das Niederfallen des Pb in schwammigen Flocken, die n. Mk. aus feinen in Brown'scher Bewegung befindlichen und (im Gegensatz zum kolloidfren Prod.) leicht abbrückelnden Nadeln bestehen; Albumin (35 bis 40 Milliamp.) liefert Flocken ohne sichtbare Kristallstruktur. Der unter Zusatz von Tragant zum Elektrolyten (mit 25 bis 30 Milliamp.) erhaltene Nd. ist nicht wesentlich von dem ans kolloidfren Lsg. entstehenden verschieden, der bei Ggw. von Dextrin ohne H-Entw. fallende blumenkohlartig, schwammig, knetbar, praktisch nicht brückelnd, stellenweise metallisch grau glitzernd, aus mkr. Kristallen, die den aus dem reinen Elektrolyten erhaltenen ähneln. In der zusatzfreien Lsg. löst sich das Anoden-Pb ohne O-Entw. praktisch quantitativ vierwertig und geht in eine schmierige, klebrige, teilweise kristallinische organische Oxydationsverb. über, neben der sich sehr wenig PbO_2 bildet. Bei Ggw. von Gummi arabicum löst sich das Pb unter sprenweiser O-Entw. quantitativ zweiwertig und liefert die Anodenverb. Dagegen veranlaßt Albumin starke O-Entw., sodaß das vierwertig in Lsg. gehende Pb viel PbO_2 und wenig Anodenverb. bildet. Ähnlich wirkt Dextrin, aber unter sehr geringer O-Entw. Eine Mittelstellung nimmt Tragant ein. MARC (*a. a. O.*, 434, 436, 439, 441). — Bei der Elektrolyse einer Lsg. mit 1,25 g Salicylsäure und 2,5 g Bleisalicylat in 1 l bedeckt sich die Anode sehr schnell mit einer in W. l. weißen Kristallhaut und entwickelt daher fast nur O. Bei Ggw. von Gummi arabicum (2,5 g in 1 l) ist die Haut erheblich dicker. Unter ihr findet sich in beiden Fällen eine branne, in HCl l. Schicht einer phenolartigen Verb. MARC (*a. a. O.*, 442). — Sulfonate: Blei-p-phenolsulfonat verhält sich ähnlich dem Boro- und Silicofluorid [S. 125]. Der günstigste Elektrolyt für das Bleiconlobmeter enthält in 1 l etwa 85 g Pb und ungefähr ebensoviel freie p-Phenolsulfosäure. Das Bleiconlobmeter arbeitet mit diesem Elektrolyten genau bei Stromdichten von 0,14 bis 4,9 Amp./qdm. (Bei 40° wird noch mit 7,0 Amp./qdm eine gut

wägbare Abscheidung erhalten.) Der Wirkungskreis dieses Coulombmeters läßt sich nicht so weit ausdehnen wie der des Coulombmeters mit Borfluorwasserstoffsäure, da nicht so viel Pb wie beim letzteren in Lsg. gebracht werden kann, denn das Bleisalz der p-Phenolsulfosäure ist viel schwerer l. als das der Bor- und der Silicofluorwasserstoffsäure. [Ueber den Kolloidzusatz s. oben.] FISCHER, THIELE u. MAXTED (*a. a. O.*, 350). Naphthalinsulfonat ist als Zusatz zu ameisensauren und essigsäuren Elektrolyten [s. diese] benutzt worden.

a³) *Alkalische Lösungen und basische Salze.* — Wird NaOH-Lsg. mit Pb-Anode elektrolysiert, so fällt auf der Kathode eine Abart des Pb, die in 1 Std. in gelbe Kristalle von PbO übergeht, SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* 86, (1878) 1387); so gehen, wenn die Anode blank ist und so lange sie blank bleibt, Pb⁺⁺-Ionen von ihr in Lsg. Erst wenn die Lsg. mit Pb gesättigt ist, tritt derselbe Vorgang wie an unangreifbaren Anoden ein. Wird eine auf diese Weise mit Pb gesättigte NaOH-Lsg. unter Anwendung von Pt-Anoden, die mit einer gleichmäßigen Schicht von PbO₂ überzogen sind, elektrolysiert, so nimmt die B. von PbO₂ bei gleich bleibender Temp. mit Zunahme der Stromdichte ab, indem schließlich ein gelber Nd. aus PbO von der Anode herabsinkt. Steigerung der Temp. begünstigt in hohem Grade die B. von PbO₂. Da neben PbO₂ auch PbO und O entstehen, läßt sich die Rk. nur durch Entladung PbO-haltiger Anionen erklären, und PbO₂ muß durch einen sekundären Vorgang entstehen. Da aber die Stromausbeute an PbO₂ und PbO über 100% beträgt, so muß man annehmen, daß nicht allein PbO₂⁺⁺, sondern in der Ueberzahl HPbO₂⁺-Ionen entladen werden. K. ELBS u. J. FORSELL (*Z. Elektrochem.* 8, 760; *J. B.* 1902, 653). S. a. unter f, a). Lsgg. von Pb(OH)₂ in wss. NaOH setzen an der Anode Bleiperoxyd [s. a. dieses] ab, BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* [3] 8, (1843) 405), BETZ (*Pogg.* 61, (1844) 209); nur anfangs in geringer Menge, die später verschwindet und einer Abscheidung von Metall in etwas voluminöser Form Platz macht. LUCKOW (I). Schwach alkal., konz. oder verd. Lsgg. geben viel PbO₂ neben Metall, stark alkal. kein PbO₂. SCHUCHT (*Z. anal. Chem.* 22, (1883) 488). Aus alkal. Lsg. [Pb(ONa)₂] können, wie aus anderen Lsgg., zusammenhängende Pb-Platten abgeschieden werden, wenn nicht zu viel OH⁻-Ionen zugegen sind, die Kathoden-Fl. gut durchgerührt und für Nachlieferung von Pb⁺⁺-Ionen durch Anwesenheit von Pb(OH)₂ als Bodenkörper gesorgt wird, damit der Kathodenraum an Pb⁺⁺-Ionen nicht verarmt, was ein Ansteigen der Klemmenspannung, Entw. von H und B. von Bleischwamm zur Folge haben würde. Bei starkem Zusatz von NH₃ kann man ebenfalls zusammenhängendes Pb erhalten. L. GLASER (*Z. Elektrochem.* 7, (1900) 383). So läßt sich ein dichter Nd. von halbwegs meßbarer Dicke nicht erhalten. A. G. BETTS (*Bleiraff. durch Elektrolyse*, übersetzt von V. ENGELHARDT, Halle 1910, 8). Reiche Lsgg. von PbO und PbSO₄ in h. konz. NaOH liefern (mit C-Anoden) große Pb-Blätter, die zuweilen von der Kathode abfallen. Verarmt die Lsg. an Pb, so wird der Nd. schwammiger. Das Pb aus sehr schwacher Lsg. schwimmt auf ihr. Bei Ggw. von Zn fällt etwas unter 1.7 Volt nur Blei. CH. H. BURLEIGH (*Electrochem. Ind.* 2, (1904) 355). Die h. konz. Lsg. von PbO in NaOH scheidet (Pt-Anoden) Bleischwamm ab. O. W. BROWN u. A. R. NEES (*J. Ind. Eng. Chem.* 4, (1912) 870). — Aus der Lsg. des mit überschüssigem Na₂HPO₄ erhaltenen Nd. in NaOH fällt dichtes Pb, das quantitativ bestimmt werden kann. E. F. SMITH (*Proc. Am. Phil. Soc.* 24, (1887) 428). Die Lsg. des Pb₂P₂O₇ in (NH₄)₂CO₃ läßt zugleich PbO₂ auf der Anode und Pb auf der Kathode fallen, letzteres umso weniger, je stärker alkal. die Lsg. und je kleiner die Stromstärke ist. Vollständig ließ sich die Pb-Abscheidung nicht vermeiden. A. BRAND (*Z. anal. Chem.* 28, (1889) 595). — Elektrolyse karbonathaltiger Lsgg. kann zur Darst. von Bleiweiß dienen. [Näheres bei diesem.] — Eine an freiem Alkali arme Lsg. von Bleitartrat (oder auch Acetat) in NaOH setzt an der Anode PbO₂.H₂O [s. dieses] ab. WERNICKE (*Pogg.* 139, (1870) 143; 141, (1870) 111). Bei Ggw. von überschüssigem Alkaliacetat in der alkal. Tartrat-Lsg. fällt dichtes Pb, das so quantitativ bestimmt werden kann. G. PARODI u. A. MASCAZZINI (*Gazz. chim. ital.* 8, (1878) 169; *Z. anal. Chem.* 18, (1879) 588). [S. a. Root unter c),

S. 117.] Zum Verbleien von Fe und Stahl ist die gemischte Lsg. von $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_6$ und $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ geeignet, zu der KOH oder NaOH bis zum Klarwerden und Salicylsäure (5% vom Gew. des Bleisalzes) gesetzt sind, Q. MARINO u. C. BOWEN (*Engl. P.* 130302, 29. 4. 1918); oder die Lsg. von $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ oder $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$ in KOH, zu der Ammoniumtartrat, -salicylat oder -citrat gesetzt ist. Q. MARINO (*Engl. P.* 130446, 25. 7. 1918). — Eine Lsg. mit 0.1 bis 0.2 g Pb, 0.7 g Ammoniumlaktat, 1 bis 2 ccm NH_3 (D. 0.96) und 2 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [in wohl 120 bis 130 ccm] scheidet Bleischwamm ab. JORDIS. — Eine Lsg. von $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ in KOH ist zum Ueberziehen von Pt-Drahtnetz mit Pb geeignet. TH. P. McCUTCHEON (*J. Am. Chem. Soc.* 29, (1907) 1446). — Ueber die Elektrolyse einer zuckerhaltigen $\text{Pb}(\text{ONa})_2$ -Lsg. s. bei der Darst. des Pb, Nachträge. — Als Elektrolyt für die Abscheidung des Pb eignen sich wss. Lsgg. der krist. basischen Pb-Salze von N-O-Säuren, besonders basische Nitritnitate, die durch längere Erwärmung von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. mit Pb erhalten werden, bei Zusatz von Eichenrindengerbsäure im Ueberschuß und von leitenden Pb-Salzen, vorzugsweise $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Bei Anwendung von Bleiglanz als Anode (mit Diaphragma) können hohe Stromdichten bei niedrigen Spannungen benutzt werden. J. MATUSCHEK (*D. R.-P.* 239222, 1. 6. 1910).

α^4) *Allgemeine Wirkung von Zusatzstoffen.* — Im besondern s. unter α^1), α^2), α^3). — Leim wirkt gut in Lsgg. von $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$, auch von PbSi_2F_6 und $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$, befriedigt nicht in $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$. Nelkenöl ist der beste Zusatz zu $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$, in PbSi_2F_6 anscheinend so gut wie Leim, wertlos für $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$. Wss. Auszug von Pappelholz macht die Abscheidungen aus Acetatbädern ausgezeichnet, eignet sich wenig für $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Aloe ist der beste Zusatz für Nitrat- und Acetatbäder, während der mit ihm versetzte $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ -Elektrolyt auf der Kathode Auswüchse liefert. MATHERS u. Mc KINNEY.

α^5) *Nichtwäßrige Lösungen.* — Die Lsg. von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in Pyridin gehorcht dem Faradayschen Gesetz, L. KAHLBERG (*J. Phys. Chem.* 4, 349; *J. B.* 1900, 118); ist kein Elektrolyt. A. W. SPERANSKY u. E. G. GOLDBERG (*J. russ. phys. Ges.* 32, 797; *J. B.* 1900, 118). Die gesättigte Lsg. von PbCl_2 in Formamid (etwa 4% Pb) scheidet durch 0.1 Amp./qdm. (0.2 Volt) silbergraues Pb auf der Kathode ab, die von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (31% Pb) stärker kristallinisches und weniger fest haftendes. Im ersteren Falle erhält man keine Kristalle nur bei Luftzutritt. Ist er zu reichlich, so wird der Nd. pulvrig. Ist er ausgeschlossen, so ist der Nd. von feinen Kristallen bedeckt. Die Zunahme des Gew. der Kathode ist kleiner, die Abnahme der Anode größer als die Theorie verlangt (0.21 und 0.30 g gegen 0.22). Die Ergebnisse entsprechen dem Faraday'schen Gesetz, wenn die Lsg. mit Pb geschüttelt und in H elektrolysiert wird. H. RÖHLER (*Z. Elektrochem.* 16, (1910) 425).

β) *Mechanische Massnahmen.* — Unter lebhafter Bewegung des Elektrolyten läßt sich die Fällung des Pb bereits in 10 bis 40 Minuten beenden. A. FISCHER u. R. J. BODDAERT (*Z. Elektrochem.* 10, 553; *J. B.* 1904, 365). Die beschleunigte Metallfällung unter dem Einfluß bewegter Elektrolyte ist auf die von NERNST gegebene Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen und die von BRUNNER dazu angestellten experimentellen Unterr. zurückzuführen. R. AMBERG (*Z. Elektrochem.* 10, 853; *J. B.* 1904, 365). Fällung des Pb als $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in salpetersaurer Lsg. an einer sich schnell drehenden Anode (500 bis 600 Umdrehungen in der Minute) bei FR. F. EXNER (*J. Am. Chem. Soc.* 25, 896; *J. B.* 1903, 269). Pb läßt sich mittels sich drehender Anode von Ag in salpetersaurer Lsg. trennen, von Cu nicht. D. S. ASHBROOK (*J. Am. Chem. Soc.* 26, 1283; *J. B.* 1904, 366). Abbildung und Beschreibung von Dreh-Elektroden bei F. M. PERKIN (*Electro-Chem.* 3, 22; *Chem. N.* 88, 102; *J. B.* 1903, 265).

γ) *Verunreinigungen im Elektrolyten.* — Sobald Metalle mit kleinerer Ueberspannung die Pb-Elektroden verunreinigen, tritt H-Entw. auf. Diese Metalle sind deshalb dem Kathodenraum sorgfältig fern zu halten. J. TAFEL (*Z. physik. Chem.* 34, 187; *Ber.* 33, 2209; *J. B.* 1900, 119). Bei der elektrolytischen Pb-Best. aus salpetersaurer Lsg. [vgl. unter α^1)] werden in Ggw.

von H_2SO_4 , H_2SeO_4 und CrO_3 zu hohe Ergebnisse erhalten. Bei zweimaliger Fällung des PbO_2 ist die Best. richtig. Man löst das gewogene PbO_2 in HNO_3 unter Zusatz von wenig Oxalsäure und wiederholt die Elektrolyse. Bei Ggw. von As_2O_5 oder P_2O_5 ist die Fällung unvollständig. Um eine Trennung zu erzielen, muß man das Pb zuerst als Metall, dann als PbO_2 fällen, doch ist dies nmständig und daher nicht empfehlenswert. Der bei der ersten Fällung erhaltene Pb-Schwamm muß sehr gut ausgewaschen werden, da sonst durch Zurückhalten von Alkali die Best. als PbO_2 zu hoch ausfällt. In derselben Weise wie von As muß Pb auch von Sb getrennt werden. Sowohl As wie Sb müssen fünfwertig vorhanden sein. Bei Ggw. von Chlorid oder Jodid werden die Ergebnisse zu hoch. Bei Ggw. aller übrigen Metalle, außer Cu, erhält man unsichere, meist zu hohe Zahlen. Die Bestt. sind nur zuverlässig, wenn sich bei zweimaliger Fällung das Gew. des PbO_2 nicht wesentlich ändert. G. VORTMANN (*Ann.* 351, 283; *C.-B.* 1907, I, 1513). Die elektrolytische Best. in phosphorsauren Lsgg. läßt sich neben As und Se nicht durchführen, da H_3PO_4 , As und Se auf das an der Anode gebildete PbO_2 teils reduzierend teils lösend einwirken. Wendet man jedoch in Ggw. freier H_3PO_4 Mercuronitrat an, so läßt sich das Pb quantitativ als Amalgam fällen. H. ALDERS u. A. STÄHLER (*Ber.* 42, 2685; *C.-B.* 1909, II, 753). Bei der elektrolytischen Trennung des Pb von Cu und Bi scheidet sich Pb und ein Teil des Bi an der Anode, Cu und der Rest des Bi an der Kathode ab. H. J. S. SAND (*Proc. Chem. Soc.* 23, 26; *J. Chem. Soc.* 91, 373; *C.-B.* 1907, I, 1460). Pb und Mn können in stark salpetersaurer Lsg. (8.5 Amp. 4.5 Volt) getrennt werden. Jedoch enthalten die Ndd. von PbO_2 stets Spuren von Mangan. I. H. BUCKMINSTER u. E. F. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* 32, (1910) 1471; *C.-B.* 1911, I, 37).

d) *Schmelzfluß-Elektrolyse.* — Die geschm. Bleihaloide haben zwei Zers.-Punkte, von denen der obere der schärfere ist und der Dissoziation in $PbX + X'$, der untere der reversiblen Zers. in Pb'' und X' entspricht. Nur aus seinem Temp.-Koeffizienten läßt sich annähernd die B.-Wärme des Haloids ber. Die Zers.-Punkte (zwischen C-Elektroden) sind für $PbCl_2$ 1.254 Volt (bei 634°) und 0.85 (608°), für PbJ_2 (495°) 0.705 und 0.396. Der erste Zers.-Punkt des $PbBr_2$ ist bei 645° mit 0.22 Volt zu niedrig im Vergleich zu $PbCl_2$ (0.290) und PbJ_2 (0.820), wohl wegen Angriffs der Anode. CH. C. GARRARD (*Z. Elektrochem.* 6, (1899) 214; *Z. anorg. Chem.* 25, (1890) 273). — Zersetzungsspannung von geschm. $PbCl_2$ bei 637° 1.2 Volt. R. LORENZ (*Z. Elektrochem.* 7, (1900) 284 [I]). Bei $PbCl_2$ nimmt die Stromausbeute von 96% auf 0% ab zwischen den Temp. 540° bis 950° . Hohe Stromdichte begünstigt sie. Bei hohen Temp. entstehen um die Kathode herum schwarze Nebel von Blei. A. HELFENSTEIN (*Z. anorg. Chem.* 23, (1900) 255). Im V-Rohr wird die Bleiabscheidung praktisch Null, wenn die Stromstärke auf 0.05 Amp. und die Spannung auf 0.6 Volt gefallen ist. Die Cl-Ausbeuten an der Anode entsprechen nur bei höheren Stromdichten den Pb-Ausbeuten. Im cylindrischen Troge verläuft die Elektrolyse wie im V-Rohr. A. APPELBERG (*Z. anorg. Chem.* 36, (1903) 36). Die bei den meisten Schmelzflußelektrolysen auftretenden Metallnebel sind nach optischen Unters. keine Suspensionen, sondern wirkliche Lsgg. G. AUERBACH (*Z. anorg. Chem.* 28, 1; *J. B.* 1901, 128; *C.-B.* 1901, II, 569). Man kann sie als Anlagerungen von Pb (Molekülen oder Molekülkomplexen) an freies $PbCl_2$ betrachten. R. LORENZ, G. v. HEVESY u. E. WOLFF (*Z. physik. Chem.* 76, (1911) 732). [Ueber ihre Natr. s. a. unter $PbCl_2$.] Das Metall löst sich in der Schmelze und wandert zur Oberfläche, wo es verdampft; infolgedessen wird die schwarze Schmelze nach Stromöffnung allmählich wieder klar. Während der Elektrolyse werden die Metallnebel außerdem durch das von der Anode her wandernde Cl oxydiert. Das erste abgeschiedene Pb löst sich schnell in Elektrolyten. Der Lösungsvorgang verlangsamt sich, bis zwischen dem Lösungsvorgang einerseits und der Verdampfung nebst der Chlorierung andererseits Gleichgewichtszustand eingetreten ist. Bei höherer Temp. ist die Diffusion beschleunigt und der Verlust nimmt

zu. Bei höherer Stromdichte übersteigt die Abscheidung mehr und mehr den Verlust. Da die Diffusion durch die infolge der Gasabscheidung entstehende Rührung erhöht wird, so ist der Verlust um so kleiner, je weniger vom Elektrolyten durch das Gas berührt wird. Die Ausbeute nimmt also mit der Entfernung der Elektroden zu. HELFENSTEIN. Nicht nur das diffundierende und in dem Schmelzflusse gel. Halogen vermindert, indem es an die Kathode gelangt, dort die Stromausbeute, sondern auch die Dampfspannung des Metalls kommt inbetracht. Die Stromausbeute ändert sich nicht nur mit der Temp., sondern, wenn diese gleich bleibt, auch mit der Stromdichte. Bei völliger Trennung der Elektrodenräume erhält man quantitative Ausbeute und richtige Polarisationswerte. R. LORENZ (*Z. anorg. Chem.* 23, (1900) 99, 101). Kapselt man die Elektroden vorher in Glasröhren ein, so erlangt die mech. Bewegung der Schmelze einen kleinsten Wert, und man kann es auf eine Stromausbeute von 99.98% bringen. HELFENSTEIN. Vgl. LORENZ (I, 282, 284). Beimengung von PbO zum PbCl₂ beeinflusst die kathodische Ausbeute nicht. Frische Kohlenelektroden nehmen Cl auf, sodaß die Stromausbeute an der Anode zuerst wesentlich kleiner als die an der Kathode ist. AUERBACH. — KCl-Zusatz zum Elektrolyten bringt die Metallnebel zum Verschwinden, vollständig bei 1 Mol KCl:2 Molen PbCl₂, weil die Löslichkeit des Pb im PbCl₂ vermindert wird, LORENZ, v. HEVESY u. WOLFF, weil die Oberflächenspannung des geschm. Pb gegen das geschm. PbCl₂ beträchtlich gesteigert wird und mit wachsender Oberflächenspannung die B. von Metallnebeln abnimmt. R. LORENZ u. A. LIEBMANN (*Z. physik. Chem.* 83, (1913) 459). Das bei etwa 430° erstarrende eutektische Gemisch KCl-PbCl₂ liefert eine klare Schmelze und fast die ber. Stromausbeute. Ähnlich verhält sich NaCl-PbCl₂. FeCl₃ verringert die Pb-Ausbeute. APPELBERG. — Bei PbBr₂ wächst (bei Best. der Zers.-Spannung) zunächst die Stromstärke, fällt dann (unter Zunahme der Spannung) schnell, steigt wieder und fällt nochmals. Der starke Abfall rührt von einem Angriff der C-Anode her, der bei PbCl₂ und PbJ₂ nicht eintritt. GARRARD (215). Die Stromausbeute beträgt bei 480° und 1 Amp. 99.94%. HELFENSTEIN. Ist α die Ausbeute, e die wahre, und e' die gefundene Polarisation, so gilt die Gleichung $e'/e = \alpha$. Diese Beziehung läßt sich am besten an PbBr₂ bestätigen. LORENZ. — Bei PbJ₂ nimmt die Ausbeute mit steigender Temp. zunächst ab. Von 600° bis 800° steigt sie wieder und fällt dann bis 900°. Vielleicht bildet sich PbJ₄. HELFENSTEIN. Das läßt sich analytisch nicht bestätigen; vielleicht löst sich das abgeschiedene J in der Schmelze. AUERBACH. Die schlechten Ausbeuten kommen dadurch zustande, daß Gegenströme entstehen, und daß aus dem Leiter II. Klasse ein solcher I. Klasse wird. Gute Ausbeuten werden nur erzielt, wenn der Widerstand des Elektrolyten nicht zu klein ist. F. QUINCKE (*Z. anorg. Chem.* 24, (1900) 220; vgl. *Z. Elektrochem.* 4, (1897/98) 52). Stromverluste entstehen dadurch, daß Anodenprodukte zur Kathode, Kathodenprodukte zur Anode diffundieren und depolarisierend wirken. Die Größe des Widerstandes hat nichts damit zu tun, denn bei den verschiedensten Widerständen können gute Ausbeuten erzielt werden. R. LORENZ (*Z. anorg. Chem.* 24, (1900) 222).

f) *Elektroden.* — S. a. unter e, a). — α) *Anode.* α^1) *Pb als Anode.* — Der Angriff einer Pb-Anode in wss. NaOH [vgl. S. 131] ist stark abhängig von Temp., Konz. und Stromdichte. Er ist sehr klein bei 20° und 2.5 Amp./qdm, fast 100% des ber. bei 60° und 75°, mit einem wahrscheinlichen Höchstwert bei 15.2%, niedriger bei geringerer und höherer Konz.; etwas über 100° (sodaß etwas Pb gel. wird) bei 0.16 Amp. und 3.8% (bei

20°, 60° und 75°). Mit wachsender Stromdichte nimmt der Angriff bei 20° ab, bei 60° und 75° erst von 1 Amp. ab. Entsprechend beträgt das Anodenpotential bei kleinern Stromdichten +0.285 Volt und sinkt zwischen 2.81 und 3.75 Amp. plötzlich auf -1.317 Volt. O. W. BROWN, C. O. HENKE u. L. T. Smith (*J. Phys. Chem.* 24, (1920) 367). Legt man an eine Pb-Anode in 10%ig. NaOH wachsende Spannungen, so wird sie schon von 0.5 Volt ab (0.005 Amp. auf 2 qcm, EMK. 0.790 Volt, Anodenpotential -0.467 Volt) sichtlich dunkler und bei etwa 0.9 Volt (0.09 bis 0.04 Amp., 0.596 Volt, bis -0.273 Volt) ziemlich schnell blauschwarz mit samtweichem Ton und opaleszierendem Aussehen. Der Ueberzug besteht aus Pb, dem etwas PbO beigemischt ist. Sein Aussehen ändert sich bis 1.2 Volt nicht wesentlich; nur wird schließlich die EMK. 0.220 und das Anodenpotential +0.103. Steigt die Spannung über 1.2 bis 1.3 Volt und das Anodenpotential auf 0.2 bis 0.3 Volt, so bildet sich teilweise PbO₂. Zur Herst. der Blauschwarzfärbung ist 1%ige und 50%ige NaOH ungeeignet. Wäscht man die Schicht mit W., A. und Ae., so wird sie bald grün. Ihr Potential ist stärker negativ als vor dem Polarisieren (-0.23 und -0.17 gegen -0.15 Volt) und nimmt allmählich wieder ungefähr den ursprünglichen Wert an. W. LUST (*Ueber das anodische Verhalten von Pb und Bi in verschiedenen Elektrolyten, Dissert., München [Techn. Hochsch.], Nürnberg 1919*, 13, 44, 48). — Macht man Pb in NaNO₃-Lsg. (0.9%ig.) zur Anode (1 Std. bei 3.6 Amp./qdm), so löst sich etwas mehr als die ber. Menge, aber zu wenig, als daß Lösen in einwertiger Form anzunehmen wäre. In der alkal. werdenden Fl. bildet sich viel Nitrit. Ein weißer Nd. fällt. An der Anode entsteht ein leicht entfernbares dunkelgraues Oxyd, an der Kathode Schwammblei. G. R. WHITE (*J. Phys. Chem.* 15, (1911) 763). — Pb überzieht sich in H₂SO₄ und in NaOH leicht mit PbO₂ bei mäßigen Stromdichten und zeigt dann bei allen ein starkes positives Potential gegen eine O-Elektrode. E. NEWBERY (*J. Chem. Soc.* 109, (1916) 1073). In H₂SO₄, die viel stärker als 80%ig ist, kann Pb nicht als Anode benutzt werden, weil es sich mit einer isolierenden Schicht von PbSO₄ bedeckt. NEWBERY (1067). — In Na₂S₂O₄ und NaC₂H₃O₂ scheidet Pb anodisch einwertig in Lsg. zu gehen. N. M. BELL (*Trans. Faraday Soc.; Met. Chem. Engng.* 13, (1915) 500). — In Na₂CO₃-Lsg. entsteht auf der Anode gut leitendes PbO₂, bei Ggw. von NaCl schlecht leitendes PbCl₂, bei Ggw. von zu viel Essigsäure PbCO₃ unter Lösen der Anode und Abbröckeln des PbO₂. K. ELBS u. E. STOHR (*Z. Elektrochem.* 9, (1903) 531). In Ggw. von NaClO₃ entsteht zunächst PbCO₃, dann (unter steigender Stromstärke und Spannung) PbO₂. A. ISENBURG sowie G. JUST (*Z. Elektrochem.* 9, 275, 547; *C.-B.* 1903, I, 1112; II, 416). — In HCl bildet sich nur bei niedriger an die Anode gelegter Spannung (0.3 Volt) ein dunkler Hauch, bald PbCl₂. LUST (30). In n. HClO₃ scheidet sich an einer 12 qcm großen Bleianode (Kathode halb so groß) bei 0.4 Volt Klemmenspannung (0.35 Amp., EMK. 0.432 Volt, Anodenpotential -0.109 Volt) PbCl₂ ab, blättert von 0.7 Volt (0.95 bis 1.03 Amp., 0.410, -0.087 Volt) an ab und macht einem dunkelschwarzen fest haftenden, luftbeständigen Ueberzug Platz. Bei gebrauchten Lsgg. und höherer Spannung wird die Anode ohne B. von PbCl₂ und Färbung stark angegriffen. Ein fest haftender und schön gefärbter Ueberzug entsteht auch in 0.5 n. Pb(ClO₃)₂, schlechter in 0.25 n., schlammartig in n. Lsg. Gemenge von Pb(ClO₃)₂ und HClO₃ sind unzuweckmäßig, wenn auch kein PbCl₂ entsteht und ein an Pb(ClO₃) 0.5 n., an HClO₃ 0.1 n. Elektrolyt schon bei 0.3 Volt einen schönen schwarzen Ueberzug gibt. Zusatz von ziemlich viel HCl zu HClO₃ (16 cem von D. 1.175 zu 1 l n. Lsg.) verbessert die B. des Ueberzugs, der sich unter PbCl₂ bildet. LUST (21, 8). In n. NaClO₃ arbeitet das Pb als reine Lösungselektrode. Sind 10% NaOH zugegen, so entsteht bei 0.9 bis 1.4 Volt Klemmenspannung (2 qcm große Anode, 0.08 Amp., -0.317 bis +0.093 Volt Anodenpotential) ohne B. von PbCl₂ ein tiefschwarzer Ueberzug, der bei höherer Spannung (namentlich 2 Volt, Anodenpotential +0.635) PbO₂-haltig wird. LUST (7, 12). In n. HClO₄ ist Pb Lösungselektrode (keine

B. von PbCl_2). LUST (11). — In 3.5 n. Essigsäure und n. $\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ zeigt die Anode keine Veränderung. In ammonikalischer $(\text{NH}_4)_2\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6$ -Lsg. ist sie bis 1.4 Volt Lösungselektrode; bei 1.5 Volt (Anodenpotential + 0.502) erscheint ein bräunliches Häutchen von PbO_2 . Dies tritt früher in neutraler Lsg. auf. LUST (18) — In n. H_2SiF_6 zeigt sich bei 0.7 Volt (Anodenpotential - 0.123) eine grauschwarze Färbung, die fast gleichzeitig von weißem PbF_2 überdeckt wird. Seine Menge nimmt mit steigender Spannung zu. Die kleinen Potentiale sind typische Lösungspotentiale. LUST (17).

α^2) *Blei(4)-oxyd-Anode.* — Der bei Elektrolyse von Bleisalz-Lsg. an platinieren Anoden fallende Nd. entspricht nicht der Formel PbO_2 . Aus genügend konz. Lsgg. scheidet sich auf der Anode zunächst eine Schicht von PbO_2 ab, die in dem Maße, wie der Pb-Gehalt des Bades abnimmt, von höheren Oxyden bedeckt wird. Der analytische Faktor des Pb schwankt mit der Konz. des Pb im Bade. A. HOLLARD (*Compt. rend.* 136, 229; *C.-B.* 1903, I, 560). Anders verhalten sich blanke Pt-Anoden. Der analytische Faktor ist zwar auch niedriger als der theoretische und zeigt demnach die Ggw. höherer Oxyde an, hat jedoch den gleich bleibenden Wert 0.853. An platinieren Anoden kann man größere Mengen Pb abscheiden. A. HOLLARD (*Compt. rend.* 138, 142; *Bull. soc. chim.* [3] 31, 239; *C.-B.* 1904, I, 499). Nach FR. PETERS (*Angewandte Elektrochemie, Wien, Pest, Leipzig* 1898, II, 176) sind die von A. CLASSEN (*Ber.* 27, (1894) 163) empfohlenen matten Anoden glatten vorzuziehen. Der H_2O -Gehalt des anodisch fallenden Bleiperoxyds ist bei Ggw. von viel freier HNO_3 oder von wenig Alkali im Elektrolyten gering, bei umgekehrten Konz. verhältnismäßig hoch. SCHUCHT (*a. a. O.*, 490). Nach dem Kochen mit W. und A. wird auf 180° erhitzt, um die Peroxyhydrate zu zerstören. H. NISSENSON u. H. DANNEEL (*Z. Elektrochem.* 9, (1903) 760). Bei der elektrolytischen Best. des Pb als PbO_2 erhält man verschiedene Werte, weil PbO_2 bei etwa 200° Feuchtigkeit absorbiert, die durch Erhitzen in trockner Luft nur sehr langsam wieder vertrieben werden kann. Erst bei etwa 230° ist in einer Dampf-atm. eine Gewichtszunahme nicht mehr zu beobachten. Am besten erhitzt man die Anode mit dem Nd. in trockner Luft möglichst schnell auf diese Temp. Die Anwendung höherer Temp. ist gefährlich, weil PbO_2 schon bei 300° nicht mehr beständig ist; hierbei tritt wahrscheinlich Zers. unter B. eines sog. falschen Gleichgewichts ein. H. J. S. SAND (*Chem. N.* 100, (1909) 264; *C.-B.* 1910, I, 383). Die zu hohen Werte von PbO_2 , die man öfters erhält, sind wohl dadurch zu erklären, daß das beim Verbrennen von Leuchtgas aus dessen S-Verbb. entstehende SO_2 mit dem PbO_2 an der Elektrode PbSO_4 bildet, was bei einem Unterschied in den Formelgewichten von 238.9 : 330.99 schon recht merkliche Fehler veranlaßt. [Ueber einen Trockenschrank, durch den dieser Uebelstand vermieden wird s. Original.] W. BÖTTGER (*Z. angew. Chem.* 22, 1548; *C.-B.* 1909, II, 1289). — Ueber eine aus gepreßtem PbO_2 bestehende Elektrode mit einem an der Arbeitsfläche angeordneten elektrolytisch hergestellten Überzug von PbO_2 , s. M. STEFANI (*D. R.-P.* 231 583, 2. 4. 1909). Elektrode für galvanische Elemente mit darin eingebetteten nicht angreifbaren Leitern in Drahtform. F. KRIEGER (*D. R.-P.* 207 706, 7. 6. 1908; *Z. Elektrochem.* 16, (1910) 28). Um die Spannungen, die leicht im Nd. entstehen und die ein Reißen des PbO_2 zur Folge haben können, möglichst zu verringern, müssen die Bedingungen, unter denen der Nd. entsteht, an jeder Stelle möglichst gleichmäßig sein. Am leichtesten läßt sich dies bei zylindrischem Querschnitt des Grundkörpers erzielen, wobei es außerdem vorteilhaft ist, den zylindrischen Grundkörper während der Fällung um seine Längsachse zu drehen, um jeden Entfernungsunterschied zwischen den Elektroden auszugleichen. Als Grundkörper kann man z. B. einen straff gespannten feinen Eisendraht oder einen Kohlestift verwenden. P. FERCHLAND (*D. R.-P.* 206 329, 10. 11. 1905; *Z. Elektrochem.* 15, (1909) 554). Soll der Leiter, auf dem das PbO_2 niedergeschlagen wird, dauernd in der Elektrode bleiben, so empfiehlt es sich, ihn aus Glas, Porzellan, Steinzeug oder ähnlichen Nichtleitern herzustellen. P. FERCHLAND (*D. R.-P.* 207 257, 25. 8. 1906; *Z. Elektrochem.*

15, (1909) 666). Zu einem besonders geeigneten Material für die Anode eines galvanischen Elements (mit HNO_3 als Elektrolyt) gelangt man, wenn man PbO_2 elektrolytisch unter gewissen Vorsichtsmaßregeln darstellt, in feuchtem Zustande mahlt und mit oder ohne Zusatz von Graphit in Formen unter hohem Druck preßt. H. TROG (*Z. Elektrochem.* 15, 255; *C.-B.* 1909, I, 1635). — Soll die PbO_2 -Elektrode bienenwabenhähnlich werden, so schlägt man aus viel freie HClO_4 enthaltender $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ -Lsg. auf der Anode zunächst eine dichte, gleichmäßig dünne Schicht nieder und erhöht dann die Stromstärke um ein Vielfaches. H. BARDT (*D. R.-P.* 325154, 23. 9. 1919). — Bei der Entladung von Bleianoden treten Knick- oder Haltepunkte auf, die den EMKK. verschiedener Pb-O-Verbb. entsprechen. Bei der Entladung des Bleisammlers mit gleich bleibender Stromstärke werden diese Punkte verwischt, weil mehrere Vorgänge gleichzeitig verlaufen können. R. LORENZ u. E. LAUBER (*Z. Elektrochem.* 15, (1909) 157). — Eine PbO_2 -Anode ermöglicht die elektrol. Oxydation der HJO_3 zu HJO_4 , E. MÜLLER u. O. FRIEDBERGER (*Ber.* 35, 2652; *C.-B.* 1902, II, 621); begünstigt die Oxydation von $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ zu CrO_3 . E. MÜLLER u. M. SOLLER (*Z. Elektrochem.* 11, (1905) 863; *C.-B.* 1906, I, 178). Elektrolytische Oxydation des Naphthalins, der α -Naphthalinmonosulfosäure und ihrer Na-Salze, der β -Naphthalinmonosulfosäure und der 1,2,4-Amidonaphtholmonosulfosäure an Anoden aus mit PbO_2 überzogenem Pt in Aceton, Eisessig, Eisessig und Natriumacetat, Eisessig und H_2SO_4 : A. FANCHAUD DE BOTTENS (*Z. Elektrochem.* 8, 673; *J. B.* 1902, I, 201). Enthält bei der Reduktion aromatischer Nitrokörper die Na_2CO_3 -Lsg. im Anodenraum Cl, so bildet sich an der Anode statt des gewünschten PbO_2 -Überzuges eine Kruste von PbO_2 , PbCl_2 und PbCO_3 . Wandert $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ aus der Kathodenfl. in die Anodenfl., so löst sich die Pb-Anode auf, und von der Anode abgeblätterte PbO_2 -Teilchen haften in den Poren des Diaphragmas und arbeiten als Zwischenelektroden. K. ELBS u. E. STORR (*Z. Elektrochem.* 9, 531; *J. B.* 1902, 193; *Jahrb. Elektrochem.* 10, (1905) 609).

α^3) *Bleisulfid als Anode.* — In saurer Lsg. geht der metallische Bestandteil der Elektrode in Lsg. Der S bleibt bei kleinen Stromdichten als Ueberschuß an der Anode hängen; bei größeren Stromdichten entsteht durch Oxydation an der Anode H_2SO_4 . In alkal. Lsg. wird das Metall in das Hydroxyd übergeführt und der S durch alle Oxydationsstufen bis zu H_2SO_4 oxydiert. I. BERNFELD (*Z. physik. Chem.* 25, (1898) 49). Die PbS-Elektrode ist keine umkehrbare Bleielektrode zweiter Art. P. P. LEBDEW (*Z. Elektrochem.* 18, (1912) 894).

β) *Kathode.* β^1) *Blei-Kathode.* — Für das feste Haften von Elektrolyt-Metall an Metallkathoden ist ihre Reinigung die Hauptsache. Reinigung mit Säuren ist oft nicht angebracht, weil Säurereste leicht in den Metallporen hängen bleiben, dort H entwickeln und so zu schlechten Ndd. Anlaß geben. Elektrolytische Reinigung ist besser. Sie reduziert die anhaftenden Oxyde und hebt die Verunreinigungen mechanisch ab. Man darf das gereinigte Metall nicht der Luft aussetzen, auch nicht ohne Strom in einer Fl. liegen lassen. Die physikalische Oberflächenbeschaffenheit ist von großem Einfluß. C. F. BURGESS u. C. HAMBUECHEN (*J. Phys. Chem.* 7, 409; *J. B.* 1903, 192). — Ueber die Reduktion von As_2O_3 an Kathoden aus Pb im Vergleich zu der an andern Metallen s. W. THOMSON (*Chem. N.* 99, 157; *C.-B.* 1909, I, 1462). — Bleikathoden sind in vielen Fällen geeignet bei der Reduktion organischer Verbb. Die meisten Ketone liefern in schwefelsaurer Lsg. Gemische von Pinakonen und Alkoholen. K. ELBS (*Z. Elektrochem.* 7, 644; *J. B.* 1901, 820). Aceton wird gleichzeitig zu Pinakon und Isopropylalkohol reduziert. E. MÄRCK (*D. R.-P.* 113719, 10. 9. 1899; *C.-B.* 1900, II, 794). Bei der elektrol. Reduktion des Acetons in schwefelsaurer Lsg. scheint der Verlauf der Elektrolyse ein ähnlicher zu sein wie an Hg-Kathoden. Die Kathode überzieht sich mit geringen Mengen eines braunroten Oeles, das sich in seiner Ae.-Lsg. schnell unter Abscheidung eines weißen Pb-haltigen Nd. zers. J. TAFEL (*Ber.* 39, (1906) 3626; *C.-B.* 1907, I, 18). Zur Reduktion organischer Verbb. (Nitrobenzol zu Anilin, Kaffein zu Desoxykaffein) wird der ganze Kathodenraum nicht mit Pb-Pulver, sondern mit Bleiwolle, die mit einer Schicht schwammigen Bleis

bedeckt ist, angefüllt. Das lockere Gefüge und die Anfüllung des ganzen Kathodenraumes macht die Kathode besonders wirksam. C. N. OTIN u. G. WÄSER (*D. R.-P.* 235 955, 20. 3. 1910; *C.-B.* 1911, 11, 240). Bei der Reduktion des Azobenzols an Pb-Kathoden folgt Pb gleich auf Hg, das am besten reduziert. W. LÖB (*Z. Elektrochem.* 7, 300; *Z. physik. Chem.* 34, 641; *J. B.* 1900, 119). Bei der Reduktion des Kaffeins in schwefelsaurer Lsg. gibt Pb neben Hg die beste Stromausbeute. Mit Bleischwamm überzogene Kathoden bewähren sich besonders gut. J. TAFEL (*Z. physik. Chem.* 34, 187; *Ber.* 33, 2209; *J. B.* 1900, 119). Sie reduzieren nicht stärker als polierte, sind nur gegen sehr kleine Verunreinigungen des Elektrolyten mit Cu (aus dem käuflichen Caffein stammend) wesentlich weniger empfindlich. J. TAFEL u. K. NAUMANN (*Z. physik. Chem.* 50, (1905) 750). Die mechanische Beschaffenheit der Bleioberfläche ist von großem Einfluß auf den Verlauf der Reduktion schwer reduzierbarer Substanzen. Die stärkste Reduktions-Wirkg. wird am sichersten durch Ueberziehen der Kathode mit einer Bleischwamm-schicht erreicht. J. TAFEL (*Z. physik. Chem.* 34, (1900) 191 [I]). Dies gilt namentlich für die Ueberführung der Succinimids in Pyrrolidon. Bei 50 g in 1 l läßt sich in 20%ig. H_2SO_4 durch 0.1 Amp./qcm ein Nutzeffekt von 67 bis 68% erreichen, während er an rauhem Pb anfangs 8,6% beträgt. Er steigt an letzterem während der Elektrolyse längere Zeit stark an durch eine allmählich tiefer greifende Selbstpräparierung der Kathode. Die reduzierende Kraft einer Bleikathode wächst beim Succinimid mit der Konz. der H_2SO_4 bis zu einer 60%ig., um dann wieder zu fallen. Letzteres tritt bei Kaffein schon von 10 bis 30%ig. H_2SO_4 ab auf. J. TAFEL u. B. EMMERT (*Z. physik. Chem.* 54, (1906) 433); J. TAFEL (*Z. Elektrochem.* 12, (1906) 120 [III]). Das Potential der Pb-Kathode wird durch Kaffein, mehr noch durch Succinimid und Pyrrolidon erhöht. Dies erfolgt für Succinimid an rauhen und glatten Kathoden dauernd. An Bleischwammkathoden tritt erst ein Absturz, dann ein deutlicher Anstieg auf. Bei gleich bleibender Stromstärke und Kaffein-konz. ist das Kathodenpotential eine logarithmische Funktion des für die Reduktion verbrauchten Stromanteils. TAFEL u. NAUMANN (728, 752); TAFEL u. EMMERT; TAFEL (III, 121). Die Kathode kann in der verschiedensten Weise „präpariert“ werden, z. B. durch oberflächliche Oxydation mit HNO_3 oder warmer konz. H_2SO_4 oder H_2O_2 -Lsg. und nachherige elektrolytische Reduktion der Oxyd- bzw. Sulfatschicht. Sicherer und bequemer ist es, wenn man die Elektrode in reiner verd. H_2SO_4 einige Zeit als Anode benutzt, und die so erhaltene dünne PbO_2 -Schicht entweder durch Wenden des Stromes sofort oder erst zu Beginn der Reduktionsarbeit reduziert. Letzteres Verf. empfiehlt sich hauptsächlich bei Elektroden aus nicht ganz reinem Pb. Bei solchen aus reinem Pb wird nach 15 Minuten dauernder Oxydation in 20%ig. H_2SO_4 mit 2 Amp./qdm der Strom gewendet, 5 Minuten reduziert, dann wieder gewendet und weitere 15 Minuten oxydiert. Die schokoladenbraune Elektrode wird mit k. W. abgespült und in sd. W. eingestellt, wobei unter Gas-Entw. der braune Ueberzug in einen lehmgelben übergeht. Zuletzt wird in sd. h. A. abgespült und durch einen übergeblasenen Luftstrom schnell getrocknet. In diesem Zustande läßt sich die Elektrode beliebig lange unverändert aufbewahren. Es genügt auch, ohne Wenden des Stromes 20 bis 30 Minuten mit der angegebenen Stromdichte zu oxydieren. Auch mit nicht besonders präparierten glatten Pb-Elektroden lassen sich sehr gute Reduktionen erzielen bei eintretender allmählicher „Selbstpräparierung“. TAFEL (I, 191, 204). An präparierten wagerechten Bleikathoden tritt die höchste Ausbeute von 50 bis 53% einige Minuten nach Beginn der Elektrolyse ein (an Hg gleich zu Beginn 84 bis 85%) und sinkt dann. Etwas größer, aber ungleichmäßiger ist sie an senkrechten Kathoden. Sie ist in weiten Grenzen proportional der Kaffein-Konz. Stark amalgamierte Bleikathoden reduzieren stärker als Pb, wenig amalgamierte schwächer. Campher läßt sich nicht befriedigend reduzieren. J. TAFEL u. K. SCHMITZ (*Z. Elektrochem.* 8, (1902) 281). Die elektrol. Reduktion organischer Stoffe in H_2SO_4 -Lsg. ist vor allem abhängig vom Kathodenpotential gegen reine H_2SO_4 (bei Kaffein für 0.04 bis 0.125 Amp./qcm 1.6 bis 1.7 Volt nötig), das durch die Ggw. fremder Stoffe verändert werden kann, ferner vom Depressionszustand der Kathode, ihrer Reinheit und zuweilen [s. oben bei Succinimid] von ihrer Struktur. TAFEL (III, 119); TAFEL u. NAUMANN (736, 741, 742). Der höchste Potentialwert an rauhen Kathoden bei 10° bis 11° in 2n- H_2SO_4 beträgt bei 0.15 Amp./qcm bis 1.990 Volt, bei 15° mit 0.04 Amp./qcm im Mittel 1.890 und 1.893 Volt. Er ist an polierten Pb-Kathoden

meist etwas höher. Diese Erhöhung ist weniger der Glättung als der Verdichtung der Oberflächenschicht zuzuschreiben. An präparierten Kathoden ist der Potentialwert tiefer als an rauhen, z. B. 1.845 gegen 1.902 Volt. Mit dem Fortschreiten der Elektrolyse fallen die Werte zusammen. Konz. der H_2SO_4 (in den praktisch in Betracht kommenden Grenzen) und Temp. haben wenig Einfluß. Die allmählich sich einstellenden tiefsten Potentialwerte sind verschieden, da die Pb-Elektrode deutlich das Bestreben zeigt, sich ans dem Depressionszustand wieder zu erholen. So wurden als tiefste Potentialwerte in 4 unter ganz gleichen Bedingungen mit rauhen Pb-Kathoden angestellten Verss. gef.: 1.325, 1.350, 1.478, 1.493 (Elevationswert etwa 2 Volt). Das Verhalten nach eingetretener Depression ist in den einzelnen Fällen recht verschieden. Sehr dichte Pb-Kathoden scheinen, im Vergleich mit den rauhen, stabiler zu sein. Präparierte Elektroden dagegen sind entschieden labiler als rauhe, und besonders tritt bei ihnen die Depression sehr leicht auch durch andere Einflüsse ein als durch langes kathodisches Polarisieren unter Bepflung mit Anodenflüssigkeit. In der Regel zeigen sogar die präparierten Pb-Kathoden, wenn die Reduktion der PbO_2 -Schicht beendet ist, zunächst Depressionswerte oder wenigstens solche, die zwischen diesen und den Elevationswerten liegen. Wird eine im Depressionszustand befindliche Pb-Elektrode unter Fernhaltung der Anodenfl. weiter polarisiert, so tritt Elevationserscheinung ein, allerdings nicht mit der gleichen Sicherheit wie z. B. am Cd. Als die obere Grenze für das Kathodenpotential an massivem Pb sind die mit polierten Elektroden erhaltenen Anfangspotentiale anzusehen. Als untere Grenze der Elevationswerte erscheinen die an rauhen Elektroden bei konstanter Stromdichte beobachteten Zahlen. Diese Grenzen bei etwa 12° sind: für 0.01 Amp./qcm 1.760 und 1.868 Volt, für 0.1 Amp. 1.898 und 1.965, für 0.125 Amp. 1.902 und 2.037. Noch tiefere Werte findet man an präparierten Elektroden. J. TAFEL (*Z. physik. Chem.* 50, (1905) 691 (II)). Die Empfindlichkeit der rauhen Pb-Kathode ist etwa dreimal kleiner als die der Cd-Kathode. Bei präpariertem Pb ist die (im ganzen größere) Empfindlichkeit im höchsten Maße von der Präparierung abhängig. Elektrolyse ist nicht nötig, um Depression hervorzurufen. Badet man eine Pb-Kathode öfter in derselben schwach Pt-haltigen H_2SO_4 , so verliert das Bad allmählich sein wirksames Prinzip, das Pt. Das auf dem Pb niedergeschlagene Pt bleibt bei der Erholung aus der Depression in der Kathode; seine Wirksamkeit wird also latent. Nach dem Präparieren erscheint der Depressionswert wieder. An einer rauhen Pb-Kathode bleibt bei Pt-Zusatz, der an der Grenze der Wirksamkeit liegt, die erwartete Depression längere Zeit aus; sie tritt sofort ein, sobald der Strom einen Augenblick geöffnet wird. Taucht man eine Pb-Kathode 10 Minuten lang in schwach Pt-haltige verd. H_2SO_4 , so bedeckt sie sich mit H-Bläschen und zeigt nach dem Reinigen den Depressionswert. J. TAFEL u. B. EMMERT (*Z. physik. Chem.* 52, 349; C.-B. 1905, II, 425).

β^2) *Bleisulfid-Kathode.* — In saurer Lsg. entsteht an ihr H_2S . Der metallische Bestandteil der Elektrode bleibt zurück; meist zerbröckeln die Erze. Ist PbS Kathode in alkal. Lsg., so geht der S als Ion in Lsg. unter B. von Alkalisulfid. Der metallische Bestandteil bleibt als Schlamm zurück. I. BERNFELD (*Z. physik. Chem.* 25, (1898) 49). Das Verhältnis $H_2S:H_2$ in den Kathodengasen ist allgemein eine Funktion der Zeit. Die Kurve mit Zeit als Abszisse und H_2S -Gehalt des Kathodengases als Ordinate ist bei verschiedenen Sulfiden sehr verschieden. Bei PbS wird im ersten Augenblick nur H entwickelt. Der % Gehalt des Kathodengases an H_2S nimmt aber in den ersten Minuten (bei höherer Stromdichte schneller) schnell zu bis zu einem Höchstwert (90%), bleibt dort stehen und fällt dann langsam wieder auf Null. Bei höherer Stromdichte beginnt der Abfall natürlich früher. Die letzten 5% der Sulfide bleiben im Erz unreduziert. A. T. WEIGHTMAN (*J. Phys. Chem.* 7, 18; *J. B.* 1903, 194). Nach H. DANNEEL (*J. B.* 1903, 194) geht WEIGHTMAN dabei von der falschen oder nur manchmal annähernd richtigen Voraussetzung aus, daß H dann entwickelt werden müsse, wenn die Wärmetönung der H-Entw. größer ist als die Wärmetönung der Reduktion. Das trifft in vielen Fällen nicht zu, was WEIGHTMAN auf Ueberspannung zurückführt. Richtig ist, nach DANNEEL, daß sowohl Ueberspannung wie auch der Unterschied zwischen freier und gesamter Energie, also die gebundene Energie, die Abweichung von WEIGHTMAN'S Voraussetzung hervorrufen. — Ist Bleiglanz in H_2SiFl_6 Kathode, so wird [vgl. unter α^2]] nnr PbS , nicht Fe_2O_3 und FeS reduziert. ANDERSON.

g) *Bleiabscheidung mit innerm Strom.* — Verbleien durch Kontakt mit Mg oder Al in Ggw. von Alkalihydroxyd und stark überschüssigem KCN, auch noch von Alkaliphosphat oder -pyrophosphat. ELEKTRO-METALLEURGIE (*D. R.-P.* 128 318, 15. 2. 1899). Beim Verbleien von Fe und Stahl durch Kontakt wird den sauren oder alkal. Lsgg., die freie Säure oder freies Alkalihydroxyd im Ueberschuß enthalten, PbO_2 zugefügt. BERLIN-BURGER EISENWERK A.-G. (*D. R.-P.* 313 258, 20. 6. 1918). Beim Ansieden oder Verbleien durch Kontakt entsteht ein glatter und

haltbarer Ueberzug ohne B. von Bleischwamm, wenn den Bädern etwas Katechu (0.01% bei 0.25% sanrem Bleisalz oder bei 5% Alkalihydroxyd und 0.5% PbO) zugesetzt wird. BERLIN-BÜRGER EISENWERK A.-G. (*D. R.-P.* 314 789, 5. 10. 1918). Man bringt Fe oder Zn 1 bis 2 Min. in eine Lsg. von 35 g $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, 5 g Essigsäure und 5 g Glutin in 10 l W. bei 80° bis 100°. MONTAG u. LAUBE (*D. R.-P.* 310 176, 14. 9. 1917).

h) *Wechselstromelektrolyse.* — Polarisation durch Wechselstrom macht bei ungleichen Elektroden die kleine positiv gegen die große. Das Vorzeichen ändert sich nicht bei Stromvermehrung. P. VAILLANT (*Compt. rend.* 168, (1919) 768). — Blei wird in Säure und Alkali bei hoher Wechselstromdichte stark angegriffen. R. G. VAN NAME u. L. GRÄFENBERG (*Z. Elektrochem.* 10, (1904) 305). Es löst sich dabei in verd. H_2SO_4 , und zwar bei einer Wechselzahl von 21.5 mehr als bei 92.5. Bei gleicher Stromdichte ist das Lösen durch Gleichstrom beträchtlich stärker. E. WILSON (*Chem. N.* 92, 198; *C.-B.* 1905, II, 1654). Pb in H_2SO_4 gibt unter H-Entw. eine 50- bis 100%ige Ausbeute an PbSO_4 . Bei höherer Temp. wird sie schlechter und wird Null bei einer um so höheren Temp., je kleiner die Stromdichte ist. A. BROCHET u. J. PETIT (*Compt. rend.* 138, 419; *J. B.* 1904, 263). Die Gasentw. hört bei einer Stromdichte von 20 Amp./qdm nach 50 Minuten auf, bei einer Stromdichte von 30 Amp./qdm nach 30 Minuten. Im ersteren Falle beträgt die Temp. schließlich 48°, im zweiten Falle 55°. Jenseits 50 Amp./qdm findet keine merkliche Erhöhung der Ausbeute mit der Stromdichte mehr statt. Bei 5 Amp./qdm wird die Gasentw. unbedeutend und ist das gebildete Sulfat mit reduziertem Pb verunreinigt. Bei 1 Amp./qdm bildet sich eine Kruste, die an der Elektrode festhaftet. Gef. im einzelnen für das Lösen von Pb in H_2SO_4 von D. 1.21 (Akkumulatorensäure):

| Temp. zum Schluß | Stärke | | Elektrodenfläche qcm | Stromdichte Amp./qcm | Dauer Minuten | Pb | | | |
|------------------|--------|--------|----------------------|----------------------|---------------|----------|---------------|--------------------|------------|
| | Höchst | Mittel | | | | gelöst g | theoretisch g | in 1 Amp. Stunde g | Ausbeute % |
| 13 | 5.4 | 4.9 | 50 | 9.8 | 105 | 11.7 | 33.0 | 1.37 | 36 |
| 15 | 11.6 | 10.5 | 50 | 21 | 60 | 17.7 | 40.5 | 1.68 | 44 |
| 18 | 15.0 | 13.5 | 50 | 27 | 60 | 24.5 | 53.9 | 1.82 | 47 |
| 15 | 12.4 | 11.2 | 24 | 47 | 30 | 12.9 | 21.6 | 2.30 | 60 |
| 17 | 10.8 | 9.7 | 10 | 97 | 15 | 5.9 | 9.4 | 2.43 | 63 |
| 25 | 19.3 | 17.4 | 10 | 174 | 10 | 7.2 | 11.2 | 2.44 | 64 |

A. BROCHET u. J. PETIT (*Z. Elektrochem.* 11, (1905) 449). — In H_3PO_4 ist der Angriff des Pb ebenfalls erheblich, aber im Gegensatz zu H_2SO_4 findet die Reduktion in der Kälte und in der Wärme statt. — H_3AsO_4 verhält sich ähnlich wie H_3PO_4 . Die Auflsg. ist weniger stark, und das gebildete Arsenat ist mit einer großen Menge von reduziertem Pb gemischt. Der H enthält reichlich Arsenwasserstoff. — Wird Chromsäure (200 g/l) in einem gut gekühlten Apparat zwischen zwei Pb-Elektroden von 50 qcm mit 15 Amp. elektrolysiert, so werden die Elektroden nicht angegriffen, aber CrO_3 wird reduziert, und gleichzeitig entwickelt sich reichlich ozonisierter O. Arbeitet der Apparat unter diesen Bedingungen 2.5 Stunden, so werden 11.5 g CrO_3 reduziert, entsprechend einer Ausbeute von ungefähr 27%. Bei Verwendung einer Mischung von K_2CrO_7 und H_2SO_4 werden gleichzeitig die Elektroden unter B. von PbSO_4 angegriffen. BROCHET u. PETIT. — In KCN-Lsg. erleiden Pb-Elektroden keine merkliche Aenderung. A. BROCHET u. J. PETIT (*Compt. rend.* 138, 359; *Bull. soc. chim.* [3] 31, 359; *J. B.* 1904, 263). — Eisenalaun wird an Pb-Elektroden durch Wechselstrom stärker reduziert als an Pt-Elektroden. F. PEARCE u. CH. COUCHET (*Compt. rend.* 138, 361; *J. B.* 1904, 262). — Ein mehr oder minder starkes Leuchten tritt an kleinen

Drahtelektroden auf in stark verd. H_2SO_4 , C. G. SCHLUEDERBEEG (*J. Phys. Chem.* 12, (1908) 623), auch in konz. H_2SO_4 , verd. HCl , gesättigter KBr - und KJ -Lsg. J. A. WILKINSON (*J. Phys. Chem.* 13, (1909) 695). Im Elektrolyten erscheinen die betr. Pb -Verbb. als feine Ndd.

E². *Andere elektrische Eigenschaften.* — Kapillarelektische Erscheinungen zeigen Systeme, die aus einem geschm. Metall und seinen geschm. Halogeniden aufgebaut sind, wie das System Pb/PbCl_2 , nicht. Das System Pb/KCl verhält sich (so jede aus einem Edel- oder Halbedelmetall und einem Salze eines unedlen Metalles aufgebaute Kombination) wie ein wss. Kapillarelektrometer. [Ueber die kapillarelektischen Kurven solcher aus Pb/KCl , Pb/KJ - KCl , Pb/NaJ - NaCl aufgebauten Elektrometer s. das Original.] In jedem Fall ist ein aufsteigender und ein absteigender Ast vorhanden. Das Maximum liegt für Pb bei verschiedenen Elektrolyten und verschiedenen Temp. nahezu an derselben Stelle. G. VON HEVESTY u. R. LORENZ (*Z. physik. Chem.* 74, 443; *C.-B.* 1910, II, 1182). [S. a. unter den einzelnen Verbb. und bei G. WIRDEMANN (*Lehre von der Elektrizität*, 2. Aufl., Braunschweig 1894, II, 593).] PbCl_2 und PbJ_2 senden in der Hitze keine charakteristischen positiven Ionen aus. A. T. WATERMAN (*Phil. Mag.* [6] 33, (1916) 225). — Photoelektrischer Effekt: Die durch ultraviolettes Licht bewirkte Strahlung negativer Ladungen ermüdet bei PbO im Gegensatz zu PbO_2 sehr schnell. Die Stärke wächst von PbCl_2 über PbBr_2 zu PbJ_2 . G. A. DIMA (*Compt. rend.* 156, (1913) 1366; 157, (1913) 590, 736).

III. Chemisches Verhalten. A. *Katalytische Wirkungen.* — Pb -Verbb. können als Katalysatoren zur Oxydation von wss. Anthracenpaste (bei Ggw. von NH_3) in Anthrachinon dienen. FARBERWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING (*D. R.-P.* 292681, 23. 6. 1914). — Bleioxyde wirken als Katalysatoren für die B. von NH_3 aus NO und H wie Pb [s. 78], das zunächst entsteht. ADHIKARY. PbO und PbO_2 beschleunigen katalysatorisch die Umwandlung von Cyanamid in Harnstoff. H. IMMENDORFF u. H. KAPPEN (*D. R.-P.* 257642, 25. 12. 1910). PbO wirkt katalysierend auf die Verseifung der Ester. Es kann daher in der Technik zur Darst. von Seifen verwendet werden. W. SCHRAUTH (*Seifens.-Ztg.* 35, 441; *C.-B.* 1908, I, 1910). Es wirkt (entgegen E. SCHULZE (*Gummi-Ztg.* 18, 749; *C.-B.* 1904, II, 377)) [wie auch früher vielfach angenommen] bei der Vulkanisation von Kautschuk ausschließlich als S-Ueberträger. C. O. WEBER (*Gummi-Ztg.* 19, 272; *C.-B.* 1905, I, 907). — $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ (im Ueberschuß) beschleunigt das Lösen des Au in KCN , G. A. GOYDER (*Chem. N.* 73, 272; *J. B.* 1897, 995); beschleunigt den Rotationsrückgang der Glykose. H. FREY (*Z. physik. Chem.* 22, 424; *J. B.* 1897, 362). Wrkg. von wss. Lsgg. des basischen Bleiacetats auf einige Zucker (Glucose, Fructose, Lactose, Maltose und Galactose) bei SVOBODA (*Z. Ver. Zuckerind.* 1896, 103). Kleine Mengen von $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ oder von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ begünstigen die Autolyse der Leber, große hemmen. Erstere fördern dabei die B. von Monoaminosäuren und der Purinbasen, letztere hemmen sie. Zusatz von $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ verzögert die bei der Autolyse stattfindende Abnahme der Albumosen in der Leber. L. PRETI (*Z. physiol. Chem.* 58, 539; *C.-B.* 1909, I, 1026).

B. *Löslichkeit.* — Näheres bei den einzelnen Verbb. — In Wasser: Von den Oxyden ist Pb_2O unl. in W., das gelbe PbO ist löslicher als das rote. Pb_3O_4 swl., PbO_2 äußerst wl. $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$ ist äußerst l.; $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ll. in W. PbS , PbSO_4 und PbS_2O_3 sind swl. Von den Polythionaten ist PbS_2O_6 , $4\text{H}_2\text{O}$ ll., PbS_3O_6 wl. $\text{PbS}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wird durch W. zers. — PbSeO_3 ist wl., PbSeO_4 swl. Von PbCl_2 ist bei 20° 1 g in 104 ccm gesättigter Lsg., von PbBr_2 in 120 ccm, von PbJ_2 in 2127 ccm. Mit der Temp. steigt die Löslichkeit. — $\text{Pb}(\text{ClO}_3)_2$ ist ll.; $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ äußerst ll. Von $\text{Pb}(\text{BrO}_3)_2$ ist bei 20° 1 g in 75 ccm gesättigter Lsg., von $\text{Pb}(\text{JO}_3)_2$ in 54700 ccm. — Die Salze der P-O-Säuren sind swl.; von $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ ist bei 20° 1 g in 7400 l gesättigter Lsg. Auch die verschiedenen Borate sind swl. —

Wenig löslicher als $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2$ (1.1 bis 1.75 mg in 1 l) ist $\text{Pb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (1.8 mg). — Arsenverbb.: $\text{Pb}_3(\text{AsO}_3)_2$ ist kaum l., $\text{PbO}, \text{As}_2\text{O}_3$ etwas l.; $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$ und $\text{Pb}_2\text{As}_2\text{O}_7$ sind unl. — PbCrO_4 ist kaum l. — Adsorption aus Lösungen: Glas adsorbiert Pb aus Trinkwasser. K. SCHERINGA (*Pharm. Weekbl.* 56, (1919) 8).

In wäßrigen Lösungen: Bleireichere Legierungen widerstehen NaCl-Lsg. (auch W. und Essig) häufig besser als bleiärmere. FR. KNAPPS (*Dingl.* 220, (1876) 446). — Viele in W. unl. Bleisalze lösen sich in wss. Alkalihydroxyden und NH_4 -Salzen (besonders dem Acetat und Tartrat), einige in verd. HNO_3 . [Ältere Angabe.] NaHCO_3 in verd. Lsg. löst sehr wenig Pb aus PbCO_3 , PbCrO_4 und $\text{PbO}, \text{PbCrO}_4$. Auch in Ggw. von NaCl und freiem CO_2 gehen bei 30° nur 0.3 bis 4.6 mg Pb in 1 l Lsg. FR. AUERBACH u. H. PICK (*Arb. Kats. Ges.-Amt* 45, (1913) 191). Verhalten wl. Bleisalze zu $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$: E. FLEISCHER (*Arch. Pharm.* [3] 7, (1875) 193). — In andern Mitteln: Fl. NH_3 löst $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ zu einer milchigen Fl., die auf Zusatz von wenig Ammoniumsalz klar wird. Durch Kaliumamid entsteht ein weißer, dann gelber, zuletzt orangefarbener Nd., der sich im Ueberschuß des Fällungsmittels löst. Zus. der Verb. nicht sicher. FRANKLIN (*Z. anorg. Chem.* 36, (1905) 1). Fl. $\text{NH}_4\text{NO}_3, 2\text{NH}_3$ löst Bleisalze unter B. von NH_3 -Verbb. E. DIVERS (*Chem. N.* 27, 37; *Proc. Roy. Soc.* 21, 109; *J. B.* 1873, 220). — In anhydrichem Hydrazin lösen sich Pb-Verbb. unter Zers. T. W. B. WELSH u. H. J. BRODERSON (*J. Am. Chem. Soc.* 37, (1915) 824). — PbJ_2 , PbBr_2 und $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ reagieren beim Lösen in Aethylamin unter B. eines unl. Nd. FR. L. SHINN (*J. Phys. Chem.* 11, (1907) 537; *C.-B.* 1908, I, 196). PbCl_2 ist unl. in Monaminen, wird verhältnismäßig leicht von Aethylendiaminmonohydrat aufgenommen. Beim Erwärmen der verd. Lsg. fallen perlmutterglänzende Blättchen aus. A. WERNER (*Z. anorg. Chem.* 15, (1897) 6). — In Pyridin scheint PbCl_2 wenig l. zu sein; PbJ_2 verliert sofort seine gelbe Farbe und verwandelt sich in ein gelblich-weißes in Pyridin äußerst wl. Additionsprod., $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ löst sich in großer Menge; es entsteht gleichzeitig ein hydratähnliches Additionsprod. WERNER. — In Aceton sind unl. PbCl_2 , PbJ_2 , PbO , PbO_2 und Pb_3O_4 ; in Methylal PbCl_2 . W. EIDMANN (*Dissert., Gießen* 1899; *C.-B.* 1899, II, 1014; *J. B.* 1899, 69). — Sd. Thioharnstofflsg. löst PbCl_2 , PbBr_2 und PbJ_2 zu $\text{Pb}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2$ usw., $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ zu $\text{Pb}_2(\text{CSN}_2\text{H}_4)_{11}(\text{NO}_3)_4$, $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ zu $\text{Pb}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_4(\text{SCN})_2$. A. ROSENHEIM u. V. J. MEYER (*Z. anorg. Chem.* 49, 13; *C.-B.* 1906, I, 1606). — Milch nimmt aus Bleiglas (14% Pb) in Ggw. von Alkalihydroxyden oder Chloriden in 20 Min. im Wasserbade 3 bis 9 mg Pb/l auf und wird nach einiger Zeit gelblichbraun. Das Glas erhält zuweilen einen bräunlichen Anflug. GUERBET (*J. Pharm. Chim.* [7] 18, (1918) 291; *C.-B.* 1919, I, 972).

C. *Chemische Umsetzungen.* — [Wo nichts weiter angegeben ist, sind wss. Lsgg. gemeint.] — a) *Mit Oxydationsmitteln.* — H_2O_2 fällt in ammoniakalischer Lsg. Bleiperoxyd, [ältere Angabe]; gibt mit Bleisalzen zunächst PbO_2 , dann bildet sich das Salz unter Entw. von O zurück, z. B. nach: 1. $m\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + p\text{H}_2\text{O}_2 = 2p\text{H} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 + p\text{PbO}_2 + (m-p)\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$; 2. $(m-p)\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 2p\text{H} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 + p\text{PbO}_2 + (n-p)\text{H}_2\text{O}_2 = m\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + n\text{H}_2\text{O} + n\text{O}$. Die Menge des am Ende vorhandenen PbO_2 ist Null bei n-Salzen, gering bei basischen, beträchtlich in Alkaliplumbatlsagg. V. ZOTIER (*Bull. soc. chim.* [4] 21, (1917) 241). H_2O_2 färbt gelb (bei größerer Pb-Konz. braun) durch PbO_2 , wenn man es im Ueberschuß zu neutraler Bleisalzlsg. fügt und in Zwischenräumen von 1 oder 2 Min. 1%ig. NaOH-Lsg. zutröpfelt, nicht im Ueberschuß. Die Rk. ist empfindlicher als die mit Sulfaten oder Jodiden, weniger empfindlich, aber charakteristischer als die mit H_2S . ZOTIER (245). — Chlorwasser fällt erst von größeren Mengen und beim Erwärmen braunes Peroxyd, ein

wss. Gemisch von Cl und Br sogleich. SIMON. Beim Mischen mit wss. HClO setzt verd. Bleiessig Peroxyd ab. PELOUZE. NaClO gibt einen rotgelben Nd. von Pb_2O_3 [s. dieses] im Gemenge mit $PbCl_2$, der sich beim längern Stehen oder Erwärmen durch PbO_2 bräunt. WINKELBLECH. — Br fällt beim Erwärmen gelbbraunes Peroxyd, SIMON; in der Kälte gelbes Oxybromid, in der Hitze schwarzes Peroxyd, das in verd. HNO_3 unl. ist. D. VITALI (*Boll. Chim. Farm.* 38, 665; *J. B.* 1899, 258). — Wss. J-Lsg. gibt Fällungen der Peroxyde. R. L. TAYLOR (*Chem. N.* 76, 27; *J. B.* 1897, 498). — $KMnO_4$ oxydiert in stark alkal. Lsg. Pb^{II} zu Pb^{III} , wobei Mn^{VII} in Mn^{IV} übergeht. B. BRAUNER (*Z. anal. Chem.* 55, (1916) 240, 266).

b) *Mit reduzierenden Mitteln.* — S. a. S. 25 bis 28, 56, 57. — a) *Elemente.* — Entstehender Wasserstoff reduziert quantitativ, z. B. beim Uebergießen mit HCl im Al-Schälchen, G. TOROSSIAN (*J. Ind. Eng. Chem.* 8, (1916) 231; *C.-B.* 1918, I, 477); (aus Zn und HCl) reduziert bei Ggw. von As-O-Verbb. Das Pb bildet mit dem Zn, auf dem es sich niederschlägt, eine galvanische Kette und vermag die Ek. zwischen Zn und Säuren zu befördern. Es bindet As unter B. von Arseniden, gibt es aber langsam wieder an den weiter entwickelten H ab. D. VITALI (*Boll. Chim. Farm.* 46, 89; *C.-B.* 1907, I, 1095). — Metalle: Mg fällt Pb, ROUSSIN (*J. Pharm. Chim.* [4] 3, (1866) 413), unter starker Entw. von H_2 , H. MOURAOUR (*Compt. rend.* 130, 140; *J. B.* 1900, 385); aus $Pb(NO_3)_2$ schnell als feines Pulver, das sich dann mit $Pb(OH)_2$ bedeckt, S. KERN (*Chem. N.* 33, 112; *J. B.* 1876, 322); aus neutraler $PbCl_2$ -Lsg. unter lebhafter Gasentw. neben Oxychlorid. COMMAILLE (*Compt. rend.* 63, (1866) 1356). Die Menge des entwickelten H wechselt ebenso wie die des erhaltenen Bleis. E. G. BRYANT (*Chem. N.* 79, (1899) 75). — Al fällt Blei. A. COSSA (*Z. Chem.* [2] 6, 380; *Bull. soc. chim.* [2] 14, 199; *C.-B.* 1870, 470; *J. B.* 1870, 317). — Mn scheidet Pb ab, O. PRELINGER (*Monatsh.* 24, 353; *J. B.* 1893, 334); fällt aus Bleizuckerlsg. ein braunes Pulver. FISCHER (*Gilb.* 72, (1822) 289; *Pogg.* 9, (1827) 262; 10, (1827) 603). — Zn fällt Pb, häufig kristallinisch. Hängt man in eine verd. Lsg. von Bleiacetat (1 T. Salz, 50 bis 100 T. W., $1\frac{1}{2}$ T. konz. Essig) eine Zn-Stange so ein, daß sie sich im oberen Teil der Lsg. befindet, so wird das Pb in schönen kristallinischen Blättchen abgeschieden, die sich zuerst am Zn ansetzen, sich aber dann weiter ausbreiten und den sogen. *Bleibaum* (*Arbor Saturni*) bilden. FISCHER. Der Bleibaum ist auch in bleiacetathaltigem Kieselsäuregel durch Zn zu erhalten. A. SIMON (*Z. Chem. Ind. Koll.* 12, (1913) 171). In einer porösen Zelle, in der ein Zinkstab steht, scheidet sich aus $Pb(C_2H_3O_2)_2$ -Lsg. Pb in Kristallen ab. E. GIURGEA (*Bul. soc. Rom.* 21, (1912) 192; *C.-B.* 1913, I, 677). Auf Asbestpapier, das um einen in Bleislsg. tauchenden Zinkstab gewickelt ist, wird Pb in ziemlich großen gut ausgebildeten Oktaedern erhalten. H. N. WARREN (*Chem. N.* 61, (1890) 183). Aus der Lsg. des Bleizuckers in A. schlägt Zn kein Pb nieder. FISCHER; PLEISCHL (*Ber. Wien. Akad.* 43, (1861) 555). — Cd fällt, wie Zn, schnell und vollständig. FISCHER; PLEISCHL. — Sn fällt kein Pb, PLEISCHL; scheidet aus neutraler und saurer $Pb(NO_3)_2$ -Lsg. kein Pb ab, wohl aber aus schwefelsaurer gesättigter $PbSO_4$ - und aus salzsaurer $PbCl_2$ -Lsg., wobei Sn in Lsg. geht und sich ein Gleichgewichtszustand einstellt, sowie fast vollständig aus essigsaurer $Pb(C_2H_3O_2)_2$ -Lsg., umso schneller, je saurer die Lsgg. bei gleicher Pb-Konz. sind, z. B. aus 0.2 äq. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ -Lsg. bei Ggw. von n.-Essigsäure in 2 Std., bei der von 0.75 n. Säure in 24 Std. Sn geht nur als Sn^{II} in Lsg. und unterliegt nach einiger Zeit der Hydrolyse. Gleichgewichtsverhältnis der Sn- und Pb-Konz. in verd. Lsgg. der beiden Chloride 3.34 bis 3.45. O. SACKUR (*Z. Elektrochem.* 10, (1904) 523). Auch aus $Pb(ClO_4)_2$ in verd. $HClO_4$ -Lsg. wird Pb durch Sn abgeschieden. Gleichgewichtsverhältnis bei 25° 2.98. A. A. NOYES u. K. TOABE (*J. Am. Chem. Soc.* 39, (1917) 1537). — Tl scheidet Pb ab. RIED. — An

einem blanken Bleistab [s. a. WÖHLER auf S. 56] setzen sich aus neutraler $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. unter Luftabschluß allmählich glänzende Blättchen von Pb ab, während die Fl. durch Reduktion zu $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$ und unter Ausscheidung von basischem Nitrit gelb wird. J. B. SENDERENS (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 424; *C.-B.* 1894, II, 22). An einzelnen Stellen des Stabes löst sich etwas Pb, an andern scheidet sich Pb aus der Lsg. ab. Der rege Austausch zwischen Pb und $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. kommt im wesentlichen durch Ortsströme zustande. G. V. HEVESY (*Physikal. Z.* 16, (1915) 52). HNO_3 enthaltende $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. verwandelt (wohl nicht durch chem. Angriff) das Pb in eine spröde, brüchlige M. [Näheres unter Nachtrag zu h) auf S. 58.] H. HELLER (*Z. physik. Chem.* 89, (1915) 761); E. COHEN u. W. D. HELDERMAN (*Z. physik. Chem.* 89, (1915) 733). — Fe fällt Bleizucker-Lsg. [und Bleiessig, PAYEN (*Ann. Chim. Phys.* 54, (1833) 273)], doch erst nach einiger Zeit, bei Luftzutritt, und kann dann große Pb-Kristalle liefern. Auf $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ wirkt Fe nur, wenn zu dem W., in dem sich dieses befindet, Bleilsg. durch Endosmose tritt. FISCHER. — Cu fällt Bleizucker, der in 100 bis 500 T. Wasser gel. und mit HCl versetzt ist, bei Luftabschluß nicht (das Cu erhält in der Siedhitze nur einige Flecke); bei Luftzutritt schlägt sich Pb als schwarzes Pulver nieder. REINSCH (*J. prakt. Chem.* 24, (1841) 248).

β) *Verbindungen.* — N_2H_4 und NH_3O reduzieren nicht. L. KNOEVENAGEL u. E. EBLER (*Ber.* 35, (1902) 3055). — PH_3 gibt ein Gemenge von Pb und Phosphid. Sie lassen sich weder trennen noch nebeneinander nachweisen. P. KUBISCH (*Dissert., Berlin; C.-B.* 1885, 805; *J. B.* 1885, 431). — SnCl_2 in genügender Menge fällt bei Ggw. von NaOH im Ueberschuß sämtliches Pb als Metall. Durch Dekantieren mit verd. H_2SO_4 wird das Pb von Sn befreit, ohne selbst wesentlich angegriffen zu werden. L. VANINO u. F. TREUBERT (*Ber.* 31, 1118; *J. B.* 1898, 755). — Formaldehyd in wss. Lsg. bildet beim Schütteln mit PbO *Formaldehydblei*, mit frisch gefälltem $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ein anders zusammengesetztes, $\text{Pb}_6\text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_{14}$, als weißes, stark nach Formaldehyd riechendes Pulver, das sich beim Stehen verändert, beim Erhitzen einen Teil des Formaldehyds abgibt und einen andern unter Veränderung fest hält; ll. in verd. HNO_3 und in verd. Eisessig. H. FRANZEN u. L. HAUCK (*J. prakt. Chem.* [2] 91, (1915) 261).

c) *Andere Umsetzungen.* α) *Mit Basen.* — NH_3 fällt aus $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. weißes $\text{Pb}(\text{OH})_2$, unl. im Ueberschuß. $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ wird nicht sogleich getrübt; allmählich scheidet sich basisches Salz oder $\text{Pb}(\text{OH})_2$ aus. — KOH und NaOH schlagen weißes $\text{Pb}(\text{OH})_2$ nieder, ll. im Ueberschuß des Fällungsmittels, besonders beim Erwärmen (Unterschied von Bi). — Die krist. Erdalkalihydroxyde führen festes $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in PbO über. N. KROMER (*Pharm. Z. Russl.* 34, 534; *C.-B.* 1895, II, 752). — K_2CO_3 oder Na_2CO_3 scheiden weißes PbCO_3 ab, nicht völlig unl. im Ueberschuß des Fällungsmittels, besonders beim Kochen; l. in KOH. H. ROSE. Der Nd. löst sich in Ggw. von Invertzucker (nicht Rohr- und Traubenzucker), D. J. STERN u. J. FRÄNKEL (*Z. angew. Chem.* 1893, 579), A. BORNTÄGER (*Z. angew. Chem.* 1894, 521; *C.-B.* 1894, II, 630), von Lävulose, J. STERN u. P. HIRSCH (*Z. angew. Chem.* 1894, 116; *C.-B.* 1894, I, 606), völlig in überschüssigem Na_2CO_3 und scheidet sich beim Stehen teilweise wieder ab. BORNTÄGER. Der durch $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, KHCO_3 oder NaHCO_3 gefällte Nd. ist völlig unl. im Ueberschuß. H. ROSE. — Von natürlichem CaCO_3 setzt Aragonit Pb-Lsgg. langsamer als Kalkspat um. NIEDERSTADT (*Z. angew. Chem.* 25, (1912) 1220). BaCO_3 fällt erst in der Hitze, dann aber vollständig. H. ROSE.

β) *Mit Schwefelwasserstoff, Sulfiden und Selenwasserstoff.* — H_2S zers. festes $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ nicht, BERTHELOT (*Compt. rend.* 78, (1874) 1247); schlägt

aus Bleisgg. schwarzes PbS nieder, färbt bei großer Verd. braun. Grenze der Bräunung bei 1 T. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in 100 000 T. W., PFAFF; in 200 000 T., LASSAIGNE; in 350 000 T. HARTING. [S. a. „Analytisches.“] Enthält die Bleisgg. freie HCl, so ist der Nd. rot oder gelb; bei noch mehr HCl bleibt er aus. Bei Ggw. von 2,5% HCl bleiben etwa 2,9% PbCl_2 in Lsg. MARTIN (*J. Pharm.* [3] 30, 90; *J. B.* 1856, 720). Die Lsg. von 1 T. Bleizucker in 200 T. W., die mit 5 T. HCl, D. 1.168, versetzt ist, gibt mit H_2S einen braunen, sich bald schwärzenden Nd., der seine Farbe behält und aus PbS und PbCl_2 besteht. Mit 30 bis 50 T. HCl entsteht erst nach dem Hinzufügen von mehr W. ein schwacher Nd. REINSCH (*J. prakt. Chem.* 13, (1838) 130). Die mit 14 T. HCl versetzte Lsg. von 1 T. Bleizucker in 112 T. W. gibt einen gelben Nd. REINSCH (*Repert.* 56, (1836) 183). Mit viel HCl vermischtes H_2S -W. liefert mit Bleisalzen einen roten, sich bald schwärzenden Nd. H. ROSE. Mit einem Bleisalze getränktes Papier schwärzt sich nach völligem Trocknen nicht durch H_2S . PARNELL (*J. prakt. Chem.* 26, (1849) 190). H_2S liefert mit der HCl-Lsg. von PbCl_2 einen roten Nd. von Pb_2SCl_2 , mit der HBr-Lsg. von PbBr_2 einen zinnoberroten von Pb_2SBr_2 . F. PARMENTIER (*Compt. rend.* 114, 298; *J. B.* 1892, 802). Beim Versetzen einer konz. Lsg. von PbJ_2 in gesättigter KJ-Lsg. mit gesättigtem H_2S -W. entsteht ein ziegelroter Nd. von $\text{Pb}_3\text{J}_2\text{S}_2$; beim Einleiten des Gases zunächst derselbe Nd., dessen Farbe aber schnell in tiefrot, braun und schließlich schwarz übergeht. V. LENHER (*J. Am. Chem. Soc.* 17, 511; *J. B.* 1895, 882; *C.-B.* 1895, II, 284). Aus einer gleiche Aeq. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ enthaltenden Lsg. schlägt 1%ig. H_2S -W. in ungenügender Menge mehr Cu als Pb nieder, umso mehr, je länger man stehen läßt. G. CHESNEAU (*Compt. rend.* 111, 269; *J. B.* 1890, 467). — Auch wss. Alkalisulfide sowie die Sulfide des Mn, Cd, Fe, Ni und Co fallen schwarzes PbS, im Ueberschuß des Fällungsmittels unl. ANTHON. Die Lsg. des $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in fl. NH_3 wird durch $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ gefällt. E. C. FRANKLIN u. C. A. KRAUS (*Am. Chem. J.* 21, 1; *J. B.* 1899, 70). Verd. Calciumpolysulfidlg. fällt aus überschüssiger 1%ig. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. von 0° purpurrotes PbS_5 . F. BODROUX (*Compt. rend.* 130, 1397; *C.-B.* 1900, II, 24). Ammoniumpolysulfid fällt aus PbJ_2 -Lsg. 3 PbS , PbJ_2 , S_2 in kupferroten dendritisch gereihten Blättchen. K. H. HOFMANN u. V. WÖLFEL (*Ber.* 32, 249; *C.-B.* 1904, I, 634). Aus $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ fällt PbS durch CoS, NiS, Ti_2S und ZnS vollständig, durch As_2S_3 nur unter Druck im Rohr. E. SCHÜRMANN (*Ann.* 249, 326; *J. B.* 1888, 10). Durch „Sulfidseife“, die mit Zucker geschm. S enthält [S. 151], lassen sich bis 0,000 05 g Pb als rotes PbS_5 nachweisen. J. F. SACHER (*Seifensieder-Z.* 39, 894; *C.-B.* 1912, II, 2128). — Leitet man in 30%ige $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. HCl im N-Strom bis zur B. von PbCl_2 -Kristallen und dann einen stark verd. Strom H_2Se , so entsteht ein weinroter Nd. von Bleichlorselenid, das beim Erhitzen und beim Kochen mit W. in schwarzes PbSe verwandelt wird. FONCES-DIACON (*Compt. rend.* 130, 1131; *Bull. soc. chim.* [3] 23, 721; *C.-B.* 1900, I, 1201).

γ) Mit Sauerstoffsäuren des Schwefels. — Wss. SO_2 , NaHSO_3 und $(\text{NH}_4)\text{HSO}_3$ fällen schwach saure Bleisgg. quantitativ. G. S. JAMIESON (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 40, (1915) 157). Bleihaltiges W. gibt mit der gleichen Menge 2%ig. NaHSO_3 -Lsg., die am besten frisch dargestellt ist und mit Methylorange keine saure Rk. geben darf, bei Abwesenheit von Fremdmittel auch mit Na_2SO_3 eine milchigweiße Trübung. Erfolgt sie erst nach einigen Minuten, so ist der Pb-Gehalt etwa 1:1000000. Empfindlichkeit 1:20000000. Cu, Ag, Ni, Fe, Al, Mg und Ca dürfen vorhanden sein; Ba und Sn, besonders Sn^{II} , nicht. W. N. IWANOW (*J. russ. phys. Ges.* 46, (1914) 418; *Chem. Ztg.* 38, (1914) 450). — H_2SO_4 und ihre Salze fällen weißes feinpulveriges PbSO_4 , das sich mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ schwärzt (Unterschied von BaSO_4). Auch aus der Lsg. in überschüssiger verd. HCl oder HNO_3 [s. a. PbSO_4] wird, wenn man viel H_2SO_4 zusetzt, das PbSO_4 vollständig gefällt. WACKENRODER (*Repert.* 46, (1829) 225). 1 T. PbO (als $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) in 20000 T. W. wird durch überschüssige H_2SO_4 noch eben angezeigt. PFAFF; HARTING (*J. prakt. Chem.* 22, (1841) 51). 1 T. Pb (als $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) in 25000 T. W. gibt mit Na_2SO_4 erst nach 15 Min. Trübung.

LASSAIGNE (*J. Chim. m \acute{e} d.* 8, (1832) 581). Na_2SO_4 f \ddot{a} llt Bleiacetatlg. bis auf Spuren und (namentlich basische) langsamer als Na_2HPO_4 und Na_2CO_3 . Ggw. von Invertzucker macht die F \ddot{a} llung von basischem $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ durch Na_2SO_4 unvollst \ddot{a} ndig, die von normalem nicht. A. BORNTR \acute{A} GER (*Z. angew. Chem.* 1894, 454, 521; *C.-B.* 1894, II, 495, 630). Alkoh. $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsgg. werden durch H_2SO_4 als kleisterartige MM. gef \ddot{a} llt. H. SCHIFF (*Chem. Ztg.* 17, (1891) 1000). In Ggw. von Eiwei \ddot{s} stoffen f \ddot{a} llt H_2SO_4 nur in sehr chem. Ueberschu \ddot{s} . F. BLUM (*Wien. Med. Wchschr.* 1904, Nr. 13). BaSO_4 wird durch sehr verd. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. etwas gel. Ist die Konz. \ddot{u} ber 0.005 n., so setzt sich BaSO_4 mit $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ um. Z. KARAGLANOW (*Z. anal. Chem.* 56, (1917) 238). — $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in h. konz. Lsg. f \ddot{a} llt bei Ggw. von NH_4Cl (bei der von NaCl unvollst \ddot{a} ndig) aus sd. Bleislsg. quantitativ PbS . In sd. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. entsteht, H. VOHL (*J. prakt. Chem.* 67, (1856) 177; *Ann.* 96, (1855) 242), ein wei \ddot{s} er Nd., der beim Kochen grau, nicht schwarz wird. FR. FAKTOR (*Pharm. Post.* 33, 355; *Z. anal. Chem.* 39, 351; *C.-B.* 1900, II, 240; *J. B.* 1900, 143). $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ geben in der K \ddot{a} lte l. Doppelsalze mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; auch PbSO_4 l \ddot{o} st sich in $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ auf, w \ddot{a} hrend AgNO_3 und Ag_2SO_4 durch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in Ag_2S umgewandelt werden. J. GIRARD (*Ann. chim. anal.* 5, (1900) 56). Mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ versetzte Lsgg. von PbCl_2 , PbBr_2 , PbJ_2 und $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ scheiden in diffussem Licht und im Dunkeln PbS , im unmittelbaren Licht rote Bleihalogenpoly sulfide ab. HOFMANN u. W \ddot{O} LFL. — $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ f \ddot{a} llt aus neutralen Bleisalzen einen gelblichwei \ddot{s} en, schnell rot, braun und schwarz werdenden Nd., wahrscheinlich Bleihydrosulfid, das in PbS \ddot{u} bergeht. O. BRUNCK (*Ann.* 336, (1904) 281; *C.-B.* 1905, I, 10). — Persulfate bilden PbO_2 [N \ddot{a} heres bei diesem], meist neben PbSO_4 . G. PANOPOLUS (*Chem. Ztg.* 40, 339; *C.-B.* 1916, I, 1129). — Die Lsg. von Nitrosulfons \ddot{a} ure in H_2SO_4 liefert Bleinitrodisulfonat. P. SABATIER (*Bull. soc. chim.* [3] 17/18, 782; *J. B.* 1897, 554).

δ) Mit Halogenen und ihren Verbindungen. — S. a. nnter a) [S. 142]. — Fl. Cl wirkt auf festes Pb , PbCl_2 , PbO_2 und Pb_3O_4 bei Abwesenheit von HCl nicht. A. CLASSEN u. B. ZAHORSKI (*Z. anorg. Chem.* 4, (1893) 102). — HCl und Chloride f \ddot{a} llen aus konz. Bleislsgg. wei \ddot{s} es kristallinisches, aus sehr sauren Lsgg. Prismen von PbCl_2 , das l. ist in viel W. und durch NH_3 in wei \ddot{s} es unl. Oxychlorid verwandelt wird. — KBr liefert einen wei \ddot{s} en Nd., HBrO_3 und KBrO_3 nur in konz. Lsgg. BALARD. — Aus der Lsg. von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in fl. NH_3 wird Pb durch NH_4Cl , schwieriger durch NH_4Br , nicht durch NH_4J gef \ddot{a} llt. E. C. FRANKLIN u. C. A. KRAUS (*Am. Chem. J.* 21, 1; *J. B.* 1899, 70). — HJ , KJ oder FeJ_2 , GAY-LUSSAC, KJ , BOULLAY (*Ann. Chim. Phys.* 34, (1827) 366), CaJ_2 , HURAUT (*J. Pharm. Chim.* [3] 15, (1849) 34) f \ddot{a} llen pomeranzengelbes PbJ_2 ; KJ aus Bleizucker. Ist letzterer \ddot{u} bersch \ddot{u} ssig, so f \ddot{a} llt PbO , PbJ_2 mit nieder. INGLIS, BRANDES (*Ann.* 10, (1834) 266). F \ddot{u} gt man zu KJ nach und nach Bleizucker, so f \ddot{a} llt das PbJ_2 zun \ddot{a} chst als gelbes Pulver nieder, dann in gelben Bl \ddot{a} ttchen, dem Musivgold \ddot{a} hnlich, und die noch etwas KJ enthaltende Fl. wird sauer; hierzu im Ueberschu \ddot{s} gesetzter Bleizucker gibt blaugelbe gl \ddot{a} nzende Schnppen, die PbO , PbJ_2 enthalten. O. HENRY (*J. Pharm.* 17, (1831) 267). Gibt man zu KJ Bleizucker, der mit Essigs \ddot{a} ure versetzt ist, so f \ddot{a} llt ein gr \ddot{u} nlicher oder dunkelblauer Nd. von PbJ_2 mit \ddot{u} bersch \ddot{u} ssigem J, das durch W., A. oder wss. KOH nicht zu entfernen ist. Der ans FeJ_2 durch Bleizucker entstehende Nd. enth \ddot{a} lt auch etwas Fe, das durch essigs \ddot{a} ures W. fast v \ddot{o} llig ausgezogen werden kann. GIRAULT (*J. Pharm.* 27, (1841) 396.) Wird zu 10%ig. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. so lange KJ -Lsg. hinzugef \ddot{u} gt, bis der Nd. sich wieder gel. hat, so scheidet sich das Doppelsalz K_2PbJ_4 in farblosen nadelf \ddot{o} rmigen Kristallen aus. F. C. H. BROOKS (*Chem. N.* 77, 191; *C.-B.* 1898, II, 89). KJ f \ddot{a} llt nicht eine mit Weins \ddot{a} ure und dann mit NH_3 versetzte klare $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. S. M. J \ddot{O} RGENSEN. — Alkalihypo- jodite geben braune PbO_2 -Ndd. R. L. TAYLOR (*Chem. N.* 76, 27; *J. B.*

1897, 498). — HJO_3 und Alkalijodate fallen quantitativ, CH. A. CAMERON (*Chem. N.* 33, 145; *C.-B.* 1878, 696); aus essigsaurer Lsg. E. RUPP mit L. KRAUSS (*Arch. Pharm.* 241, (1903) 435). — Dikaliumperjodat fällt aus angesäuerter Bleiacetatlg. in der Kälte meist PbHJO_6 . Nur zweimal entstand unter nicht ersichtlichen Bedingungen $\text{Pb}_3\text{J}_2\text{O}_{11}$. F. GIOLITTI (*Gazz. chim. ital.* 32, (1902) II, 340; *C.-B.* 1903, I, 559).

ε) *Mit Phosphor- und Borverbindungen.* — Alkaliphosphite fallen PbHPO_3 . H. ROSE (*Pogg.* 9, (1827) 42, 221). — Na_2HPO_4 im Ueberschuß fällt aus schwach essigsaurer Bleiacetatlg. in der Kälte hauptsächlich PbHPO_4 ; in der Hitze $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, MITSCHERLICH (*Ann. Chim. Phys.* 19, (1821) 359), HEINTZ (*Pogg.* 73, (1848) 122), ALDERS u. STÄHLER (*Ber.* 42, (1909) 2261); in ungenügender Menge $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ als swl. Nd., GERHARDT (*Ann.* 72, (1849) 85); aus PbCl_2 -Lsg. ähnlich die Verb. $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ als kristallinischen Nd. HEINTZ. Sehr empfindlich ist Na_2HPO_4 in ammoniakalisch essigsaurer Lsg. BRENSTEIN (*Pharm. Z.* 35, (1890) 282). Na_2HPO_4 in geringem Ueberschuß gibt aus normaler und basischer $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. sehr schnell vollständige Ndd., unl. in Na_2HPO_4 . Ggw. von Invertzucker ändert daran nichts. A. BORNTÄGER (*Z. angew. Chem.* 1894, 454, 521; *C.-B.* 1894, II, 495, 630). Ammoniumphosphat fällt auch aus amkal. Lsg. bei Ggw. von Weinsäure oder Ammoniumtartrat. G. VORTMANN u. A. BADER (*Z. anal. Chem.* 56, (1917) 577). — Pyrophosphatlgg. fallen einen weißen amorphen Nd. von $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$. GERHARDT. — $(\text{NaPO}_3)_x$ gibt mit Bleinitrat $\text{Pb}_3\text{P}_6\text{O}_{13} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ als kristallinischen Nd. FLEITMANN u. HENNEBERG (*Ann.* 65, (1848) 304); G. v. KNORRE (*Z. anorg. Chem.* 24, (1900) 369). — K_2HPSe_6 liefert einen bräunlichen Nd. W. MUTHMANN u. A. CLEVER (*Z. anorg. Chem.* 13, 191; *J. B.* 1896, 395). — Borax fällt basische Verb. von verschiedener Zus. H. ROSE (*Pogg.* 87, (1852) 470). Aus der Lsg. von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in fl. NH_3 scheidet $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7$ Bleiborat ab. FRANKLIN u. KRAUS..

ζ) *Mit Cyanverbindungen.* — KCN fällt einen weißen im Ueberschuß des Fällungsmittels unl. Nd. H. ROSE; E. RUPP (*Chem. Ztg.* 34, (1910) 121). Cyanamid gibt bei Ggw. von NH_3 (zur Bindung der Anionen des Bleisalzes) eine unl. Verb. CHEM. WERKE VORM. DR. HEINRICH BYK (*D. R.-P.* 252 272, 8. 4. 1911). — $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ liefert einen weißen Nd., dessen Zus. von den Bedingungen der Fällung abhängt. E. H. MILLER u. H. FISHER (*J. Am. Chem. Soc.* 22, 537; *C.-B.* 1900, II, 810). $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ [fällt die Pb-Salze nicht (ältere Angabe)] gibt mit $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ einen Nd., nach dessen Umlösen aus W. dunkelrote Kristalle von $\text{Pb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{NO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. E. MÜLLER u. O. DIEFENTHÄLER (*Ber.* 43, 2321; *C.-B.* 1910, II, 1133). — KSCN liefert mit $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ große, glänzende Kristalle von $\text{Pb}(\text{SCN})_2$, LIEBIG (*Pogg.* 25, (1832) 546), mit basischem Bleiacetat die Verb. $\text{Pb}(\text{OH})(\text{SCN})$. R. D. HALL (*J. Am. Chem. Soc.* 24, 570; *C.-B.* 1902, II, 330).

η) *Mit Chromverbindungen.* — Beim Eintragen von PbCl_2 in sd. CrO_3 -Lsg. fällt ein äquimol. Gemenge von PbCrO_4 und PbCr_2O_7 als Haufwerk braunroter prismatischer Nadelchen. Beiacetat in HNO_3 -Lsg. liefert mit CrO_3 -Lsg. monokline Nadelchen von PbCrO_4 im Gemisch mit wenig PbCr_2O_7 . O. MAYER (*Ber.* 36, 1740; *C.-B.* 1903, II, 98). — $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ in kalt gesättigter Lsg. gibt in konz. Bleilsgg. einen gelben körnigen Nd. von $(\text{NH}_4)_3\text{Pb}(\text{CrO}_4)_2$. M. GRÖGER (*Z. anorg. Chem.* 58, 412; *C.-B.* 1908, II, 760). K_2CrO_4 fällt aus Bleisalzen gelbes PbCrO_4 ; unl. in verd. HNO_3 : rötet sich durch KOH oder NH_3 und wird dann löslich. Grenze der Rk. bei 1 T. Pb (als $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) in 20000 T. W. Mit basischem Bleisalz entsteht ein

gelbroter Nd. HARTING. Tropft man zur Lsg. des PbSO_4 in Ammoniumtartrat K_2CrO_4 , so entsteht zunächst ein ziegelroter Nd., wahrscheinlich von $\text{PbO}, \text{PbCrO}_4$. C. REICHARD (*Chem. Ztg.* 27, 924; *C.-B.* 1903, II, 1107). S. a. unter Pb und Cr. — Die Lsg. von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in fl. NH_3 wird durch $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ gefällt. E. C. FRANKLIN u. C. A. KRAUS (*Am. Chem. J.* 21, 1; *J. B.* 1899, 70).

9) *Mit Arsen- und Antimonverbindungen.* — Alkaliarsenit fällt aus alkalischer Pb-Lsg. $\text{Pb}_3(\text{AsO}_3)_2$, STRENG (*Ann.* 129, (1864) 238); saures Kaliumarsenit aus Bleiacetat $2\text{PbO}, \text{As}_2\text{O}_3$ im Gemenge mit As_2O_3 , aus basischem $3\text{PbO}, \text{As}_2\text{O}_3$. C. REICHARD (*Ber.* 27, 1019; *C.-B.* 1894, I, 1046). Di- oder Trinatriumarsenat schlagen aus basischer oder neutraler $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$ nieder. MITSCHERLICH. Na_2HAsO_4 des Handels gibt mit Bleiacetat einen Nd. von Tribleiarsenat, mit $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ einen Nd. von Dibleiarsenat, gelegentlich mit einer gewissen Menge Tri- oder Monobleiarsenat gemischt. SP. U. PICKERING (*Proc. Chem. Soc.* 23, 35; *C.-B.* 1907, I, 1307). [Weiteres unter Pb und As.] — KSbO_3 fällt aus $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ Bleiantimonat als weißen, käsigen Nd., der durch Erhitzen unter Verlust von W. gelb wird. BERZELIUS. — K_3SbS_3 in verd. Lsg. (1 Mol. in 10 l) liefert einen kastanienbraunen voluminösen amorphen Nd. von $\text{Pb}_3(\text{SbS}_3)_2$; in konz. zunächst dieselbe Verb., bei Ueberschuß von K_3SbS_3 kristallinisches kastanienbraunes KPbSbS_3 , das durch W. leicht in kristallisiertes $\text{Pb}_3(\text{SbS}_3)_2$ übergeführt wird. POUGET (*Compt. rend.* 129, 103; *J. B.* 1899, 507; *C.-B.* 1899, II, 359). Aus überschüssigem Na_3SbS_4 fällt Bleizucker dunkelbraunes $\text{Pb}_3(\text{SbS}_4)_2$. Verfährt man umgekehrt und kocht, so entsteht ein Gemenge von PbS und Sb_2O_3 . RAMMELSBERG (*Pogg.* 52, (1841) 223).

a) *Mit verschiedenen anorganischen Stoffen.* — Ra-Emanation liefert CO und CO_2 (0.102 mg C auf 1 cmm Emanation), W. RAMSAY u. F. L. USHER (*Ber.* 42, (1909) 2930); aus $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. durch NH_3 einen rotbraunen Nd., der die Fe-Rkk. gibt. A. TH. CAMERON u. W. RAMSAY (*Proc. Chem. Soc.* 23, (1907) 217; *J. Chem. Soc.* 91, (1907) 1593). — Stickstoffwasserstoffsäure oder in W. l. Azide fällen, auch in verd. Lsgg., PbN_6 unmittelbar. TH. CURTIUS u. J. RISSOM (*J. prakt. Chem.* [2] 58, 267; *J. B.* 1898, 430). — GeS_2 liefert einen orangeroten Nd., der bald braunrot, dann schwarz wird. CL. WINKLER (*Ber.* 19, 210; *J. B.* 1886, 379). — Alkaliwolframate, ANTHON (*J. prakt. Chem.* 9, (1836) 342), BERZELIUS, und -molybdate, BERZELIUS, C. BÄRWALD (*Dissert., Berlin* 1885; *J. B.* 1885, 525), geben weiße bzw. gelbe Ndd. Alkalimetawolframat fällt aus $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ weiße Flocken von $\text{PbO}, 4\text{WO}_3, 5\text{H}_2\text{O}$, SCHEIBLER (*J. prakt. Chem.* 83, (1861) 318), liefert mit $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ein in swl. seidenglänzenden Nadeln kristallisierendes Doppelsalz. LOTZ (*Ann.* 91, (1854) 74); A. ROSENHEIM u. FR. KOHN (*Z. anorg. Chem.* 69, (1911) 252). — In Alkaliortho-, -pyro- und -metavanadat, ROSCOE (*Ann. Suppl.* 8, (1872) 109), sowie in gesättigter $(\text{NH}_4)\text{VO}_4$ -Lsg., A. SCHEUER (*Z. anorg. Chem.* 16, (1898) 299), gibt $\text{Pb}(\text{C}_2\text{O}_3\text{O}_2)_2$ Ndd. — K_2TeO_8 liefert mit Bleiessig einen voluminösen, etwas l. Nd., der beim Erhitzen unter Verlust von H_2O gelb wird, K_2TeO_4 einen weißen voluminösen schwer zu waschenden, in W. nicht ganz unl. Nd. (basisches Salz), mit Bleizucker einen weißen schweren Nd. (normales Salz), etwas l. in Wasser. BERZELIUS. — Beim Eingießen gemischter $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ - und $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ -Lsgg. in eine Lsg. von $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ in NaNO_2 entsteht ein braungelber schwerer Nd., der wohl ein Gemenge ist. C. PRZYBYLLA (*Z. anorg. Chem.* 15, (1897) 433). — Bei Zusatz einer Bleiacetatlg. zu einer Lsg. von Natriumkobaltnitrit fällt sofort gelbes pulveriges $3\text{PbO}, \text{Co}_2\text{O}_3, 6\text{N}_2\text{O}_3, 12\text{H}_2\text{O}$. A. ROSENHEIM u. G. KOPPEL (*Z. anorg.*

Chem. 17, 1898) 48). — Durch Vermischen verd. Lsgg. von KNO_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ mit NaNO_2 im Ueberschuß entsteht ein schweres braungelbes Pulver von $\text{K}_2\text{PbNi}(\text{NO}_2)_6$. C. PRZIBYLLA (*Z. anorg. Chem.* 15, (1897) 432). — $\text{Cu}(\text{OH})_2$ wirkt auf $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ unter B. der grauen pulvrigen Verb. PbO , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, H_2O . A. MAILLE (*Compt. rend.* 134, 233; *C.-B.* 1902, I, 520). — Wird in eine Lsg. von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ eine von $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ und NaNO_2 gegeben, so entsteht, selbst aus verd. Lsgg., $(\text{NH}_4)_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ als kristallinisches fast schwarzes Salz von blauem metallischem Glanz. PRZIBYLLA (420). — Die photographische Entwicklung wird durch Bleisalze beschleunigt. Die Erscheinung läßt sich vorläufig nicht erklären. LÜPPO-CRAMER (*Phot. Corr.* 1913, 311).

x) *Mit organischen Stoffen.* — Natriumalkoholate liefern durch doppelte Umsetzung mit PbJ_2 oder $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ Bleimethylat, -äthylat, -isobutylat und -amylat als weiße, gegen Hitze und Feuchtigkeit außerordentlich empfindliche Körper. E. CHABLAY (*Compt. rend.* 153, (1911) 953; *C.-B.* 1912, I, 17). — Oxalsäure und Alkalioxalate fällen weißes PbC_2O_4 , l. in $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. H. ROSE. Die Fällung durch Alkalioxalate erfolgt bis zu 100 000 facher Verd., PFAFF; die durch Oxalsäure auch aus Lsgg. mit überschüss. Säure, wenn sie verd. sind. WACKENRODER. — Galläpfeltinktur gibt einen strohgelben Nd. [Ältere Angabe]. Sowohl Gallussäure als auch Tannin färben alkal. Bleislsg. karminrot. Sehr empfindlich. O. SCHEWKET (*Biochem. Z.* 54, (1913) 277). Citarin (das Na-Salz der Anhydromethylencitronensäure) fällt schön kristallisierende Salze. L. VANINO (*Koll. Z.* 20, (1917) 122). — Thioessigsäure schlägt aus neutralen Bleisalzlgg. neben PbS Bleithioacetat nieder. N. TARUGI (*Gazz. chim. ital.* 45, 341; *J. B.* 1895, 1250). Kaliumdithiomalonat gibt mit $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ einen gelben, sich leicht schwärzenden Niederschlag. H. O. JONES u. CH. ST. ROBINSON (*J. Chem. Soc.* 101, 935; *C.-B.* 1912, II, 493). Cholate geben Ndd., l. in Na_2CO_3 . E. HARNACK (*D. Med. Wchschr.* 1897, 8; *Ap. Ztg.* 12, (1897) 36). Sulfosalicylsäure- und neutrale Natriumsulfosalicylat-Lsgg. liefern mit $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ keinen Nd., auf Zusatz von NH_3 einen teilweisen, mit basischem Acetat einen reichlichen. E. BARRAL (*Bull. soc. chim.* [4] 11, (1912) 447). — Urotropin gibt einen mikrokristallinischen Nd. Zum mikrochem. Nachweis geeignet. R. VIVARIO u. M. WAGENAAR (*Chem. Weekbl.* 54, (1917) 157). — Bleitetraphenyl in Chloroformlsg. liefert mit J in Chloroformlsg. ein kräftig gelbes Pulver oder goldgelbe Blättchen von Bleidiphenyljodid, $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{J}_2$. Aus einer Lsg. von Bleidiphenylnitrat fällt NH_3 weißes pulvriges $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{OH})\text{NO}_3$, KBr weißes pulvriges $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br}_2$, Na_2HPO_4 weißes pulvriges $\text{Pb}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{PO}_4)_2$, Na_2CO_3 weißes pulvriges $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{OH})\text{CO}_3$, KCN weißes pulvriges $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{OH})\text{CN}$, $(\text{NH}_4)\text{SCN}$ weißes pulvriges $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{SCN})_2$, K_2CrO_4 gelbes $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CrO}_4$, unl. in W. und in A. Aus Bleidiphenylacetat in wss. Essigsäure enthaltender Lsg. fällt H_2S -W. $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}$, das nach dem Umkristallisieren aus A. und Bzl. hellgelbe prismatische Kriställchen bildet. A. POLIS (*Ber.* 20, (1887) 716). — Aus der eiskalten Lsg. des Dinatriumdiformaldehydazins fällt Bleiacetat amorphes Bleidiformaldehydazin. C. D. HARRIES u. E. KLANT (*Ber.* 28, (1895) 2078). — Beim Einleiten von Methylmerkaptan in eine Lsg. von Bleiacetat entsteht ein gelber Nd. von Bleimethylmerkaptid, $\text{Pb}(\text{SCH}_3)_2$. J. OBERMEYER (*Ber.* 20, (1887) 2918). — Von hydroxyhaltigen Farbstoffen fällen Alizarin, β -Nitroalizarin, Anthragallol. B. GUGGIARI (*Ber.* 45, 2442; *C.-B.* 1912, II, 1754). — Auf Lein- und Olivenöl wirken Pb -Verbb. als Trockner. W. Mc D. MACKAY u. H. INGLE (*J. Soc. Chem. Ind.* 35, (1916) 454; 36, (1917) 317); INGLE (*J. Soc. Chem. Ind.* 36, (1917) 319). Leinöl wird bei Luftzutritt durch Bleiweiß stärker umgewandelt als durch Zinkweiß. C. BOETTINGER (*Chem. Ztg.* 22, (1898) 558). — Pb -Salze invertieren, wie fast alle Salze von Schwermetallen, infolge hydrolytischer Spaltung, Rohrzucker. Für $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ beträgt die Inversionskonstante 0.00244, die Hydrolyse des Salzes 0.096%. J. H. LONG (*J. Am. Chem. Soc.* 18, (1896) 120). — B. der Ndd. von PbSO_4 , PbCl_2 , PbJ_2 in Gallerten: J. HAUSMANN (*Z. anorg. Chem.* 40, (1904) 110). —

Das Eiweiß fällen Bleisalze schon bei den kleinsten Konz. Die Ausflockung geht bei zunehmendem Gehalt an Fällungsmittel durch einen Höchstwert und kann bei fortschreitender Salzkonz. auf Null sinken. Die Ndd. sind l. in überschüssigem Albumin. Beim Dialysieren der Eiweißmetallnnd. erreicht die Beseitigung der Metallbestandteile praktisch bald eine Grenze. W. PAULI (*Beitr. chem. Physiol. Pathol.* 6, 233; *C.-B.* 1905, I, 983). — Ahorn-Prodd. geben mit basischem Bleiacetat einen dicken Nd., der nicht nur zur Klärung der Lsg. für die Polarisation, sondern auch ein Mittel zum Nachweis der Beimengung von raffiniertem Rohrzucker bildet (Bleizahl). A. L. WINTER u. J. L. KREIDER (*J. Am. Chem. Soc.* 28, 1204; *C.-B.* 1906, II, 1287).

IV. Physiologisches Verhalten. A. Giftigkeit (Saturnismus). — Bleisalze bewirken (gleich anderen Metallsalzen) (PbCl_2 mehr als $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) Agglutination und Hämolyse der roten Blutkörperchen. Diese Wrkg. steht weder zur Wertigkeit, noch zur chemischen Verwandtschaft und zur Konz. in irgendwelcher Beziehung. J. DUNIN-BORKOWSKI u. Z. SZYMANOWSKI (*Anz. Akad. Krakau* 1909, 746; *C.-B.* 1909, II, 1757). Analyse des Blutes eines Saturnisten: G. MELLÈRE (*J. Pharm. Chim.* [7] 7, 26; *C.-B.* 1913, I, 835).

a) *Akute Vergiftung.* α) *Auftreten; Zustandekommen.* — Die akute Bleivergiftung ist nach ZIMMERMANN selten (in den Berliner Kliniken 1 Fall gegen 200 chronische); kann gelegentlich durch Plumbo- und Plumbiverbb. veranlaßt werden. Bleiglätte, die seit geraumer Zeit als Abortinum gebraucht wird, führt sowohl zu akuter als auch chronischer Vergiftung. Trinken von Bleiessig (Liquor Plumbi subacetici, Plumbum aceticum basicum solutum) und Einnehmen zu großer Dosen von Bleizucker (Plumbum aceticum) haben mehrmals schwere akute Vergiftungen hervorgerufen. PILSKY (schriftliche Mitteilung) beobachtete sogar eine letal verlaufende Vergiftung infolge wiederholter Spülung der Vagina mit Bleiessigwasser. R. KOBERT (*Lehrb. der Intoxikationen, Stuttgart* 1906, II, 353). — Bei täglichem Gebrauch von 60 bis 70 mg Pb und darüber machen sich die Krankheitserscheinungen in 3 bis 4 Wochen bemerkbar. Tägliche Dosen unter 0,35 mg sind sicherlich dauernd ungefährlich. Nach Tierverss. werden mindestens 5 bis 10 mg wenigstens 3 Wochen hindurch ohne jede Schädigung vertragen. Wahrscheinlich liegt die Vergiftungsgrenze für den Menschen um mehr als das 10fache höher als 0,35 mg, wenn eine solche Aufnahme die Dauer von 3 bis 4 Wochen nicht wesentlich überschreitet. A. GÄRTNER (*Viertelj. ger. Med.* 40, 105; *C.-B.* 1910, II, 901). Die letale Dosis für den gesunden ungeschwächten Erwachsenen ist größer als 50 g für Bleizucker, als 20 g für Bleiessig, als 25 g für Bleiweiß. Für Schweine und Hunde beträgt die letale Dosis des Bleizuckers 10 bis 25 g, für Pferde 500 bis 750 g. FRÖHNER bei KOBERT. — Vergiftung durch Geschosse: H. CURSCHMANN (*Therap. Monatsh.* 34, 108; *C.-B.* 1920, I, 589).

β) *Charakter der Giftwirkung.* — Bleisaum des Zahnfleisches oder grauschwarze Verfärbung ausgedehnter Teile des Mundes. Meist nur unbedeutende Veränderungen der Speiseröhre. Lederartige Beschaffenheit der Schleimhaut des Magens oder geringe Gastritis corrosiva mit Geschwürbildung. Dunkel-, ja Schwarzfärbung des Darminhaltes, wofern noch Pb anwesend ist. SCHMIDT bei KOBERT. Die Einw. von $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ auf den Darmtonus ist bei starker Lsg. hypotonisch, in schwacher hypertonisch. Ein Parallelismus zwischen der Wrkg. auf den Tonus und auf die rhythmischen Bewegungen des Darms besteht nicht. Auswaschen des Darms stellt die normale Funktion wieder her. SICCARDI (*Il Lavoro* 6, 97; *Chem. Ztg.* 37, (1913), II, 611). Bei Leichenfäulnis können Magen- und Darmschleimhaut durchweg schwärzlich aussehen infolge des B. von PbS. Bei per os vergifteten Haustieren kann der Befund recht ncharakteristisch sein. Am häufigsten werden noch gef. Schwellung der Schleimhaut im vierten Magen und im Dickdarm, Hyperämie der Leber, stärkere Füllung der Blutgefäße, der Hirnhäute und des Gehirns, SCHMIDT bei KOBERT; auch Ansammlung seröser Fl. unter den Gehirn- und Rückenmarkshäuten bei Tieren. Bei den mit Alaninblei akut vergifteten Kaninchen und Meerschweinchen finden sich Herde entzündlicher Infiltrate in der Leber, den Nieren und Lungen, sowie trübe Schwellung und Vaknolisierung in den Epithelien der Leber, der Nieren, des Magens, Darmes, Pankreas und der Nebennieren.

KOBERT. Nach Eindringen von $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ in den Magen findet sich sehr wenig Pb in der Leber. Die Resorption von Pb wird durch die Ggw. von Galle im Darm beschränkt. Der Puls wird beschleunigt. E. HARNACK (*D. Med. Wchschr.* 1897, 8; *Ap. Ztg.* 12, 36; *C.-B.* 1897, I, 394).

γ) *Therapie.* — Sofortiges Entleeren des Magens und mehrtägiges Darreichen dünner Schwefelsäurelimonade. Oder Auswaschen des Magens mit 1%iger Lsg. von Na_2SO_4 oder MgSO_4 . Oder Geben von Kaffee oder Tee, durch deren Gerbsäuren die Bleisalze recht vollständig gefällt werden. Na_2S , das innerlich in Dosen von 0.5 g von PEYRON empfohlen wird, nimmt sich sehr schlecht ein und belästigt den Magen erheblich. KOBERT. Zur äußeren Anwendung dient die mit Alkalisulfiden versetzte Seife, die zu deren Schutz Vaseline enthält und mit einem luftundurchlässigen Ueberzug (Paraffin, Wasserglas) versehen ist. CHEM. WERKE (vorm. Dr. C. ZERBE) (*D. R.-P.* 189873, 14. 7. 1904). Diese Akremminseife bildet ungiftiges PbS auf der Haut. E. TISCHLER (*Oesterr. Chem. Ztg.* [2] 9, 19; *C.-B.* 1906, I, 579). Die Seife ist nicht zu empfehlen. F. BLUM (*Wien. med. Wchschr.* 1904, 538); TH. UMBACH sowie O. MERKENS (*Chem. Ztg.* 28, (1904) 595, 655). Die Sulfidseifen der *Hygienischen Gesellschaft* in Dresden enthalten mit Zucker geschm. S, der sich beim Gebrauch unter Entw. von H_2S fein verteilt abscheidet und rotes PbS bildet, das leichter als PbS von der Epidermis zu entfernen sein soll. J. F. SACHER (*Seifensieder-Z.* 39, 894; *C.-B.* 1912, II, 2128).

b) *Chronische Vergiftung.* α) *Auftreten.* — Chronischer Saturnismus befällt die Arbeiter der Bleihütten und der Pb verarbeitenden Industrien, die Maler, Drucker, Schriftsetzer usw., sowie jeden, der bleihaltiges W., bleihaltige Pflanzen, Milch und Fleisch, bleihaltige Tiere genießt oder bleihaltige Gegenstände (Koch- und Trinkgeschirr, Kinderspielzeug, Bleipapier zum Einpacken von Schnupftabak oder Tee, Bleifarben, Zinküberzug der Telegraphendrähte, Bleiüberzug der Nähseide usw.) benutzt. KOBERT.

β) *Quellen.* — Der chronische Saturnismus kann die verschiedensten Ursachen haben:

Bleihaltige Flüsse sind z. B. die Innerste im Hildesheimischen, die auf 50 bis 60 km Pb mit sich führt, sowie der Bleibach in der Rheinprovinz. Solche Gewässer überziehen namentlich nach Ueberschwemmungen die umliegende Niederung mit einer Schicht bleihaltigen Schlammes und Sandes und vergiften dadurch den Erdboden. KOBERT. Vergiftungen durch Trinkwasser: HELWES (*Viertelj. ger. Med.* 31, 408; *C.-B.* 1906, II, 539); O. FERRIER (*J. Pharm. Chim.* [6] 13, 407; *J. B.* 1901, 216). [Vgl. a. die Angaben beim chem. Verhalten des Pb gegen W., S. 99 ff.] Das CaCO_3 bildet eine Schutzschicht auf den Bleiröhren, die durch Entfernen eines Ueberschusses an CO_2 aus dem W. bewahrt werden kann. M. NEISSER (*Gesundheitsing.* 36, (1913) 920; *C.-B.* 1914, I, 281). Massenvergiftungen durch bleihaltiges Leitungswasser. A. KUTSCHERA (*Wien. klin. Wchschr.* 29, 135; *C.-B.* 1916, I, 517). Gesundheitsschädigungen durch Milch, die in Flaschen aus Bleiglas (14% Pb) sterilisiert ist. GUERBET (*J. Pharm. Chim.* [7] 18, (1918) 291; *C.-B.* 1919, I, 972). Trauben und Wein: Gefährlichkeit nach Behandlung der Weinstöcke mit Bleiarsenat. L. MORREAU u. E. VINET (*Compt. rend.* 151, (1910) 1068, 1147; 152, (1911) 1057; *C.-B.* 1911, I, 420, 507, 1877); A. GAUTIER (*Compt. rend.* 152, (1911) 1060). Pb- und As-Gehalt der Trauben, Kerne, Weine und besonders der Hefen: F. MUTTELET u. F. TOUPLAIN (*Ann. Fals.* 5, 9; *C.-B.* 1912, I, 938); P. CARLES u. L. BARTHE (*Bull. soc. chim.* [4] 11, 413; *C.-B.* 1912, I, 2054). Brotmehl nahm dadurch Pb auf, daß die Löcher des Mühlsteines mit Pb ausgegossen worden waren, NIEMANN (*Arch. Hyg.* 69, 223; *C.-B.* 1909, II, 53); daß Vertiefungen in den Mühlsteinen mit fast reinem Bleizucker gefüllt waren. PRITZKOW (*Z. Hyg.* 17, 164; *C.-B.* 1894, II, 337). Massenvergiftungen durch Mehl: KUTSCHERA. Tee, der in bleihaltiger Zinnfolie verpackt ist, kann wenn er trocken ist, nicht zur Vergiftung führen. BORDAS (*Ann. Fals.* 6, 566; *C.-B.* 1913, II, 2056). Marzipankarotten, mit denen Blätter gegessen wurden, die mit Berliner Blau und Bleichromat gefärbt waren, führten zu Bleivergiftungen. Das Papier der Blätter enthielt 6.96% Asche, wovon 45.66% Pb. Jede Karotte enthielt 0.25 mg Pb in Form von Chromat, das schon durch 0.1 n. HCl gel. wird. R. KRZYŻAN (*Z. öffentl. Chem.* 17, 31; *C.-B.* 1911, I, 912). — Gefährlichkeit von Pb-Verbb. in Industrie

und Haushalt: J. GRÜNWALD (*Oesterr. Chem.-Ztg.* [2] 12, 33; C.-B. 1909, I, 931). Gewerbliche Vergiftungen in England 1914 bis 1917. T. M. LEGGE (*Chem. Trade J.* 65, (1919) 385). Bleivergiftungsgefahr in Betrieben und Vorkehrungen dagegen: L. SPIEGEL (*Naturwiss.* 1, (1913) 347); RAMBOUSEK (*Chem. Ztg.* 36, (1912) 882); ARBEITSSTAT. AMT IM HANDELSMINIST. (*Bleivergiftungen in hüttenm. u. gewerbl. Betrieben*, Wien 1903). Im Zinkhüttenbetrieb: K. HALBEY (*Viertelj. ger. Med.* [3] 50, (1915) 256). Der Aufnahme von Pb durch die beschmutzte Hand, Lebensmittel usw. kommt weniger Bedeutung zu als der Einatmung. Die Gefahrengröße durch diese hängt ab von der Menge, der Verteilung und der Löslichkeit der Bleiverbb. L. TELEKY, H. GERBIS u. P. SCHMIDT (*Die Frühdiagnose der Bleivergiftung, Schriften aus d. Gesamtgeb. der Gewerbehyg.* [2], Heft 5, 1919; *Chem. Ztg.* 45, (1921), II, 57). In Hütten kann Pb als durch ungünstige Umstände verdichteter Staub oder als PbO in den Menschen eindringen. Es kann durch verhältnismäßig niedrig verdampfende Begleiter der Bleierze mitgerissen werden. Aus Schmelzkesseln gelangt bei 500° bis 520° kein Bleidampf in die Luft. L. LEWIN (*Z. Hyg.* 73, 154; C.-B. 1913, I, 1712). Die Luft über den Bleischmelzkesseln der Schriftgießereien erfährt gegenüber der Raumluft bei normalem Arbeiten weder durch Verdampfen noch durch Verstäuben eine gesundheitsschädliche Erhöhung des Bleigehalts. R. HEISE (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 51, (1918) 15). Bei Tulaarbeitern kann Vergiftung durch swl. Pb-Verbb. erzeugt werden. HOLTZMANN u. E. v. SKRAMLIK (*D. Med. Wchschr.* 40, (1914) 1066; C.-B. 1915, I, 1177). Gefahr der Vergiftung durch As beim Bleilöten: G. LUNGE (*Chem. Ztg.* 28, (1904) 1169; C.-B. 1905, I, 278). Vergiftungen durch Anstriche und Tapetenfarben. E. O. RASSER (*Chem.-techn. Wchschr.* 3, (1919) 335). — Die Hauptgefahr beim Arbeiten mit Bleifarben entsteht durch Verstäuben, Verspritzen usw., nicht durch Verdunsten. H. E. ARMSTRONG u. C. A. KLEIN (*J. Soc. Chem. Ind.* 32, 320; C.-B. 1913, I, 269). Mehr als 2 Tage alte Bleifarbe scheint keine bleihaltigen Dämpfe mehr auszusenden. HERMAN (*J. Pharm. Chim.* [7] 19, 453; C.-B. 1919, IV, 725). Die Vergiftungen, die in frisch mit Bleiweiß gestrichenen Räumen beobachtet wurden, sind nicht auf Blei zurückzuführen, sondern auf die ungesättigten Aldehyde, die aus dem Leinöl unter Einw. der Farbe entstehen. E. C. C. BALLY (*J. Soc. Chem. Ind.* 31, 515; C.-B. 1912, II, 1047). Bleichromat zum Färben von Geweben sollte nicht verwendet werden. K. B. LEHMANN (*Arch. Hyg.* 16, 315; 19, 115; C.-B. 1893, I, 1036; 1894, I, 87); SCHUCHARDT u. WEHLING (*Festur. Corresp.-Bl. ärztl. Ver. Thüringen, Mai 1893*). — Vergiftung durch Schnupftabak. K. VERLAAN (*Nederl. Tijdschr. Pharm.* 6, (1894) 367; C.-B. 1895, I, 295). — Gefahren, welche die Verzinnung von Küchengeräten mit stark bleihaltigem Zinn für die menschliche Gesundheit birgt: P. CARLES (*Rev. intern. falsif.* 20, 162; C.-B. 1908, I, 2195). Frisch verzinnte Kochgeschirre, die durch ihre bleigraue Farbe aufgefallen waren, zeigten in der abgeschabten Verzinnung 18.6 bis 21.8% Pb. Durch 1/2 stündiges Kochen mit 200 ccm 4%iger Essigsäure gingen bis 2.7 mg in Lsg. R. KRŽIŽAN (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* 10, 247; C.-B. 1905, II, 1112). Verzinnungen und Lötungen kupferner „Wasserschiffe“ mit 28 bis 48% Pb sind gesundheitlich bedenklich. F. M. LITERSCHIED (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* 23, 440; C.-B. 1912, I, 2052). — Topfglasuren: Schlecht glasierte Gefäße geben auch bei gewöhnlicher küchenmäßiger Behandlung Pb in zum Teil beträchtlichen Mengen an die Speisen ab. Das Verhalten der Glasur gegen saure Speisen und Getränke ist dem gegen 4%ige Essigsäure ganz ähnlich. An diese dürfen nach den in Oesterreich geltenden Best. EB-, Trink- und Kochgeschirre bei 1/2 stündigem Kochen kein Pb abgeben. FR. SCHMIDINGER (*Z. österr. Ap.-Ver.* 43, 677; C.-B. 1905, II, 565). St. Petersburgs Tongeschirre geben an 4%ige Essigsäure bis 28.8 mg Pb auf 1 l ab, MARASUEW; andere russische (108 Proben) beim ersten Kochen 0 bis 4.055 g. In k. NaCl-Lsg. lösen sich nur Spuren. Grüne Glasuren gaben mehr Pb ab als rote. J. M. BRÜCKMANN (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* 9, 1; C.-B. 1905, I, 699). Durch das Auskochen eines neuen Topfes mit 3%ig. Essigsäure läßt sich Bleifreiheit nicht sicher nachweisen. Zum mindesten muß man die innere Glasur mit einem spitzen Instrument verschiedentlich ritzen sowie mehrmals den Topf mit der Versuchsfl. auskochen und jedesmal wieder erkalten lassen. A. BRUNO (*Ann. Fals.* 3, 71; C.-B. 1910, I, 1938). Citronen- und Milchsäure in

0.5%ig. Lsg. greifen bei gewöhnlicher Temp. stärker an als 4%ige Essigsäure. N. P. MARASUEW (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* 15, (1908) 338). Läßt die Glasur wenige mg Pb in saure Lsg. gehen, so kann die Verwendung des Geschirrs nur bei häufigen Wiederholungen zu chronischer Vergiftung führen, da akute Schädigungen der menschlichen Gesundheit erst durch Aufnahme von 20 und mehr g l. Pb-Verbb. zustande kommen. Wenn auch 2 mg Pb in 1 l eine größere Menge darstellt als dauernd ohne jeden Schaden genossen werden kann, so sind doch glasierte Tongeschirre, die beim ersten Kochen mit 4%ig. Essigsäure jene Menge abgeben, unbedenklich. Denn die 4%ige Essigsäure löst mehr Pb als die gebräuchlichen sauren Speisen, die Geschirre werden nur in größeren Zwischenräumen, verwendet und die gel. Menge nimmt mit jedem Kochen ab. DEPUTATIONSBERICHT VON FLÜGGE u. HEFFTER (*Viertelj. ger. Med.* [3] 44, 301; *C.-B.* 1912, II, 1783). Auch die Glasur von schon lange gebrauchtem irdenen Geschirr kann noch Pb an die verschiedensten Nahrungsmittel abgeben. G. GIUSTI (*Staz. sperim. agrar.* 37, 476; *C.-B.* 1904, II, 852; *Boll. Chim. Farm.* 44, (1905) 157). Die Geschirre dürfen nicht zu schwach gebrannt sein. K. BECK, LÖWE u. STEGMÜLLER (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 33, 203; *C.-B.* 1910, I, 580). Beim Brennen ist Reduktion zu vermeiden. Zähigkeit und Dicke der Glasur spielen ebenfalls eine Rolle. W. PUKALL (*Sprechsaal* 44, 391, 407, 425; *C.-B.* 1911, II, 997). Die Glasur ist umso leichter l. in 4%ig. Essigsäure, je schneller sie abgekühlt ist. H. EISENLOHR (*Sprechsaal* 43, (1910) 389); V. TAFNER (*Sprechsaal* 43, (1910) 654). Aus der Löslichkeit der gepulverten Glasur läßt sich nicht auf die Giftigkeit der aufgebraunten schließen. Ggw. von Al_2O_3 beeinträchtigt, mehr mit steigender Menge, die Löslichkeit des Pb; über 0.1 Mol. Al_2O_3 nicht, wenn der SiO_2 -Gehalt sich dem 2 $\frac{1}{2}$ -fach sauren Silikat nähert. EISENLOHR. Der Einfluß des Al_2O_3 und der Abkühlungsgeschwindigkeit ist zu bestreiten. H. PISTORIUS (*Sprechsaal* 43, (1910) 576). Preiselbeeren, die in Geschirren mit Bleiglasur aufbewahrt worden waren, enthielten in einem Vol. von 6 l 2.48 g Pb. Der Topf gab noch 0.4245 g Pb an 4%ige Essigsäure ab. E. v. RAUMER u. H. SPAETH (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* 5, 414; *C.-B.* 1902, I, 1413). Für gefrittete Bleiglasuren verlangt das Gesetz in England, daß durch 25%ige HCl bei 15° nicht mehr als 5% der Pb gel. werden dürfen. Die Wrkg. von HCl, Essigsäure, Milchsäure und einem Gemisch aller Säuren ist bei derselben Temp. fast die gleiche und verhält sich bei 37.7° bis 40° gegenüber 15° wie 5:3. Pepsin verzögert etwas die lösenden Wrkg. der Säure, verhältnismäßig geringe Mengen von Kohlehydraten, Fetten und Proteinen um etwa 22%, umso mehr, je voller der Magen ist. Das Lösen des Pb hört auf, sobald die Glasurfritte in den Darm gelangt ist. Im Magen l. gewordenes Pb kann als $PbCl_2$ durch die Magenwandung hindurch in den Körper eintreten. In alkal. Lsg. und bei Ggw. von Nährstoffen und Enzym findet keine Diffusion des $PbCl_2$ durch eine Dialysatormembran statt, voraussichtlich also auch keine Diffusion des Pb im Darm, sodaß die toxische Wrkg. der Bleiglasur nur auf die im Magen sich abspielenden Vorgänge zurückzuführen sein dürfte. Die Prüfung mit verd. HCl ist zur Beurteilung der Löslichkeit der Glasur im menschlichen Magen wohl geeignet. Sie gibt auch ein richtiges Bild über die abs. Giftwrkg. einer solchen gefrittetten Glasur. W. THOMASON (*Trans. Engl. Ceram. Soc.* 9, 148; *Sprechsaal* 1911, 159; *C.-B.* 1911, I, 1311; *Chem.-Ztg.* 36, (1912) II, 75). Die Widerstandsfähigkeit gegen 4%ig. Essigsäure hängt von dem Verhältnis der basischen zu den sauren Oxyden ab, T. E. THORPE u. C. SIMMONDS (*Proc. Chem. Soc.* 17, 113; *J. Chem. Soc.* 79, 791; *C.-B.* 1901, I, 1391); steigt von 1 Mol. PbO :1.5 SiO_2 bis :2.5 und nimmt dann stetig ab (bis 4 SiO_2). [S. a. unter Pb und Si.] P. BARTEL (*Keram. Rdsch.* 26, (1918) 247). — Stark bleihaltige Kapselverschlüsse für Gefäße mit Wein, Milch, Konserven usw., die verzinnt sind, bergen kaum eine Gefahr in sich [vgl. S. 93], außer wenn der Gefäßinhalt stark sauer ist. Zu vermeiden ist ihr Anstrich mit Bleifarben. TH. SUDENDORF (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* 24, 386; *C.-B.* 1912, II, 1572). Beim Spülen von Bierkrügen ist die Uebertragung gesundheitsschädlicher Mengen Pb auf den menschlichen Organismus aus Deckeln mit 8.6% Pb und Beschlägen mit 34.6% Pb nicht zu befürchten. A. HEFFTER u. F. SACHS (*Viertelj. ger. Med.* 42, 326; *C.-B.* 1911, II, 1543). [Ueber Einw. von Senf auf Deckel s. S. 93.] — Spielwaren: In der Literatur ist kein Fall verzeichnet, daß durch 33% Pb enthaltende Puppenspielservice oder auch durch Schreihähne oder Trillerpfeifen ein Kind erkrankt sei. Der Speichel

löst, selbst im Gemisch mit säuerlichen Nahrungsmitteln, Pb nicht. Das Metall, das beim Spielen abgeissen oder abgerieben in den Magen kommt, kann in 1 Stunde höchstens 1 bis 2 mg betragen, wovon wahrscheinlich nur 0.02 bis 0.03 mg gel. werden. Da das Abbeissen nicht regelmäßig lange Zeit hindurch geschieht, so ist eine Vergiftung auf diesem Wege ausgeschlossen. Auch durch die Aufnahme von der Haut kann Vergiftung nicht herbeigeführt werden. A. GÄRTNER (*Viertelj. ger. Med.* 40, 105; *C.-B.* 1910, II, 901). Durch das Halten bleierner Trillerpfeifen im Munde wird selbst bei Ggw. stark saurer Speisen und Getränke kein Pb gel., doch werden durch das Herumkaueu mit den Zähnen auf der Pfeife Metallteilchen in fein verteiltem Zustande losgetrennt, deren Menge in 2 Stunden etwa 2 bis 3 mg beträgt. Durch Behandlung von fein verteiltem Pb bei Bluttemp. mit 500 ccm saurem Magensaft, dessen Säuregehalt den in der Natur beobachteten Verhältnissen einigermaßen entspricht, geht schon in 4 Stdn. Pb in lösliche Form über. Wie sich die Lösungsverhältnisse im menschlichen Magen gestalten werden, bleibt zweifelhaft. A. BEYTHLEN (*Z. Unters. Nahr.-Genussm.* 3, 221; *C.-B.* 1900, I, 1169). Die aus Kinderspielwaren aufgenommenen Mengen Pb (von Speichel 0.9 bis 2.8 mg, von den Speisen 0.4 bis 1.6 mg) sind verhältnismäßig gering im Hinblick auf die im praktischen Leben außerordentlich lange Dauer der Einw. Die Gefahr, daß bei bestimmungsgemäßem Gebrauch solcher Spielwaren Gesundheitsschädigungen eintreten können, ist somit nicht groß. O. MEZGER u. W. FUCHS (*Z. angew. Chem.* 21, 1556; *C.-B.* 1908, II, 623). Durch 0.1 n HCl werden aus Bleiweiß bei Ggw. einer Deckschicht, wie in den Abziehbildern, nur sehr geringe Mengen Pb gel. Die Mengen, die infolge Verschluckens von Bildteilchen durch Kinder von dem Magensaft gel. werden, sind etwa mit denjenigen zu vergleichen, die unter Umständen in 1 l normalem Trinkwasser beim Durchfließen durch Bleiröhren enthalten sein können. Eine Gefährdung der Gesundheit durch bleiweißfreie, aber PbSO₄ oder PbCrO₄ enthaltende Abziehbilder dürfte nicht zu befürchten sein. K. BECK u. PH. STEGMÜLLER (*Arch. Kais. Ges.-Amt* 34, 446; *C.-B.* 1910, II, 1280). Von 57 Proben enthielten 44 auf 100 qcm Papierfläche 2 bis 137 mg Blei. H. LÜHRIG (*Pharm. C.-II.* 46, (1905) 845). — Bei einer Frau, die sich 10 Jahre lang mit der Blumenmacherei beschäftigte, wurde Bleiparalyse beobachtet. Ein Blatt des Papiers für die Blumen von 0.380 qcm Oberfläche enthielt 0.506 g PbCrO₄ bzw. 0.324 g Pb. Auf dieselbe Fläche ber., enthielten Papiere des Handels verschiedener Farbe 0.147 bis 0.888 g Pb als PbCrO₄. Speichel löst merkliche Mengen des PbCrO₄ auf. J. B. CHARCOT u. P. YVON (*J. Pharm. Chim.* [6] 5, 375; *C.-B.* 1897, I, 1216). — **Zahnpasten** in Bleituben können Pb-Verbb. aufnehmen, die dann in den Mund und den übrigen Körper gelangen. (*Veröff. Ges.-Amt* 43, (1919) 57). — **Puder** als Ursache der chronischen Vergiftung; Symptome und Heilung. G. QUARNGALI u. P. ALBERTONI (*Ann. Chimica* 19, (1894) 257). — Die Gelbfärbung von 4 Bleistiften enthielt 0.2075 bis 0.2587 g PbCrO₄ bzw. 0.1330 bis 0.1658 g Pb. Durch das Kauen an solchen Bleistiften kann eine chronische Bleivergiftung eintreten. FR. WIEDEMANN (*Chem. Ztg.* 27, 299; *C.-B.* 1903, I, 1037). — **Bleiweißhaltige Lohe**, die als Streu verwendet wird, hat zu tödlichen Bleivergiftungen (hervorstechende Lungenerscheinungen) bei Pferden geführt. HABERSANG (*Berl. tierärztl. Wchschr.* 1918, 383; *C.-B.* 1919, III, 66).

γ) **Giftwirkung und -verteilung.** — Das Pb greift bei chronischer Vergiftung gleichzeitig und unabhängig voneinander das Blut, die glatte und quer gestreifte Muskulatur, die Epithelien der drüsigen Organe und die lebenswichtigen Elemente des Zentralnervensystems an. Schwere Schädigung der roten Blutkörperchen ist eine der ersten und häufigsten Wrkkg. KOBERT (360). Von den Froschmuskeln wird das Pb des Pb(C₂H₃O₂)₂ sehr schnell nach der Injektion durch Adsorption festgehalten, tritt aber mit der Muskelsubstanz bei mittlerer Temp. nicht in Verb. Die Einw. auf die Muskelsubstanz wird durch Temperaturerhöhung hervorgerufen und kann durch Veränderung der Temp. mannigfach abgeändert werden. J. TH. CASH (*Arch. exp. Path.* 1908, *Suppl.*, *Schmiedeberg-Festschr.*, 93; *C.-B.* 1908, II, 1944). — Quantitativ wird die Wrkkg. bedingt durch die Dichte des Blei-(Eiweiß-)Stroms, der durch den Organismus kreist, viel weniger durch die Dauer der Einw. Nachweisbare Retention des Pb findet nicht statt. E. ERLÉNMEYER (*Z. exp. Path.* 14, 310; *C.-B.* 1913, II, 1692). Auf den Umlauf des Pb durch den Organismus haben die Proteinstoffe und NaCl Einfluß. ZANARDI (*Boll. Chim. Farm.* 35, (1896) 289). Doch ist auch unter diesem Einfluß die Löslichkeit des Bleis im Blut gering. Sie wird durch CO₂ und Bikarbonate für sich verringert. L. SANTI (*Boll. Chim. Farm.* 43, (1904) 748; *C.-B.* 1905, I, 109). Kolloides Pb ist in verhältnismäßig großen Gaben (bis 0.5 g auf 1 kg) für Hunde und Kaninchen unschädlich; geht in das Gel über. R. MENEGUZZI (*Arch. Farmacol.* 20, (1915)

67; C.-B. 1916, I, 25). Hämolytische Wrkg. von Pb (wie anderer Metalle) und seinen Oxyden in Pulverform: A. FEDELI (*Arch. Pharmacol. experim.* 22, 184; C.-B. 1916, II, 1038). Tiere vertragen 5 bis 10 mg Pb täglich mindestens 3 Wochen ohne Schädigung. Für den Menschen ist bei gleicher Dauer die tägliche Dosis wahrscheinlich die mehr als zehnfache. Bei mehrmonatiger bis zweijähriger Aufnahme treten Zeichen von Bleivergiftung anscheinend erst bei ständigen Tagesmengen von 4 bis 7 mg auf. A. GÄRTNER (*Viertelj. ger. Med.* 40, 105; C.-B. 1910, II, 901). Eine scharfe Grenze läßt sich für die Schädlichkeit nicht festlegen. W. mit weniger als 0.3 mg Pb in 1 l ist aber wohl unschädlich. H. KLUT (*J. Gasbel.* 54, 409; C.-B. 1911, II, 43). Bei Verabreichung kleiner Gaben von $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ an Kühe und Ziegen wird die Milch am 2. oder 3. Tage bleihaltig (0.0009 bis 0.002%). Eine Ziege, die täglich 1 g Plumbum aceticum erhielt, starb nach 14 Tagen. Eine Kuh vertrug 10 bis 15 g täglich längere Zeit. BAUM u. SEELIGER (*Arch. Tierheilk.* 21, 297; C.-B. 1895, II, 683; *Milchztg.* 25, 87; J. B. 1897, 918). Für die Giftwrkg. ist nicht die Löslichkeit der Bleiverbb. in W., sondern ihre Resorptionsfähigkeit durch die Verdauungssäfte maßgebend. Die meisten Salze gehen mit den sauren Eiweißderivaten des Magens l. Verb. ein. Daher unterscheidet sich die Giftigkeit des l. Bleiacetats von derjenigen des unl. Bleiweißes oder der Bleiglätte nur sehr wenig. PbS bleibt allein ungel. und ist deshalb nicht giftig. Salze, die sich jenseits des Darmtrakts befinden, werden in basisches Bleicarbonat umgewandelt und im Verlaufe des ganzen Verdauungsschlauches ausgeschieden. Eine Ausscheidung des Pb durch die Nieren findet nicht statt. Im Magen und in den oberen Darmabteilungen abgesetztes Pb kann durch die Verdauungssäfte resorbierbar gemacht und so, ohne daß von neuem Gift aufgenommen wird, zu Rezidiven führen. F. BLUM (*Wien. med. Wchschr.* 1904, 538; C.-B. 1904, II, 143). Die Aufnahme von Pb aus PbCO_3 , PbCrO_4 und PbO , PbCrO_4 in gesundheitlich bedenklichen Mengen durch die Wrkg. von Pankreas- und Darmsaft ist nicht zu befürchten. FR. AUERBACH u. H. PICK (*Arch. Kais. Ges.-Amt* 45, 191; C.-B. 1913, II, 2101). Die Löslichkeit von Bleiweiß im Magen steigt mit der Abnahme der Nahrung, ist proportional der Säuremenge und umgekehrt proportional dem Proteingehalt der Nahrung. THOMASON (*Sprechsaal* 43, (1910) 325). Die leichte Löslichkeit des Bleiweißes im Magensaft erklärt die schnelle Giftwrkg. mancher Sorten Bergkreide auf Tiere. R. KRŽIŽAN (*Oesterr. Chem. Ztg.* [2] 8, 173; C.-B. 1905, II, 1571). Die Resorption des Pb erfolgt nicht nur vom Magendarmkanal aus, sondern auch von der äußeren Haut, in Dampf- und Staubform selbst von der Lunge aus. Einw. auf den Magendarmkanal bei Katzen (Röntgenunters.): F. WASSERMANN (*Arch. exp. Path.* 79, 383; C.-B. 1916, I, 852). Die Aufnahme anorganischer Bleiverbb. (Bleipulver, Mennige) durch die Haut erfolgt durch die Oelsäure des Hautsekrets und infolge der Löslichkeit des Bleioleats in Aether, CHR. VOGT u. J. L. BURCKHARDT (*Arch. Hyg.* 85, (1916) 323); nicht in nennenswerten Mengen. PH. O. SÜSSMANN (*Münch. Med. Wchschr.* 65, (1918) 1407; C.-B. 1919, I, 307). — Einführung von Bleihydroxol und Bleiacetat in nicht toxischen Mengen in den Organismus fördert den N-Umsatz. Die stärkere N-Ausscheidung wird in den nächsten Tagen teilweise ausgeglichen. Die Harnstoffausscheidung ist vermehrt; die Einw. auf die Harnsäure ist weniger entschieden und gleichmäßig; im ganzen nimmt die Ausscheidung auch hier zu. L. PRETI (*Biochem. Z.* 21, 551; C.-B. 1909, II, 2026). Bei den mit Bleiweiß (per os) vergifteten Tieren zeigt sich eine Zunahme des Gesamtpurins. Diese steigert sich oft in auffallender Weise mit der Zunahme der Vergiftung und kann nicht durch eine vermehrte Harnsäureausscheidung erklärt werden. Wahrscheinlich handelt es sich um eine unmittelbare Beeinflussung des Stoffwechsels durch das Pb. Die Widerstandsfähigkeit der roten Blutkörperchen gegen hypotonische Lsgg. ist bei den mit Pb vergifteten Tieren gegenüber normalen nicht verändert. Hingegen ist die Widerstandskraft der Erythrocyten gegenüber 0.1 n. Lauge und Saponinlsg. bei den mit Pb vergifteten Kaninchen bedeutend herabgesetzt. RAMBOUSEK (*Z. exp. Path.* 7, 686; C.-B. 1910, I, 2127). — Bei experimenteller Vergiftung durch subkutane Injektion von Bleiacetat zeigen Gehirn, Knochen und Knochenmark einen hohen Gehalt an Pb, einen sehr viel kleinern die Leber, Niere und Muskeln, einen äußerst geringen das Blut. K. OPPENHEIMER (*Dissert., Berlin*

1898; C.-B. 1898, II, 1279). In kleinen Gaben innerlich als $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ gegebenes Pb findet sich zum geringsten Teil, aber doch sehr deutlich nachweisbar im Urin und Schweiß vor. G. DIESELHORST (*Berl. klin. Wchschr.* 45, 1404; C.-B. 1908, II, 1118). Nach dem Tode durch Bleiencephalopathie wiesen im ganzen (in 100 g) die Leber 43 (2.846) mg Pb, das Gehirn 25.634 (1.913), die Nieren 9.529 (3.074), der Harn nur Spuren auf. F. PANCIER (*Bull. sci. pharmacol.* 20, (1913) 261). Nach dem Tode fanden sich im Dickdarm und seinem Inhalt 0.52% Pb, im Dünndarm 0.043 g, in der Leber 0.05 g, im Gehirn 0.0008 g, in der Lunge, im Magen und in der Niere Spuren, im Herzen nichts; nach BLYTH in der Leber 0.016 bis 0.018 g, in den Nieren 0.003 bis 0.053 g, im Gehirn 0.072 bis 0.08 g. L. HUGOUNENQ (*J. Pharm. Chim.* [6] 8, (1898) 529). In der Leber wird das Pb nur an das Globulin gebunden. A. RIVA (*Arch. Pharmacol.* 14, (1912) 406; C.-B. 1913, I, 1047). Adrenalin-gehalt der Nebennierenkapsel bei Bleivergiftungen: TEDRESCHI (*Il Lavoro* 5, (1912) 217, 231; *Chem. Ztg.* 37, (1913) II, 255).

δ) Charakter der Giftwirkung. — In den meisten Fällen chronischer Vergiftung fehlen die örtlichen Erscheinungen oder treten zurück. Es kommt erst verhältnismäßig spät zu einem komplizierten chronischen Vergiftungsbilde, das sich nach HUSEMANN aus Störungen des Allgemeinbefindens und der Ernährung, der Empfindung, im Sensorium, der Bewegung und nach KOBERT aus Störungen des Stoffwechsels und der Exkretionsorgane zusammensetzt. KOBERT (360). Der Verlauf der chronischen Pb-Vergiftung ist sehr mannigfach. Nach der Häufigkeit nimmt die Kolik die erste Stelle ein. KOBERT (371). Abscheidung von Chloriden im Harn während der Bleikolik. NISTICÒ (*Il Lavoro* 5, (1912) 234). Bei chronischer Bleivergiftung fehlt oft das Bild der typischen Bleikolik. A. SCHIFF (*Wien. klin. Wchschr.* 32, 387; C.-B. 1919, II, 283). An diese reißen sich Arthralgie, Muskelparalyse, Nephritis, Hirnleiden und Anästhesie. KOBERT. Gicht kommt vielleicht durch die Wrkg. des Pb allein zustande. Doch wird Harnsäure nicht im Blut angestaut, sondern übererzeugt. H. LÜTHJE (*Ueber Bleigicht usw., Dissert., Berlin; Z. klin. Med.* 29, 266; C.-B. 1896, I, 972). Zus. des Bluteserums eines Saturnisten bei G. MEILLÈRE (*J. Pharm. Chim.* [7] 7, 26; C.-B. 1913, I, 835). Der Ausgang ist bei richtiger Therapie meist günstig, wenn auch oft dauernde Störungen zurückbleiben und Rezidive häufig sind. Der Tod tritt in den letalen Fällen entweder unter Gehirnerscheinungen ein oder sehr langsam durch die früher als Tabes saturnina bezeichnete Krankheit, die im wesentlichen Marasmus ist, und durch Hydrops. Das Gift wird im Organismus, falls nicht Gegenmittel verwendet werden, viele Monate lang teilweise zurückgehalten und kann dadurch immer wieder von neuem Symptome veranlassen. KOBERT (371).

Für die Erkennung der gewerblichen Gefahrengrenze ist die zahlenmäßige Best. der basophil punktierten Erythrocyten von Bedeutung. P. SCHMIDT (*Arch. Hyg.* 63, 1; C.-B. 1908, I, 402); SCHNITZER (*D. Med. Wchschr.* 45, 711; C.-B. 1919, III, 400). Das Aussehen des Stuhls kann Fingerzeige geben. N. WELWART (*D. Med. Wchschr.* 45, 939; C.-B. 1919, IV, 719). Unzuverlässig ist das Auftreten des „Bleisaums“, der schwärzlichen schmalen Linie am Zahnfleisch. KOELSCH (*Z. angew. Chem.* 33, (1920) 2). Zur Frühdiagnose dienen die Bleifärbung, der Bleisaum, die Blut- und Harnunters. L. TELEKY, H. GERBIS u. P. SCHMIDT (*Die Frühdiagnose der Bleivergiftung*, 1919; *Chem. Ztg.* 45, (1921) II, 57).

ε) Bekämpfung der Bleigefahr und Ersatzmittel für Bleifarben. — Verhütung von Vergiftungen. APT (*Soz. Techn.* 11, (1912) 446; *Chem. Ztg.* 37, (1913), II, 255); L. SPIEGEL (*Naturwiss.* 1, (1913) 374); C. VAN ELJK (*Chem. Weekbl.* 2, (1905) 541). Bekämpfung bei Herst. von Bleifarben und andern Bleiverbb. auf Grund der Verordnung vom 7. Jan. 1920: F. KOELSCH (*Chem. Ind.* 43, (1920) 200). Schutzvorrichtungen gegen die Aufnahme von Pb an Schmelzkesseln. L. LEWIN (*J. Hyg.* 73, 161; C.-B. 1913, I, 1833). Das weitporige Berkefeldfilter ist zum Entgiften bleihaltigen Leitungswassers geeignet, wenn sich auf der Kerze eine Filterschicht von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ bildet. Es wird an der Oberfläche, im wesentlichen als $\text{Pb}(\text{OH})_2$ zurück-

gehalten. P. SCHMIDT (*Arch. Hyg.* 80, (1913) 62; 82, (1914) 351; *C.-B.* 1913, II, 1258; 1915, I, 563). Zutritt von Luft scheint eine quantitative Entfernung des Pb auf die Dauer unmöglich zu machen. J. DROST (*Gesundheitsingenieur* 38, (1915) 37). Glasuren sind aus einer wl. Bleifritte und einer bleifreien Fritte herzustellen. Bleiweiß, freies PbO oder Pb₃O₄ sollen in ihnen nicht vorhanden sein. L. PETRIK (*Sprechsaal* 47, (1914) 1; 53, (1920) 405). Trocknes Mahlen der Glasur hat bedeutende Abnahme der Löslichkeit in HCl zur Folge. W. THOMASON (*J. Soc. Chem. Ind.* 23, 470; *C.-B.* 1904, I, 620). Verwendung bleifreier Glasuren: B. BERGE (*Sprechsaal* 47, 99, 113; *C.-B.* 1914, I, 1310; II, 440); J. DORFNER (*Sprechsaal* 47, 390; *C.-B.* 1914, II, 514). Durch Rösten von PbS erhaltenes PbSO₄ ist ein vollwertiger Ersatz für Bleiweiß, der in den Gebrauchs- und Körperfl. unl. ist. WILLENZ (*Bull. Assoc. Belge* 15, 230; *C.-B.* 1901, II, 667). Ersatz durch Zinkweiß: Gemische von Zinkweiß mit andern Stoffen können Bleiweiß nach keiner Richtung ersetzen. P. BECK (*Chem. Ind.* 30, (1907) 270, 305). Der Ersatz der Blei- durch Zinkfarben ist technisch und hygienisch erstrebenswert. J. L. BRETON (*Compt. rend.* 136, 1446; *Ann. Chim. Phys.* [7] 30, 554; *C.-B.* 1903, II, 305; 1904, I, 201). Unter bestimmten Bedingungen sind mit Zinkweiß ebenso gute Anstriche wie mit Bleiweiß zu erzielen. A. LIVACHE (*Compt. rend.* 132, (1902) 1230). Ein vollwertiger Ersatz ist bisher nur bei Chromrot durch Teerfarblack erreicht. Zurzeit können weder für künstlerische noch für technische Zwecke die Bleifarben völlig ausgeschieden werden. Die Hygiene der Bleigefahr kann sich nur auf die Verhütung einer Pb-Aufnahme in den Körper beschränken. H. TRILLICH (*Z. öffentl. Chem.* 11, (1905) 419; *C.-B.* 1906, I, 201). Die bunten Bleifarben dürften sich in der Mehrzahl der Fälle durch andere ungiftige Körperfarben ersetzen lassen. M. RAGG (*Oesterr. Chem.-Ztg.* [2] 12, 62, 212; *C.-B.* 1909, I, 1255; II, 1002). Vgl. a. J. GRÜNWALD (*Oesterr. Chem.-Ztg.* [2] 12, 146, 214; *C.-B.* 1909, II, 228, 1002). Anwendung und Ersatz von bleihaltigen Farben und Präparaten; Einfluß der Zus. der bleihaltigen Emailen auf deren Löslichkeit bzw. Giftigkeit; Salze, die ungiftige Bleiglasuren für Steingut ergeben; erfolglose Vers., in Glasflüssen den Bleigehalt durch Zusatz von andern schweren Metallen (Zn, Bi) zu verringern oder gänzlich zu beseitigen; Einrichtungen zur Herst. bleihaltiger Fritten; Oelfarbenanstriche; Ersatz von Bleiweiß durch Zinkweiß: I. BRONN (*Chem. Ind.* 29, 105; *C.-B.* 1906, I, 1502).

B. *Autolyse.* — Die Autolyse der Leber wird durch kleine Mengen von Pb(C₂H₃O₂)₂ oder von Pb(NO₃)₂ begünstigt, durch große Mengen gehemmt. Im erstern Falle wird die B. von Monoaminosäuren und von Pnribasen gefördert, im letztern Falle hintangehalten. Pb(C₂H₃O₂)₂ verzögert die bei der Autolyse stattfindende Abnahme der Albumosen in der Leber. L. PRETI (*Z. physiol. Chem.* 58, 539; *C.-B.* 1909, I, 1026). Die B. von Harnsäure durch das Ferment Xanthinoxidase wird durch kleine Mengen Pb(NO₃)₂ und Pb(C₂H₃O₂)₂ begünstigt, durch größere Mengen gehemmt. Die Salze beeinflussen nicht die Zers. von Harnsäure durch das mikolytische Ferment. L. PRETI (*Il Lavoro* 5, 307; *Biochem. Z.* 45, 488; *C.-B.* 1912, II, 1929; *Chem. Ztg.* 37, (1913), II, 255). Die Verbb. des Pb gehören zu den „tumorauffinen“ Stoffen. Sie steigern bei intravenöser Zufuhr die Autolyse der Tumorzellen. Vorbedingung der Wirksamkeit ist die Ablagerungsfähigkeit in kolloider Form. C. NEUBERG u. W. CASPARI (*D. Med. Wchschr.* 38, (1912) 375).

C. *Wirkung des Bleis auf Pflanzen, Fermente und Bakterien.* — Das Zellgewebe der Pflanzen nimmt Pb aus seinen Lsgg. auf. Die sehr geringe Menge kann durch Verwendung konz. Lsgg. nicht merklich gesteigert werden. Andererseits erfolgt die Aufnahme kräftig, denn sie geht noch aus sehr verd. Lsgg. vor sich. H. DEVAUX (*Compt. rend.* 133, 58; *C.-B.* 1901, II, 434). In bleihaltigem Boden wachsen Pflanzen normal. KLIEN (*Dingl.* 221, (1876) 287). PbO im Boden hemmt nicht das Keimen von Bohnen, wirkt stimulierend auf das von Mais, bei 0.25 % giftig auf das von Pferdebohnen. U. VARVARO (*Staz. sperim. agrar. ital.* 45, (1912) 917; *C.-B.* 1913, I, 546). Pb(NO₃)₂ wirkt bis zu einem gewissen Grade günstig auf die Vegetation. J. STOKLASA (*Compt. rend.* 156,

153; C.-B. 1913, I, 821). $Pb(NO_3)_2$ wirkt auf Pflanzen als Reizstoff. Es scheint seine Wirksamkeit zu behalten, wenn es im Boden in $PbSO_4$ und $PbCO_3$ übergeht. A. STUTZER (*J. Landw.* 64, (1916) 1). S. a. unter V, H. Einw. von Luft, die fein verteiltes PbO enthält, auf junge Fichten: A. STÖCKHARDT (*Arch. Pharm.* 200, 170; C.-B. 1872, 521). Gesundheitsschädlichkeit des Bespritzens von Pflanzen mit As-Pb-Brühen: G. SONNTAG (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 49, (1914) 502; C.-B. 1915, I, 450). — Pb (in gärende Fl. gebracht) ist für Hefe ein mittelstarkes bis starkes Gift. Das Pb-Sn-Paar verhält sich etwa ebenso wie die Legierung. L. NATHAN, auch mit A. SCHMIDT (C.-B. *Bakteriol.* [II] 12, 93; auch 14, 289; 15, (1905) 349; C.-B. 1904, II, 374; 1905, I, 1749; 1906, I, 101). 0.1 g Bleizucker tötet 10 g Hefe. TH. BOKORNY (C.-B. *Bakteriol.* [II] 35, 118; C.-B. 1912, II, 1484). Er ist chem. gebunden: Die Rk. mit K_2CrO_4 versagt. TH. BOKORNY (*Allg. Brauer- u. Hopfenztg.* 54, (1914) 1173). Pb bildet in Nährböden stark desinfizierende Salze. TH. MESSERSCHMIDT (*Z. Hyg.* 82, 289; C.-B. 1916, II, 1055). 7.5%ige $Pb(NO_3)_2$ -Lsg. hindert die Entw. von Kulturen des Tuberkelbacillus. A. LUMIÈRE u. J. CHEVROTIN (*Bull. gén. Thérap.* 165, 959; *Chem. Ztg.* 37, (1913), II, 693). Einw. auf Bakterien: PH. EISENBERG (C.-B. *Bakteriol.* [I] 82, (1918) 69; C.-B. 1919, I, 103). Auf Pb eintrocknende Keime sterben ab; schneller als auf Fe, Al, Ni, Zn, Sn; langsamer als auf Pt, Au, Ag, Messing, Kupfer. L. BITTER (*Z. Hyg.* 69, 483; C.-B. 1912, I, 1391).

V. Verwendung des Bleis und seiner Verbindungen. — Einfluß der Verunreinigungen auf die Verwendbarkeit des Metalls. G. BRIGEL (*Ber.* 6, 191; *Dingl.* 207, (1873) 490).

A. Im Laboratorium. a) *Metall.* — Als Dampfbad für Temp. von 100° bis 200°. H. SPRENGEL (*J. Chem. Soc.* [2] 11, 458; *Monit. scient.* [3] 3, 1009; *J. B.* 1873, 987). — Eignet sich wesentlich schlechter als Pt für Widerstandsthermometer, F. HENNING (*Ann. Phys.* [4] 40, 635; C.-B. 1913, I, 1856); hat sich für tiefe Temp. statt des Pt-Thermometers nicht bewährt. L. HOLBORN (*Ann. Phys.* [4] 59, (1919) 168). Verbleite Pt-Drahtelektroden für thermochem. Messungen. C. KRAHMER (*Z. Elektrochem.* 26, 97; C.-B. 1920, I, 766). — Als Antikathode in Röntgenröhren bei Unters. der Spektren der X-Strahlen. A. MÜLLER (*Arch. phys. nat.* [5] 1, (1919) 127). Als Absorbierer für γ -Strahlen. M. ISHINO (*Phil. Mag.* [6] 33, (1917) 129). — Zur Best. des Alters eines Minerals dient das Verhältnis U: Pb, wobei außer Th-Pb auch gewöhnliches in Frage kommt. A. HOLMES u. R. W. LAWSON (*Phil. Mag.* [6] 29, (1915) 673). — Pb- statt Pt-Schalen bei der Analyse von Chromeisenstein. C. HÜTTER (*Z. angew. Chem.* 32, (1919) 380; C.-B. 1920, II, 515). Zur Reduktion des Fe und Abscheidung des Sn bei der Analyse von W-Erzen. A. R. POWELL (*J. Soc. Chem. Ind.* 37, (1918) 285; C.-B. 1919, IV, 254). Zu Reduktionszwecken, statt Zn unter gewissen Bedingungen für die Chloride des Fe, U und Sn. FR. STOLBA (*Listy chem.* 11, 225; C.-B. 1887, 1240).

b) *Verbindungen.* — Im Fluß bei der Ansiedeprobe des Ag. Bei der trockenen Bleiprobe. A. COPALLE (*Ann. chim. anal.* 8, (1903) 412; C.-B. 1904, I, 55). Als Zusatz zur K-Na-Boraxprobe. W. FLORENCE (*N. Jahrb. Miner.* 1898, II, 102; *J. B.* 1898, 263). Zur Analyse der Silikate. A. LECLÈRE (*Compt. rend.* 125, (1897) 893; C.-B. 1898, I, 221); R. CANAYAL (*Z. prakt. Geol.* 18, (1910) 460; C.-B. 1911, I, 756). Zur Unters. der Steinkohle. C. G. BAERT (*Pharm. Weekbl.* 45, 985; C.-B. 1908, II, 980). Zur Wertbest. des Graphits. G. C. WITTSTEIN (*Dingl.* 216, 45; *J. B.* 1875, 940); H. SCHWARZ (*Dingl.* 171, (1864) 77; *Dingl.* 216, 45; *J. B.* 1875, 940). Zum Nachweis von Baumwollensamenöl im Olivenöl. A. LIVACHE (*Monit. scient.* [3] 13, 299; *J. B.* 1884, 1671); A. CHENEVRIER (*Monit. scient.* [4] 2, 1180; *J. B.* 1888, 2592). Zur Entfärbung des Weins. E. FORMENTO (*Staz. sperim. agrar.* 17, 158; *J. B.* 1889, 2567). „Bleioxydlackmussede“ als Reagens auf Säuren. F. EMICH (*Monatsh.* 23, 76; C.-B. 1902, I, 948). — Pb_3O_4 . — Zur Best. des Au-Gehalts der Au-Bäder. A. H. ALLEN (*Analyst* 1, 178; *J. B.* 1876, 1003). Zum Nachweis des Mangans. P. A. MEERBURG (*Chem. Weekbl.* 2, 639; C.-B. 1905, II, 1466). — PbO_2 . — Zur Trennung des Cl vom Br und Jod. G. VORTMANN (*Ber.* 13, 325; *J. B.* 1880, 1151; *Ber.* 15, (1882) 1106; *Monatsh.* 3, (1882) 510; *Ber. Wien. Akad.* [I] 86, (1882) 244; *Z. anal. Chem.* 22, (1883) 566); L. MÜLLER u. G. KIRCHER (*Ber.* 15, 812; *J. B.* 1882, 1264). Als Oxydationsmittel. POLLACCI (*L'Orosi* 8, 325; *Arch. Pharm.* [3] 24, 176; C.-B. 1886, 241).

Als Anode bei der elektrolytischen Oxydation von $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. C. MÜLLER u. M. SOLLER (*Z. Elektrochem.* 11, 863; *C.-B.* 1906, I, 178). Bei der oxydierenden Alkalischemelze. C. GRAEBE u. H. KRAFT (*Ber.* 39, 794; *C.-B.* 1906, I, 1153). Als Absorptionsmittel für höhere Stickstoffoxyde [s. unter PbO_2] und für S bei der Elementaranalyse, M. DENNSTEDT u. F. HASSLER (*Z. anal. Chem.* 42, 417; *C.-B.* 1903, II, 634); zweckmäßig als Pulver mit Asbest geschüttelt. O. BINDER (*Chem. Ztg.* 42, (1918) 522). Bedenklich ist der CO_2 -Gehalt und das Zurückhalten von CO_2 . Eine allgemeine Anwendung statt Cu usw. ist nicht anzuraten. H. WEIL (*Ber.* 43, 149; *C.-B.* 1910, I, 761). Die Bedenken bestehen nicht. M. DENNSTEDT u. F. HASSLER (*Ber.* 43, 1197; *C.-B.* 1910, I, 2032). Zur Entfernung des NH_4SH aus dem Filtrat der NH_4SH -Gruppe. ST. BOGDAN (*Bull. soc. chim.* [3] 29, 594; *C.-B.* 1903, II, 394). — Zur Destillation von Guajakol. R. PSCHORR u. M. SILBERBACH (*Ber.* 37, 2149; *C.-B.* 1904, II, 206). — $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. — Als Reagens auf Rohrzucker, Traubenzucker und Pyrogallussäure. M. PLESSY (*Monit. scient.* [4] 3, 1244; *J. B.* 1889, 2468). Basisches als Klärmittel für Zuckeraanalysen. FR. HERLES (*Böhm. Z. Zuckerind.* 13, (1889) 559; 14, (1890) 343; *Z. Ver. Zuckerind.* 1909, 782; *C.-B.* 1889, II, 860; 1890, II, 219; 1909, II, 1277); FR. POUPÉ (*Böhm. Z. Zuckerind.* 16, 5; *C.-B.* 1892, I, 416). — PbCO_3 . — Gefälltes, fein verteiltes PbCO_3 zur Reinigung und Entfärbung von Fll., in denen Zuckerarten polarimetrisch, volumetrisch oder gravimetrisch bestimmt werden sollen; auch bei der Unters. auf Alkaloide, sowie zur Abscheidung des Mannits, des Glycerins und anderer Stoffe. G. MARPURGO (*Pharm. Post.* 31, 17; *C.-B.* 1898, I, 532). — Bleiacetat. — Zur volumetrischen W-Best. H. LAVERS (*Chem. N.* 109, 97; *C.-B.* 1914, I, 1375). Als Klärmittel bei der Analyse von Harn und Körpersäften. H. GROSSMANN (*Biochem. Z.* 1, 339; *C.-B.* 1906, II, 1141). Alkoh. $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. zur Best. der Bleizahl von *Asa foetida*. E. F. HARRISON u. P. A. W. SELF (*Pharm. J.* [4] 36, 218; *C.-B.* 1913, I, 1143). Basisches als Klärmittel bei der optischen Analyse des Zuckers und zuckerhaltiger Stoffe. A. BORNTRÄGER (*Z. angew. Chem.* 1904, 454, 521; *C.-B.* 1904, II, 495, 630); W. D. HORNE (*Bull. Assoc. Chim. Sucr. Dist.* 23, (1905) 635, 638, 1409; *Z. Ver. Zuckerind.* 1906, 825; *C.-B.* 1906, I, 969; II, 824); H. u. L. PELLET (*Bull. Assoc. Chim. Sucr. Dist.* 24, (1906) 473; *C.-B.* 1907, I, 510); in Ggw. von Tanninlsg. J. GROSSFELD (*Z. Unters. Nahr.-Genussm.* 29, 51; *C.-B.* 1915, I, 638). Zur Best. der „Bleizahl“ von Ahorusirup und -zucker. A. L. WINTON u. J. L. KREIDER (*J. Am. Chem. Soc.* 28, 1204; *C.-B.* 1906, II, 1287). Ammoniakalischer Bleiessig zur Fällung der Raffinose. LOPÈS (*J. fabr. suc. 30, 34; Chem. Ztg.* 13, (1889) II, 283); T. KOYLD (*Oesterr. Z. Zuckerind.* 20, (1891) 700; 21, (1892) 92; *C.-B.* 1892, I, 187, 653); J. WEISBERG (*Oesterr. Z. Zuckerind.* 20, (1891) 892; *C.-B.* 1892, I, 416). Schwach basische Bleiacetatlsg. zu Vergleichsproben für feuer- und galvanisch verzinkte Eisenbleche. W. A. PATRICK u. W. H. WALKER (*J. Ind. Eng. Chem.* 3, (1911) 239); O. W. STOREY (*Met. Chem. Engng.* 11, (1913) 194); auch neutrale und saure. G. W. HEISE u. A. CLEMENTE (*Philippine J. Sci.* 11, (1916) 135; *J. Soc. Chem. Ind.* 36, (1917) 552; *Z. angew. Chem.* 31, (1918) II, 53). Mit Bleiessig durchtränkte Seide (Blei-seide) als empfindliches Reagens auf H_2S . EMICH. $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ mit Pb zum Nachweis von Nitraten durch die Diazork. (Rosafärbung) der Nitrite F. HAHN (*86. Vers. d. Naturf.; Chem. Ztg.* 44, (1920) 757). — Bleicyanat. — Zur Darst. von Harnstoff durch Hydrolyse. A. C. CUMMING (*Proc. Chem. Soc.* 19, (1903) 234; *J. Chem. Soc.* 83, (1903) 1391; *C.-B.* 1904, I, 160). — Ca_2PbO_4 . — Als O-Ueberträger bei Ascheanalysen. [Literatur bei Ca_2PbO_4 .] — Bleichromat. — Zur Absorption von S bei der Elementaranalyse; zweckmäßig als Pulver mit Asbest durchgeschüttelt. O. BINDER (*Chem. Ztg.* 42, (1918) 522).

B. In der Metalltechnik. a) Metall. — Seit langer Zeit zur Herst. von Kugeln, Schrot. Kolloides zur Herst. von Geschossen. H. KUZÉL (*D. R.-P.* 200 466, 1. 5. 1906; *C.-B.* 1908, II, 555). Zum Ausfüllern alter Rohre (Barkole-Rohre). G. F. W. BARCKMANN SÖRNE (*Chem. Ztg.* 43, (1919) 186). Zum Verlöten von Bleiröhren; Geschichte. E. O. VON LIPPMANN (*Chem. Ztg.* 36, 437; *C.-B.* 1912, I, 1945). Zum Ueberziehen des Eisens. J. A. GRAHAM (*Dingl.* 251, 69; *J. B.* 1884, 1697); H. ALTPETER (*St. u. Eisen* 36, (1916) 773); CH. BASKERVILLE (*J. Ind. Eng. Chem.* 12, (1920) 152). [Reichhaltige sonstige Literatur.] Verbleien durch Zerstäuben und Aufspritzen. Der Ueberzug kann mit dem darunter liegenden Fe durch Erhitzen auf 320° verschweißt werden. METALISATOR (*D. R.-P.* 318 462, 1. 2. 1915). [Ueber Verbleien durch Elektrolyse s. S. 119 ff.] Zu Medaillen. Ihr Haltbarmachen. F. RATHGEN (*Chem. Ztg.* 27, 825; *C.-B.* 1903, II, 775).

b) Legierungen. — Durch Na gehärtetes Pb zur Herst. von Kugeln. [Eigene Angabe.] Pb mit sehr kleinen Mengen Alkali- oder Erdalkalimetall bewährt sich als Lagermetall. [Zahlen im Original.] G. K. BURGESS u. R. W. WOODWARD (*Chem. Met. Engng.* 19, (1918) 660). Eine zähe Legierung dafür mit feinem Korn ist eine von Pb mit 1% Na und 0.2 Cu. W. STOCKMEYER u. H. HANEMANN (*D. R.-P.* 304 244, 25. 3. 1917; *Met. Erz* 17, (1920) 16). Mechanische Vereinigung von Pb und W zu massiven Körpern.

E. POLTR (*D. R.-P.* 149 440, 30. 9. 1902; *C.-B.* 1904, I, 772). Znm Verbleien sind besser als reines Pb, das schlecht auf Schwarzblech haftet, geeignet Legierungen aus 67% Pb und 33 Sn oder 30 T. Pb, 2 Cu, 5 Sn, 2 Sb. Temp. 355° bis 360°. HARTMANN (*Metalltechn.* 46, 52; *Chem. Ztg.* 44, (1920) II, 152). Znm Hintergießen von Galvanos dienen Legierungen aus Pb, Sn und Sb. Man kann (auch für Stereotypie und Letternmetall) Sn durch Hg, Sb durch As vollständig oder teilweise ersetzen. M. SCHLÖTTER (*D. R.-P.* 316 369, 27. 8. 1916; *Chem.-Ztg.* 44, (1920), II, 143; *Met. Erz* 17, (1920) 16). Als Weichlot ist mit wenig Hg versetztes Pb geeignet. HÖVLEL u. DIECKHAUS (*D. R.-P.* 306 118, 11. 8. 1916).

c) *Verbindungen.* — Verbleien durch Ansieden oder Kontakt [s. a. S. 139] unter Zusatz von Katechu zum sauren oder alkal. Bade, BERLIN-BURGER EISENWERK A.-G. (*D. R.-P.* 314 789, 5. 10. 1918; *C.-B.* 1919, IV, 1004); von PbO₂ oder einer andern leicht O abgebenden Verb. als Depolarisator. BERLIN-BURGER EISENWERK A.-G. (*D. R.-P.* 313 258, 20. 6. 1918; *C.-B.* 1919, IV, 498). Vor dem elektrolytischen Verbleien dünner Ueberzug durch Ansieden oder Kontakt, z. B. aus 35 g Pb(C₂H₃O₂)₂, 5 g Essigsäure und 5 g Glutin in 10 l W. bei 80° bis 100°. MONTAG & LAUBE (*D. R.-P.* 310 176, 14. 9. 1917; *Chem. Ztg.* 44, (1920) II, 92). PbS dient zum Schutze der Vereinigungsstellen von Al mit andern Metallen. A. LANG (*D. R.-P.* 282 328, 4. 12. 1913; *C.-B.* 1915, I, 588). Ein Lot besteht aus 98% Pb, 1 Pb(C₂H₃O₂)₂ und 1 SnS₂. A. SERACCHI (*Engl. P.* 133 900. 1. 4. 1919, *Prior.* 10. 1. 1919). [Weitere Verwendungsarten in MÜSPRATT'S *Chemie, 4. Aufl., Braunsch.* 1888, I, 1636.] Gemenge von Bleiweiß mit Zinkgelb (ZnCrO₄) als Stahlschutzfarbe. C. ELLIS für ELLIS FOSTER Co. (*Am. P.* 943 670, ert. 21. 12. 1909).

C. *In der Elektrotechnik.* a) *Metall.* — Für Akkumulatoren (auch Legierungen und Verbb.). [Näheres unter PbO₂.] Zn Schmelzsicherungen. R. EDLER u. R. SCHUSTER (*Mitt. Techn. Gew.-Mus.* [2] 19, 143; *C.-B.* 1910, I, 695); G. J. MEYER (*Zur Theorie der Schmelzsicherungen, München u. Berlin* 1906, 96). Für elektrische Dampf lampen. J. STARCK u. R. KÜCH (*Physikal. Z.* 6, 438; *C.-B.* 1905, II, 532).

b) *Legierungen.* — [S. a. unter den einzelnen.] Pb-Alkali-Legierungen für elektrische Gaslampen. F. SKAUPY (*D. R.-P.* 308 851, 17. 5. 1913; *Chem. Ztg.* 43, (1919) II, 6; *C.-B.* 1918, II, 1000). Pb mit 3 bis 10% Cd (und 0.1 bis 1 Zn) als Träger der wirksamen M. von Sammlern. ACCUMULATOREN-FABRIK A.-G. (*D. R.-P.* 320 096, 28. 6. 1917).

c) *Verbindungen.* — Oxyde für Primär- und Sekundärelemente. Zur Herst. von Elektroden [s. a. S. 136] preßt man PbO₂-Pulver und überzieht dann die Arbeitsflächen noch mit PbO₂. M. STEFANI (*D. R.-P.* 231 583, 2. 4. 1909). PbO₂ für galvanische Elemente, W. BREETZ (*Sitzungsber. Bayr. Akad.; Pogg.* 150, (1873) 535), und für Akkumulatoren [Näheres unter PbO₂]; als Ueberzug auf Kohleelektroden. KONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE (*D. R.-P.* 195 117, 3. 3. 1906; *C.-B.* 1908, I, 1105). PbCl₂ als Depolarisator für Zellen von Danielltypus. J. STRACHAN (*Chem. N.* 98, 102; *C.-B.* 1908, II, 1149). PbJ₂ zur allmählichen Gas-Entw. in Metallfaden-Glocken. SIEMENS u. HALSKE A.-G. (*D. R.-P.* 258 558, 31. 12. 1911; *Chem. Ztg.* 37, (1913) II, 246). Ein Gemenge aus Pb, Sb und S oder ihre Verb. dient als veränderliches Widerstandselement. T. W. CASE (*Am. P.* 1293 457, 19. 2. 1917; 1298 627, 16. 5. 1917).

D. *In der Glas- und Emailindustrie.* a) *Metall.* — Zur Färbung des Glases. P. EBELL (*Dingl.* 213, 53, 497; *J. B.* 1874, 1136).

b) *Verbindungen.* — PbO. — Zur Erzeugung von Bleikristallgläsern. G. WAGNER (*Dingl.* 243, 66, 152; 244, 400; 246, 30, 84; *J. B.* 1852, 1418); L. BOCK (*D. R.-P.* 157 135, 18. 9. 1902; *C.-B.* 1905, I, 637). Zur Herst. von Glasuren. E. BERDEL (*Sprechsaal* 49, (1916) 346, 353); (auch Pb₃O₄ und Bleiweiß) A. S. WATTS (*Trans. Am. Ceram. Soc.* 17, (1915) 474; *J. Soc. Chem. Ind.* 36, (1917) 877); M. THOMASON (*J. Soc. Chem. Ind.* 23, 470; *J. B.* 1904, 757); W. P. RIX (*J. Soc. Chem. Ind.* 19, 124; *C.-B.* 1900, I, 1043; *J. B.* 1900, 474); T. E. THORPE u. CH. SIMONDS (*J. Chem. Soc.* 79, (1901) 791; 97, (1910) 2282; *C.-B.* 1901, I, 1391; II, 508; 1911, I, 269); W. SCHUMACHER (*Dingl.* 248, 170; *J. B.* 1883, 1711). Die blutrote chinesische Glasur enthält 8.20% PbO. CH. OTSUKI (*Z. angew. Chem.* 18, 1054; *C.-B.* 1905, II, 522). Beseitigung der Haarris-igkeit von Bleiglasuren durch fremde Oxyde. F. KRAZE u. A. POPOW (*Sprechsaal* 44, 278; *C.-B.* 1911, II, 106). PbO und Bleiborat mit Lavendelöl als Flußmittel beim Platinieren von Glas. X. (*Dingl.* 273, 479; *J. B.* 1889, 2691). — Pb₃O₄. — Zur Herst. von Bleifluß. L. ELSNER (*Pogg.* 115, 508; *Dingl.* 165, 34; *J. B.* 1862, 175). — PbS. — Gibt ein schwärzliches bis braunes Glas. R. ZSIGMONDY u. C. HALLER (*Dingl.* 273, 29; *J. B.* 1889, 2689). — Ca₂PbO₄. — In der Glasindustrie und Keramik. G. KASSNER (*Arch. Pharm.* 232, (1894) 375). — PbO-SnO₂. —

Eine durch Glühen einer Legierung von Sn (5.4 T.) und Pb (16.6 T.) erhaltene Mischung der Oxyde (sogen. Calcine) dient zur Herst. von Emaille. J. BOECK (*J. prakt. Chem.* [2] 40, 158; *J. B.* 1889, 2692).

E. *In der Gummi- und Fettindustrie.* — PbO [s. a. bei diesem] beschleunigt die Heißvulkanisation des Kautschuks. E. SCHULZE (*Gummi-Ztg.* 18, 749; *C.-B.* 1904, II, 377); W. ESCH (*Gummi-Ztg.* 19, 977; *C.-B.* 1905, II, 1646); C. O. WEBER (*Gummi-Ztg.* 19, 272; *C.-B.* 1905, I, 906); E. SEIDL (*Gummi-Ztg.* 25, (1911), 710, 748); H. P. STEVENS (*J. Soc. Chem. Ind.* 34, (1915) 524; 35, (1916) 874; *C.-B.* 1915, II, 445; 1917, I, 288); R. DITMAR (*Gummi-Ztg.* 20, (1916) 425). Bleiöleat gegen Klebrigkeit von Kautschuck (*J. Soc. Chem. Ind.* 38, (1919) R. 290). — PbO zur Spaltung der Fette. W. SCHRAUTH (*Seifensieder-Ztg.* 35, 441; *C.-B.* 1908, I, 1910); FR. SWARTS (*Bull. Acad. Belg.* 1903, 441; *C.-B.* 1903, II, 486); J. B. HANNAY (*Chem. N.* 89, (1904) 175; 90, (1904) 223). Bleiverbb. als Katalysatoren beim Bleichen von Palmöl durch h. Luft. S. G. SASTRY (*J. Chem. Soc.* 107, (1915) 1828; *C.-B.* 1916, I, 445). — Zur Gewinnung von reinem Glycerin aus dieses enthaltenden Fil. FARBENFABR. VORM. FRIEDR. BAYER & Co. (*D. R.-P.* 303 805, 17. 6. 1917, und Zusätze 305 174, 6. 7. 1917, 305 175, 25. 9. 1917; *Chem. Ztg.* 43, (1919) II, 273). — Zur Herst. von Leinölfirnis und Firnispapier. E. THOREY (*Industrieblätter* 1874, 229; *Dingl.* 214, 427; *J. B.* 1874, 1197). In Resinate lassen sich etwa 16% Pb einführen, in Linoleate 26. L. G. RADCLIFFE u. C. W. PALMER (*J. Soc. Chem. Ind.* 34, 644; *C.-B.* 1915, II, 503). Bleiäocsterarat (28% Pb) erhöht die Trockenkraft des Leinöls bedeutend. L. E. WISE u. R. A. DUNCAN (*J. Ind. Eng. Chem.* 7, 202; *C.-B.* 1915, I, 1234). Unterschiede der Pb- von den Mn-Firnissen: W. LIPPERT (*Z. angew. Chem.* 16, 365; *J. B.* 1903, 918). PbO neben MnO₂ in Siccativen. A. SCHWARCMAN für S., S. u. H. KELLOGG (*Am. P.* 1291185, 2. 5. 1910; *J. Soc. Chem. Ind.* 38, (1919) A. 330). Bleiborat ist als Grundlage für Oelfarben besser als andere Bleiverbb. oder Kupferborat. J. MEURANT (*D. R.-P.* 223 754, 28. 4. 1908). Mennige-Leinöl-Kitt zum Flicken von Quarzwaren. F. BROWNE (*Pharm. J.* [4] 45, (1917) 86). Mennige- oder PbO-Glycerinpaste zum Füllen von Akkumulatorträgern. [Näheres unter PbO₂.]

F. *In der Anstrichtechnik und Faserstoffindustrie.* — Als weiße Farben werden außer Bleiweiß benutzt: sein Gemenge mit (z. B. 40%) ZnO und basisches Bleisulfat in Mischung mit ZnO (z. B. mit 75% PbSO₄, 20PbO, 5ZnO, oder, unmittelbar aus Mischerzeugen erzeugt, „lead zinc“ und „zinc lead pigments“ mit 5 bis 35% basischem Bleisulfat). S. J. COOK (*J. Soc. Chem. Ind.* 38, (1919) 137); Gemenge von Bleiweiß mit BaSO₄, G. VON ROCKENTHLEN (*D. R.-P.* 171 460, 7. 5. 1904; *C.-B.* 1906, II, 726); Gemenge von basischem PbCO₃, PbSO₄, ZnO und CaSO₄ und (oder) CaCO₃. G. v. REINOLDS (*D. R.-P.* 117 149, 21. 12. 1899). Chlorhaltiges Bleiweiß: S. GANELIN (*D. R.-P.* 98 341, 29. 4. 1896; *C.-B.* 1898, I, 912). Durch Teerfarbstoffe oder Metallverb. gefärbtes Bleiweiß: J. B. TUBBIS (*D. R.-P.* 80 779, 22. 2. 1894; *C.-B.* 1895, II, 271). Pb(OH)₂ mit BaSO₄, W. B. PRIEST (*D. R.-P.* 81 038, 21. 2. 1894; *C.-B.* 1895, II, 271); oder auch andern Stoffen. W. A. u. R. H. C. WILSON u. W. B. PRIEST (*Engl. P.* 17 159, 12. 9. 1893; *C.-B.* 1895, I, 518). Aus PbS-Dämpfen durch Luft und Wasserdampf erhaltenes Oxysulfid als weiße Farbe. A. MACDONALD (*D. R.-P.* 97 288, 8. 11. 1896; *C.-B.* 1898, II, 463). PbSO₄ mit Borax: W. H. HYATT (*D. R.-P.* 81 008, 11. 4. 1894; *C.-B.* 1895, II, 272). Normales PbCO₃ deckt gut und ist gegen H₂S widerstandsfähiger als gewöhnliches Bleiweiß. GEBR. HEYL & Co. u. A. WULTZE (*D. R.-P.* 174 024, 12. 6. 1904; *C.-B.* 1906, II, 988). Fabrikmäßige Darst. von Glätte, Mennige und Bleiweiß, sowie Eigenschaften: M. LIEBIG (*Z. angew. Chem.* 17, (1904) 1671). Teilchengröße, Kristallform, Ölbindevermögen und Deckkraft von Pb(OH)₂, PbCO₃ und Bleiweiß. R. ST. OWENS (*J. Phys. Chem.* 18, 461; *C.-B.* 1914, II, 810). Gefälltes PbSO₄ kann das Bleiweiß nicht ersetzen, wohl aber durch Rösten von PbS gewonnenes amorphes, das die gleiche Deckkraft und Trockenfähigkeit besitzt, nnempfindlich gegen H₂S und gesundheitlich unbedenklich ist WILLENZ (*Bull. Assoc. Belge* 15, 231; *C.-B.* 1901, II, 667). Einfluß der Atmosphärrilien auf Bleiweißanstriche: M. RAGG (*Farbenztg.* 18, (1912) 578; *C.-B.* 1913, I, 969). Der Anstrich mit Bleiweiß fängt durch H₂S viel früher an, gelb und braun zu werden als der mit PbSO₄. Utz (*Farbenztg.* 19, 1743; *C.-B.* 1914, II, 363). Die Deckkraft des PbSO₄ wird durch Pb(OH)₂ erhöht. W. V. WILSON u. J. J. LUNDY (*Engl. P.* 9521, 12. 5. 1893; *J. Soc. Chem. Ind.* 13, 746; *C.-B.* 1894, II, 637). Gelbe Farben sind PbO und die Chromate (Chromgelb); eine rote ist die Mennige. Typische Analysen der als Farben benutzten Oxyde, Sulfate und Carbonate: C. A. KLEIN (*J. Oil Colour Chem. Assoc.* 2, (1919) Nr. 8). Mennige und Bleiweiß werden zweckmäßig mit Leinöl und 2 bis 3% Manganborat angemacht. CH. A. FAWSITT (*J. Soc. Chem. Ind.* 22, (1903) 538). Anmachen von Mennige mit Leinöl (oder Firnis) und geschm.

Ceresin. A. CORTOLEZIS (*D. R.-P.* 102360, 1. 2. 1898). Das durch Schm. von PbO mit Kolophonium erhaltene Resinat ist am besten l. in Terpentinöl, weniger in Chloroform und Benzol. P. NICOLARDOT u. C. COFFIGNIER (*Bull. soc. chim.* [4] 27, (1920) 166). Durch Zn gefälltes Pb als Farbe. J. NELSON u. W. C. WHITE (*Engl. P.* 129932, 9. 4. 1918; *J. Soc. Chem. Ind.* 38, (1919) A., 647).

Das Färben erfolgt für Seide, Wolle und Baumwolle (Gegensatz zu den l. Farbstoffen) in gleicher Weise durch das angeschwemmte Bleichromat. Dieses wird vom Gewebe nicht chem. fixiert, sondern molekular angezogen. L. VIGNON (*Compt. rend.* 148, 844, 1329; *Bull. soc. chim.* [4] 5, 675; *C.-B.* 1909, I, 1754; 1909, II, 156). — $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ im Gemenge mit Alaun und arabischem Gummi, auch andern Stoffen, zum Wasserdichtmachen von Geweben. J. L. WAHNRÖW (*Engl. P.* 109691 (1916)); T. C. JAMES (*Am. P.* 1240345 (1914); *J. Soc. Chem. Ind.* 36, (1917) 1174). $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ zur Beschwerung von Seide. E. A. FR. DÜRING (*Färberztg.* 16, 244; *C.-B.* 1905, II, 859). Alkaliplumbat zum Beizen von Baumwolle. A. BONNET (*Compt. rend.* 117, 518; *C.-B.* 1893, II, 1115). Bleiphosphortannat zum Undurchlässigmachen von Geweben gegen X-Strahlen. L. G. DROIF (*Compt. rend.* 155, 706; *C.-B.* 1912, II, 1861). Fällung der Verunreinigungen von Mercersierabfalllauge durch Erzeugung von Pb-Niederschlägen. J. P. BEMBERG A.-G. (*D. R.-P.* 249943, 31. 1. 1911; *C.-B.* 1912, II, 774). — Holz, das in geschm. Pb oder eine Pb-Legierung (von niedrigem Schmp.) getaucht und mit Imprägnierungsmitteln (wie Leinöl, Baumöl oder anderen Fetten und Oelen) getränkt ist, bildet Ersatz für Hartgunmi, Schiefer, Marmor, Glimmer und andere elektrische Isoliermittel. P. HAMPPEL (*D. R.-P.* 158103, 18. 9. 1902; *C.-B.* 1905, I, 637). — Bleiacetat zum Härten, Zäh- und gegen Wärme Widerstandsfähigmachen von Leder. E. T. DORAN (*Norw. P.* 30426, 11. 5. 1918; *Chem. Ztg.* 44, (1920) II, 214). — $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. bei der Wiedernutzbarmachung von beschriebenem Papier. H. GETHE (*D. R.-P.* 321545, 26. 7. 1919; *Chem. Ztg.* 44, (1920) II, 327). Pb_3O_4 ist in einer M. vorhanden, die zur Verbesserung von Papierbindfaden dient. R. SCHADE (*D. R.-P.* 326240, 27. 5. 1919; *C.-B.* 1920, IV, 722).

G. In der chemischen Technik. a) Metall und Legierungen. — In der H_2SO_4 -Industrie und auch sonst vielfach für App., Armaturen usw. Spritzverbleiung hat sich vielfach bewährt. M. U. SCHOOP (*Chem. Ztg.* 44, (1920) 813). Der Gebrauch bei der NH_3 -Gewinnung wird sehr eingeschränkt. A. THAU (*Glückauf* 55, 241; *C.-B.* 1919, IV, 7). Weichblei-Auskleidungen werden durch harte Metalle oder Mineralien mechanisch widerstandsfähiger gemacht. FR. SCHÜLER (*D. R.-P.* 288571, 28. 3. 1914; Zusätze 288572, 3. 9. 1914 u. 313657, 19. 4. 1918; *Z. angew. Chem.* 28, (1915) II, 614; *Chem. Ztg.* 39, (1915) II, 471; 43, (1919) II, 259; *C.-B.* 1917, I, 151; 1919, IV, 616). Angriff der App. für Aetherfabriken unter Mitwirkung el. Ströme. I. L. C. ECKELT (*Chem. Ztg.* 35, (1911) 1131); O. SCHAAL (*Chem. Ztg.* 44, (1920) 741). — Kathoden aus Pb oder Pb-Legierungen mit nach unten gekehrter wirksamer Fläche zur Red. organischer Stoffe. FARBENFABRIKEN FORM. FRIEDR. BAYER & CO. (*D. R.-P.* 303303, 20. 3. 1917; *Chem. Ztg.* 44, (1920) II, 97; *C.-B.* 1920, II, 600). Zur elektrol. Behandlung organischer Prodd. sind Elektroden aus Pb mit einem geringen Gehalt an Cu viel dauerhafter als solche aus reinem. FARBENFABRIKEN FORM. FRIEDR. BAYER & CO. (*D. R.-P.* 252759, 25. 6. 1911; *C.-B.* 1912, II, 1756). Zur Red. organischer Verbb. (Nitrobenzol, Kaffein) werden Kathoden aus Bleiwolle, die mit Schwammblei bedeckt ist, benutzt. C. N. OTIN u. B. WÄSER (*D. R.-P.* 235955, 20. 3. 1910; *C.-B.* 1911, II, 240). [S. a. S. 137/8.] — Pb mit 0,5 bis 1% Na dient als Hartbleiersatz zu Gefäßen für konz. HNO_3 und Gerbsäure. W. STOCKMEYER u. H. HANEMANN (*D. R.-P.* 305611, 21. 6. 1917).

b) Verbindungen. — S. a. bei den einzelnen. — Als Katalysatoren für Oxydation im Vergleich mit andern: A. J. EWART (*Proc. Roy. Soc.* [B] 88, (1914) 284). Pb_3O_4 , PbO_2 , Bleioleat als Katalysatoren zur Oxydation von höhern aliphatischen Kohlenwasserstoffen zu Fettsäuren. K. LÖFFEL (*Chem. Ztg.* 44, (1920) 561). — PbO . — Die Oxyde eignen sich, namentlich im Gemenge mit denen des U, als Katalysatoren bei der Umsetzung von W.-Dampf und CO zu Wasserstoff. BAD. ANILIN- u. SODA-FABRIK (*D. R.-P.* 293585, 14. 5. 1914; *C.-B.* 1916, II, 438). Geglühtes $\text{Pb}(\text{OH})_2$ als Katalysator zur Oxydation des N der Luft. J. A. A. AUZIES (*Rev. gén. Chim. pure appl.* 15, 233; *C.-B.* 1912, II, 766). $\text{Pb}(\text{OH})_2$ zur Darst. von Alkalihydroxyden aus den Chloriden. J. KERSTEN (*D. R.-P.* 255688, 31. 10. 1911; *C.-B.* 1913, I, 476). PbO zur Darst. von Alkalihydroxyden und -Karbonaten sowie von Cl aus NaCl und KCl. D. C. KNAB (*Engl. Pat.*; *Chem. Ind.* 1878, 221; *J. B.* 1878, 1124). S. a. TESSIÉ DU MOTHAY (*Dingl.* 206, 333; *J. B.* 1872, 978). Zur Darst. von Acetnatron (SCHEELE's Verf.). E. BERL u. G. AUSTERWEIL (*Z. Elektrochem.* 13, 165; *C.-B.* 1907, I, 1815). Zur Darst. von Bleiweiß. Z. PESKA (*D. R.-P.* 158309, 5. 6. 1903; *C.-B.* 1905, I, 787); A. MACDONALD (*D. R.-P.* 97288, 8. 11. 1896; *C.-B.* 1898, II, 463). Zur Darst. von

Bleizucker. C. BAUER (*Chem. Ztg.* 29, 11; C.-B. 1905, I, 411). — PbO_2 . — Bei der Darst. von reinem KJ. G. PELLAGRI (*Ber.* 8, 1357; *J. B.* 1875, 190). Zur Klärung und Reinigung der Kontaktschwefelsäure. M. LIEBIG (*D. R.-P.* 164722, 24. 7. 1904; C.-B. 1905, II, 1473). Zum Reinigen der für die Darst. von Lithopon bestimmten Zinklaugen von Fe und Mn. So ist Akkumulatorenschlamm verwendbar. L. LUCAS (*D. R.-P.* 154085, 1. 12. 1903; C.-B. 1904, II, 926). Als Zusatz (auch PbO) beim oxydierenden Schm. organischer Stoffe mit Alkalihydroxyden. C. GRAEBE u. F. HÖNIGSBERGER (*Ann.* 311, 257; C.-B. 1900, II, 378); C. GRAEBE u. H. KRAFT (*Ber.* 39, 794; C.-B. 1906, I, 1153). Mit PbO_2 überzogene Kohlen als Anoden bei der Elektrolyse von Alkalichloridslgg. KONSORTIUM F. ELEKTROCHEM. IND. (*D. R.-P.* 195117, 3. 3. 1906; C.-B. 1908, I, 1105). — $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. zum Tränken der Katalysatoren bei der Darst. von NO-Verbb. aus NH_3 und Luft. BAD. ANILIN- u. SODA-FABR. (*D. R.-P.* 303241, 27. 1. 1915; 301362, 9. 3. 1915; C.-B. 1920, IV, 708, 740). — *Bleicarbonat*. — Zur Darst. von Cyanamid durch Zersch. von zunächst mit NH_3 gebildetem PbCN_2 durch H_2S . DEUTSCHE GOLD- u. SILBER-SCHNEID-ANSTALT VORM. ROESSLER (*D. R.-P.* 139456, 7. 11. 1901). — *Calciumplumbat*. — Zur Gewinnung von O aus der Luft, für Oxydations- und Bleichzwecke und für Zündhölzer. G. KASSNER [Literatur bei Ca_2PbO_4]. — PbCrO_4 . — Als Katalysator zur Oxydation von NH_3 . C. L. PARSONS (*Am. P.* 1239121; *J. Soc. Chem. Ind.* 36, (1917) 1127).

H. *Verschiedenes*. a) *In der Länd- und Gartenwirtschaft*. — $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ist als katalytischer Dünger für Zuckerrüben unwirksam. I. K. GREISENREGGER (*Oesterr.-ung. Z. Zucker-Ind.* 44, 91, 389; C.-B. 1915, II, 93; 1916, I, 174); STUTZER (*D. Landw. Presse* 42, (1915) 429). $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ wirkt nicht als Reizdünger auf die Zuckerrübe. O. MUNERATI, G. MEZZADROLI u. T. V. ZAPPAROLI (*Staz. sperim. agrar.* 47, (1914) 871; C.-B. 1915, I, 1081). S. a. unter IV, C. [S. 157]. Bleiarsenatslg. zur Vertilgung von Pflanzenschädlingen. F. T. SHUTT (*Chem. N.* 74, 17; C.-B. 1896, II, 545); C. E. BRADLEY u. H. V. TARTAR (*J. Ind. Eng. Chem.* 1, (1909) 610; 2, 328; C.-B. 1910, II, 1682); L. MOREAU u. L. VINET (*Compt. rend.* 150, 787; 151, 1068; C.-B. 1910, I, 1801; 1911, I, 420); H. ASTRUC, A. COUVERGNE u. J. MAHOUX (*Compt. rend.* 152, 1860; C.-B. 1911, II, 635); A. L. LOVETT u. R. H. ROBINSON (*J. Agric. Res.* 10, 199; *J. Soc. Chem. Ind.* 36, (1917) 1061); C. B. SPRAGUE für UNITED STATES SMELTING, REFINING & MINING Co. (*Am. P.* 1064023, 11. 11. 1909; *Chem. Ztg.* 37, (1913) II, 447); C. H. HALL für CORONA CHEMICAL Co. (*Am. P.* 1064639, 1. 3. 1913; *Chem. Ztg.* 37, (1913) II, 447). Die Benutzung ist bedenklich. G. SONNTAG (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 49, (1914) 503; C.-B. 1915, I, 450); A. CUTOLO (*Boll. Chim. Farm.* 53, (1914) 692; C.-B. 1915, I, 496). Bleiarsenat aus $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ und Na_2HAsO_4 als Insektenvertilgungsmittel stellte zuerst MOULTON (*Mass. Board Agr. Report* 41, (1894) 282) dar. H. V. TARTAR u. R. H. ROBINSON (*J. Am. Chem. Soc.* 36, (1914) 1844). Die Bleiarsenate als insektentötende Mittel sind hauptsächlich nach ihrem As-Gehalt und ihrer Löslichkeit in W. zu bewerten. R. H. ROBINSON u. H. V. TARTAR (*J. Ind. Eng. Chem.* 7, (1915) 499). In Weinbergen gegen Cochyliislarven. L. MOREAU u. L. VINET (*Compt. rend.* 156, 906; C.-B. 1913, I, 1623). Bleiarsenat mit CaS zum Spritzen von Pflanzen. W. E. RUTH (*J. Ind. Eng. Chem.* 5, (1913) 847; *Chem. Ztg.* 38, (1914) II, 427).

b) *In der Nahrungsmittelindustrie*. — S. a. S. 23, 98 u. 152. — Pb (mit 1.5 bis 2.2% fremden Metallen oder mit 7.16% Sn) zur Verpackung von Tee. BORDAS (*Ann. Fals.* 6, (1913) 566; *Z. angew. Chem.* 27, (1914) II, 108). Zu Kapselverschlüssen, die beiderseitig verzinnt werden (Gehalt an Pb 88.50 bis 97.25%). TH. SUDENDORF (*Z. Unters. Nahr.-Genussm.* 24, 386; C.-B. 1912, II, 1572). Eine französische zum Abschluß eines Mineralwassers benutzte Folie enthielt 95% Pb und 5% Zinn. CURT bei A. HILGER (*Arch. Pharm.* 223, (1885) 826). — PbO zur Entzuckerung von Melasse. DAUDE (*Z. Ver. Zuckerind.* 1915, 346). Basische Bleisalze bei der elektr. Reinigung von Zuckersäften. A. KOLLREPP u. A. WOHL (*D. R.-P.* 136670, 17. 11. 1901; C.-B. 1903, I, 212).

c) *Im Baugewerbe*. — Zur Herst. von Wasserleitungen. S. die Zusammenstellung von G. KÜHNEMANN (*Viertelj. ger. Med.* [3] 27, (1904) 314) und S. 100, 105 ff. Zerstörung von Bleidächern durch Eichenholz; Durchfressungen von Bleiblech in Berührung mit Beton (und Koggruß). (*Metall* 1919, 239).

d) *In der Photographie*. — $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in photographischen Tonbädern. A. u. L. LUMIÈRE u. A. SEYEWETZ (*Monit. scient.* [4] 19, 104; C.-B. 1905, I, 781). PbS_2O_3 und Bleipolythionate, namentlich PbS_5O_6 , in Tonungsbädern. A. u. L. LUMIÈRE u. SEYEWETZ, sowie A. JOUVE (*Bull. soc. chim.* [3] 27, (1902) 137, 792, sowie 862). PbCl_2 für Tonfixierbäder. E. VALENTA (*Phot. Corr.* 1918, 242; C.-B. 1918, II, 1097).

e) *In der Heilkunde.* — Mit PbO gekochte 10%ige $Mg(C_2H_3O_2)_2$ -Lsg., die nach einigem Stehen von dem $2PbO, Pb(C_2H_3O_2)_2$ abfiltriert ist, enthält etwa 4% nicht an Essigsäure gebundenes PbO und ist als Ersatz für gewöhnlichen Bleiessig sehr brauchbar. KÜBEL (*Arch. Pharm.* 230, (1892) 181). Bleipflaster und Bleisalben werden vielfach benutzt. Das orientalische Volksheilmittel *Zerquoun minium* ist mit Theerfarbstoffen gefärbtes Magnesiumsilikat. P. GIUONES (*J. Pharm. Chim.* [6] 15, (1902) 18).

VI. Analytisches. A. *Erkennung und Nachweis.* a) *Flammenfärbung, Spektrum, Lötrohrreaktionen und Aehnliches.* — Flammenfärbung fahlblau. R. BUNSEN (*Ann.* 138, 257; *Z. anal. Chem.* 5, 351; *J. B.* 1866, 779). — Knallgasgebläsespektrum. W. N. HARTLEY (*Trans. Roy. Soc.* 185, (1895) 168); W. N. HARTLEY u. H. RAMAGE (*Proc. Chem. Soc.* 16, (1900) 191; *C.-B.* 1901, I, 61). S. a. S. 110 ff. — Nachweis kleiner Mengen durch Phosphoreszenz in Erdalkalisulfiden. P. LENARD u. V. KLATT (*Ann. Phys.* [4] 15, (1904) 633; *C.-B.* 1905, I, 333). Reduktionsbeschlag vor dem Lötrohr schwarz, matt oder spiegelnd. Oxydationsbeschlag hellocker gelb; mit $SnCl_4$ und NaOH sowie mit $AgNO_3$ und NH_3 keine Färbung. Jodidbeschlag eigelb bis zitronengelb, unl. in W., vorübergehend l. in NH_3 . Sulfidbeschlag braunrot bis schwarz, unl. in $(NH_4)HS$. Am Kohlestäbchen graues duktiles Metallkorn. BUNSEN. — Die Bleisalze geben auf der Kohle vor dem Lötrohr beim Erhitzen mit Na_2CO_3 ein Bleikorn und einen gelben Beschlag von PbO; beim Glühen von Pb mit Borax und Na_2S vor dem Lötrohr schwarze oder braune undurchsichtige Perlen. F. JEAN (*Monit. scient.* [3] 1, 421; *C.-B.* 1871, 862). Bei der Lötrohrprobe wird auf einer Gips tafel ein hellgelber Fleck durch Rk. von Bleisalzlg. mit jodhaltiger KSCN-Lsg. erzeugt. W. W. ANDREWS (*Brit. Assoc.* 1897; *Chem. N.* 77, 15; *J. B.* 1898, 262; *C.-B.* 1899, I, 475). Statt Pt-Blech können nicht zu kleine Stücke von Al-Blech verwendet werden. W. A. ROSS (*Chem. N.* 27, 67; *J. B.* 1873, 896). Nachweis durch ein Gemenge von KJ und Schwefel. H. B. CORNWALL (*Chem. N.* 34, (1876) 27).

b) *Mikrochemischer Nachweis.* — Durch die charakteristische Form verschiedener Salze, H. BEHRENS (*Z. anal. Chem.* 30, (1891) 149); N. SCHOORL (*Z. anal. Chem.* 47, (1908) 211; 48, (1909) 669); als PbJ_2 , G. DENIGÈS (*Bull. Soc. Pharm. Bordeaux* 1919, 129; *J. Pharm. Chim.* [7] 26, (1919) 159); als Cs_3PbCl_6 , J. VERMANDE (*Pharm. Weekbl.* 55, (1918) 1131); als Cs-Pb-Cu-Nitrit, P. A. MEERBURG u. H. FILIPPO (*Chem. Weekbl.* 2, 641; *C.-B.* 1905, II, 1466); mit Urotropin. R. VIVARIO u. M. WAGENAER (*Chem. Weekbl.* 14, (1917) 157). Mikrochemische Prüfung offizineller Bleisalze: A. MAYRHOFER (*Z. österr. Ap.-Ver.* 58, (1920) 19).

c) *Makrochemische Reaktionen in Lösungen.* — Außer den im Abschnitt III, C, c) [S. 144 ff.] aufgeführten. — Rk.-Grenzen [s. a. bei den einzelnen Reagentien] (die Reagentien in n. Lsg., wenn nichts anderes vermerkt) (1 g Pb in x ccm W.): H_2O_2 (3%ig. und gleiche Menge n. NaOH) 476 000, mit Vergleichslsg. 714 000; $Na_2S_9H_2O$ (etwa n.) 855 000, mit Vergleichslsg. 1 284 000; H_2SO_4 24 900; HCl 400; KJ 85 500; $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ (n/8) 284 000; Na_2CO_3 152 000; $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ (n/3) 30 400; K_2CrO_4 1 050 000, $K_2Cr_2O_7$ 2 100 000; $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ 800 000; $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ 56 800; Kochenille (3 g mit 200 ccm W. und 50 ccm A. ausgezogen) 115 000, mit Vergleichslsg. 171 000; Hämatoxylin (0,05 g $C_{16}H_{14}O_6 \cdot 3H_2O$ in 100 ccm W. u. 1 Tropfen n. Na_2CO_3) 200 000, mit Vergleichslsg. 230 000. E. EEGRIWE (*Festschr. d. Riqa'schen Polyt. Inst.* 1912, 110; *Z. anal. Chem.* 53, (1914) 422). HCl (D. 1,035 u. 1,1) 500; NaCl 1000; H_2S 16 000; NH_4OH (1:3 u. 1:10) 16 000; NaOH (150 g in 1 l) 500; K_2CrO_4 (50 g in 1 l) 32 000; KJ (25 g in 1 l) 8000; Na_2CO_3 (250 g krist. in 1 l) 4000; H_2SO_4 (1:5) 16 000; $K_4Fe(CN)_6$ (75 g in 1 l) 32 000. FL. JACKSON (*J. Am. Chem. Soc.* 25, (1903) 992). NH_4OH 6500. L. J. CURTMAN u. A. D. ST. JOHN (*J. Am. Chem. Soc.* 34,

(1912) 1679). $K_2Cr_2O_7$, in Kristallen 350 000. S. HARVEY (*Analyst* 15, 68; *C.-B.* 1890, I, 836). $H_2O_2 + NaOH$ [s. beim chem. Verhalten der Pb-Verbb.] zeigt Pb in 10 ccm Fl. an, die 2,5 mg Pb in 1 l enthält. V. ZOTIER (*Bull. soc. chim.* [4] 21, (1917) 245). H_2S [s. a. S. 145] gibt in 100 ccm der Lsg. (aus Glasuren) in 4% ig. Essigsäure bei 8 bis 9 mg Pb sofort einen Nd., bei 0,2 mg deutliche gelbliche Färbung. K. BECK, LÖWE u. STEGMÜLLER (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 33, (1910) 203). Einige Tropfen verd. H_2SO_4 geben beim Stehen (wenige Min.) einen deutlichen Nd. bei 0,5 mg Pb in 10 ccm. BR. E. BROWNING u. PH. L. BLUMENTHAL (*Am. J. sc. (Sill.)* [4] 32, (1911) 246; *Z. anorg. Chem.* 73, (1912) 385). — Die Elektrolyse ist in vielen Fällen brauchbar. — Bei toxiskologischen Unterss. setzt man sehr geringe Mengen einer Lsg. von Elektrolyt-Cu zu, behandelt mit H_2S , läßt 24 Std. stehen, trennt PbS durch Zentrifugieren und löst in HNO_3 . G. MEILLÈRE (*J. Pharm. Chim.* [6] 16, 465; *C.-B.* 1903, I, 200). — In Gallerten bildet $PbCl_2$ Schichten mit dichten Salzabscheidungen, PbJ_2 gelbe und weiße Schichten, $PbSO_4$ weiße. J. HAUSMANN (*Z. anorg. Chem.* 40, 110; *C.-B.* 1904, II, 409). Eine 10% ige wss. Lsg. von $NaHCO_3$, die mit Phenolphthalein versetzt und durch etwas HNO_3 eben farblos gemacht ist, wird beim Verreiben mit PbO, nicht mit Pb_3O_4 , gerötet. CH. R. C. TICHBORNE (*Chem. N.* 91, 110; *C.-B.* 1905, I, 1049). — Durch Hämatoxylinlsg. läßt sich Pb (als $Pb(NO_3)_2$) noch in einer Verd. von 1:500 000 nachweisen. R. WILDENSTEIN (*Z. anal. Chem.* 2, 9; *C.-B.* 1863, 830; *J. B.* 1863, 663). Zuerst empfohlen von W. REULING (*Ueber den Ammoniakgehalt der expirierten Luft usw., Dissert., Gießen 1854*; SCHMIDTS *Jahrb. ges. Med.* 84, 11; *Z. anal. Chem.* 2, (1863) 422; *J. B.* 1854, 688). Vgl. a. O. L. ERDMANN (*J. prak. Chem.* 26, (1842) 183). Hämatein gibt (wie auch mit Cu und Zn) Blaufärbung (1 T. Pb in 2 000 000 T. W. kolorimetrisch nachweisbar), in konz. Lsgg. einen schwarzblauen flockigen Nd., der sich leicht filtrieren läßt, ohne das Filtrierpapier anzufärben, und der beim Veraschen im Porzellantiegel (Glasur wird angegriffen) metallisches Pb gibt. M. R. MOFFART u. H. SPIRO (*Chem. Ztg.* 31, 639; *C.-B.* 1907, II, 483). — Tetramethyldiamidodiphenylmethan, $CH_2[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, färbt sich in essigsaurer Lsg. durch PbO_2 (nicht durch Bleisalze) hitzebeständig blau, noch bei 1:3 000 000. A. TRILLAT (*Compt. rend.* 136, 1205; *C.-B.* 1903, II, 68); J. L. BRETON (*Ann. Chim. Phys.* [7] 30, (1903) 554). — Ein Gemisch von $PbCl_2$ und KJ, das über konz. H_2SO_4 getrocknet ist, zeigt im Dunkeln wie im Licht nach 10, bei 100° nach 3 Tagen eine Gelbfärbung, die allmählich tiefer wird. Zum Eintritt der Rk. scheint bei den gewöhnlichen Versuchsbedingungen eine Menge von 0,1 mg W.-Dampf erforderlich zu sein. E. PH. PERMAN (*Proc. Roy. Soc.* 79, 310; *C.-B.* 1907, II, 660). — Nachweis von PbO_2 durch Benzidin, G. DENIGÈS (*Précis Chim. anal.*, 4. Aufl., 1913, 72); von basischem neben normalem Salz durch H_2O_2 . ZOTIER.

d) *Nachweis im Analysengang und in besonderen Fällen.* — S. a. im Abschnitt D. — Auffindung im Analysengang. J. CLARENS (*Bull. soc. chim.* [4] 19, 154; *C.-B.* 1916, II, 348); J. SHIBKO (*Chem. N.* 117, 253; *C.-B.* 1918, II, 1080). — Neben Bi. NICKLÈS (*J. Pharm. Chim.* [4] 2, 218; *Bull. soc. chim.* [2] 5, 49; *J. B.* 1865, 714); H. B. CORNWALL (*Chem. N.* 34, 27; *J. B.* 1876, 1003). — Neben Fe und Cu. TEED (*Analyst* 17, (1892) 142; *J. Chem. Soc.* 64, (1893) 242). — Neben Cu nach elektrol. Fällung, mit Essigsäure und K_2CrO_4 . HUGOUNENQ (*J. Pharm. Chim.* [5] 27, 14; *C.-B.* 1893, I, 369). — Neben Ag. CHANCEL (*Procès-verbaux des séances de l'Académie des Sci. et Lettres de Montpellier* 1863, 5; *J. B.* 1866, 803); A. JOHNSTONE (*Chem. N.* 60, (1889) 309); GIRARD (*Ann. chim. anal.* 5, 56; *C.-B.* 1900, I, 691). — Neben andern Sulfiden. Durch Verreiben mit $KHSO_4$. E. JANNETAZ (*Compt. rend.* 77, (1873) 138; 78, (1874) 852). — Von Bleibromat im Papier. J. WOLFF (*Rev. intern. falsif.* 10, 134; *C.-B.* 1897, II, 810). — In Eisen-erzen. Niederschlagen durch Cd und elektrol. Abscheidung als PbO_2 , noch 0,5 mg Pb in 1 g nachweisbar. A. DEROS (*Compt. rend.* 97, 1068; *C.-B.* 1883, 821). — In Säuren. In H_2SO_4 durch HCl unter Kühlen, Opalescenz; in Weinsäure durch HCl nach Behandeln der Asche mit H_2SO_4 . FR. L. TEED (*Analyst* 17, 142; *C.-B.* 1892, II, 536). In Weinsäure durch H_2S nach Neutralisieren mit NH_3 , E. KLINGELHÖFFER (*N. Jahrb. Pharm.* 39, (1873) 86). In Weinsäure und Citronensäure kolorimetrisch durch H_2S -W. oder besser $(NH_4)_2S$ in

NH₃-Lsg. R. WARINGTON (*J. Soc. Chem. Ind.* 12, 97; *C.-B.* 1893, I, 711). — Im ZnO durch Na₂HPO₄ in amkal. gemachter essigsaurer Lsg., BRENSTEIN (*Pharm. Z.* 35, 282; *C.-B.* 1890, I, 1030); durch KJ. L. KROEBER (*Ap. Ztg.* 28, 606; *C.-B.* 1913, II, 1254). — In Na₂CO₃-Lsg., durch H₂O₂ bis 2,5 mg in 1 l. V. ZOTIER (*Bull. soc. chim.* [4] 21, (1917) 244; *C.-B.* 1918, I, 814). — In Aluminiumacetatlsg. (PbSO₄ in Solutio Burowi). Z. ZAWALKIEWICZ (*Pharm. Post* 51, 38; *C.-B.* 1918, I, 577). — In Wismutsubnitrat. G. GUERIN (*J. Pharm. Chim.* [7] 8, 422; 10, 22; *C.-B.* 1913, II, 2168; 1914, II, 591). — In Weinstein. H. HAER (*Pharm. C.-H.* 11, 50; *Z. anal. Chem.* 9, (1870) 535). — In Farben. ED. SPAETH (*Pharm. C.-H.* 53, 703; *C.-B.* 1912, II, 550). — In Zinn-geschirren oder verzinnten Gefäßen, durch 1 Tropfen HNO₃ und ein wenig verd. KJ-Lsg. nach Entfernung der Säure, als PbJ₂ (noch 1% Pb durch Gelbfärbung nachweisbar). FORDOS (*Compt. rend.* 80, 794; *Bull. soc. chim.* [2] 23, 346; *Z. anal. Chem.* 14, 389; *J. B.* 1875, 158). HNO₃ durch Eisessig ersetzt. A. BONIERRE (*Compt. rend.* 80, 961; *J. B.* 1875, 158). Der durch HNO₃ entstandene Fleck soll vor Zusatz des KJ mit stark verd. KOH betupft werden. A. PÜRCKHAUER (*N. Repert.* 24, 724; *J. B.* 1875, 158). — In Glas und Email, A. FRANK (*Polyt. C.-B.* 1889, 117; *Chem. Ztg.* 13, 80; *C.-B.* 1889, I, 549); durch Reduktion im Gasgebläse oder vor dem Lüthrohr, M. MÜLLER (*Sprechsaal; Polyt. Notizbl.* 35, 280; *C.-B.* 1888, 729); durch HNO₃ und KJ. J. GRÜNWARD (*Oesterr. Chem. Ztg.* [2] 11, 271; *C.-B.* 1908, II, 1644). — Im Wasser. P. BRETEAU (*J. Pharm. Chim.* [7] 12, (1915) 68). Vermeiden des Eindampfens durch Versetzen mit HgCl₂ und NH₄Cl sowie Sättigen mit H₂S und Erhitzen im H₂S-Strom. U. ANTONI u. T. BENELLI (*Gazz. chim. ital.* 26, 218; *C.-B.* 1896, I, 1175). Durch CaCO₃ + NaOH (0,1 mg in 1 l). I. M. KOLTHOFF (*Pharm. Weekbl.* 53, (1916) 1739; *C.-B.* 1917, I, 1138). Kolorimetrisch durch H₂S bei Ggw. von Cu, Fe, Sn, Beseitigung der Fehlerquellen, E. R. BUDDEN u. H. HARDY (*Analyst* 19, 169; *C.-B.* 1894, II, 625); durch Schütteln mit Na₂HPO₄, Lösen des Nd. in verd. HNO₃ und Einleiten von H₂S, J. C. BERNSTROP (*Chem. Ztg.* 20, (1896) 1020; *C.-B.* 1897, I, 263); durch (NH₄)₂HS, A. LIEBRICH (*Chem. Ztg.* 22, 225; *C.-B.* 1898, I, 1151); durch Na₂S in amkal. oder KCN-Lsg., J. TILLMANS u. H. MILDNER (*Z. angew. Chem.* 28, (1915) 465); durch K₂Cr₂O₇, noch 1:3500000 nachweisbar. S. HARVEY (*Analyst* 15, 68; *C.-B.* 1890, I, 836). Durch K₂CrO₄ nach Fällung mit amkal. Zinklsg. BELLOCQ (*J. Pharm. Chim.* [6] 13, 56; *C.-B.* 1901, I, 421). Durch Fällung mit H₂S und Prüfen mit K₂CrO₄, C. GULDENSTEEDE-EOELINO (*Nederl. Tijdschr. Pharm.* 8, 113; *C.-B.* 1896, I, 1082); mit K₂Cr₂O₇, H. WEFERS BETTING (*Nederl. Tijdschr. Pharm.* 8, 303; *C.-B.* 1896, II, 930). Durch Tetramethyldiamidodiphenylmethan. TRILLAT (*Compt. rend.* 136, 1205; *C.-B.* 1903, II, 68). Durch Citarin. L. VANINO (*Koll. Ztg.* 20, 122; *C.-B.* 1917, I, 941). Elektrol. an einem kathodischen Pt-Draht. MAYENÇON u. BEROERET (*Compt. rend.* 78, 484; *J. B.* 1874, 278). — In Mineralwässern. G. BISCHOF (*Z. anal. Chem.* 18, 73; *C.-B.* 1879, 183); kolorimetrisch durch gesättigtes H₂S-Wasser. BUDDEN u. HARDY. Auch in Limonaden durch H₂S oder (NH₄)₂HS. FR. L. TEED (*Analyst* 17, 142; *C.-B.* 1892, II, 556). — In Nahrungs- und Genußmitteln. In fl. Konserven kolorimetrisch durch gesättigtes H₂S-Wasser. BUDDEN u. HARDY. In Limonaden, Mineralwässern usw. kolorimetrisch durch (NH₄)₂HS. TEED. In Weinen, Hefen und Tresteren. C. F. MUTTELET (*Ann. Fals.* 9, (1916) 298). — Toxikologisch. HUGOUNEQ (*J. Pharm. Chim.* [5] 27, 14; *C.-B.* 1893, I, 369); G. MEILLÈRE (*J. Pharm. Chim.* [6] 16, (1902) 465; *C.-B.* 1903, I, 200); F. PANCIER (*Bull. sci. pharmacol.* 20, 261; *C.-B.* 1913, II, 309). In Schußwunden. G. DEMTER (*Viertelj. ger. Med.* [3] 50, 174; *C.-B.* 1915, II, 1263); TH. LOCHTE u. A. FIEDLER (*Viertelj. ger. Med.* [3] 47, (1914) 68; *C.-B.* 1915, I, 577); TH. LOCHTE u. E. DANZIOER (*Viertelj. ger. Med.* [3] 49, 7; *C.-B.* 1915, I, 1186). Nach Steckschuß in der Lumbalf. F. SCHLESINGER (*Münch. Med. Wchschr.* 65, (1918) 39). — In tierischen Organen. A. GUSSEROW (*Arch. pathol. Anat.* 21, 444; *Z. anal. Chem.* 1, (1862) 120); V. LEHMANN (*Z. physiol. Chem.* 6, 1; *C.-B.* 1882, 253); MEILLÈRE. — Im Harn, durch H₂S nach Zerstoren der organischen Stoffe durch HCl und KClO₃, L. K. FRANKEL (*Chem. N.* 63, 5; *C.-B.* 1893, II, 294); unter Zusatz von H₂SO₄, G. MEILLÈRE (*J. Pharm. Chim.* [7] 10, (1919) 225; *Ann. chim. anal.* 20, (1916) 73; *C.-B.* 1915, I, 636; 1917, I, 533); elektrol. nach Eindampfen mit HNO₃ (1 mg Pb(NO₃)₂ in 1 l). P. WEINIART (*Pharm. C.-H.* 37, (1896) 759; *C.-B.* 1897, I, 129). — Nachweis von Spuren an einem Messer. A. H. SCHIRM u. D. H. WESTER (*Pharm. Weekbl.* 54, (1917) 1346; *Ber. d. Pharm. Ges.* 28, (1918) 127).

e) *Nachweis anderer Elemente in Bleistoffen.* — Bi in Bleierzen. D. CODA (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 62, 81; *C.-B.* 1903, I, 936). — Schwerspat, Ocker und Orange II in Mennige. FREISE (*Ann. chim. anal.* 11, 176; *C.-B.* 1906, II, 166). — Cu im Pb(C₂H₃O₂)₂. A. SCHNEIDER (*Pharm. C.-H.* 36, 550; *C.-B.* 1895, II, 1052). — [S. a. unter C. und D.]

B. *Quantitative Bestimmungen.* a) *Elektrolytisch.* — Als PbO_2 meist, aus HNO_3 -Lsg. C. LUCKOW (*Dingl.* 178, (1865) 42; *Z. anal. Chem.* 19, (1880) 3, 15); MANSFELD'SCHE OBER-BERG- u. HÜTTEN-DIREKTION (*Z. anal. Chem.* 8, (1869) 24; 11, (1872) 12); W. HAMPE (*Z. anal. Chem.* 13, (1874) 183); W. C. MAY (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 6, (1873) 255; *Z. anal. Chem.* 14, (1875) 347); A. RICHE (*Compt. rend.* 85, 226; *C.-B.* 1877, 646); A. MILLET (*Bull. soc. chim.* [2] 32, 2; *C.-B.* 1879, 490); SCHUCHT (*Z. anal. Chem.* 22, (1883) 487); WIELAND (*Ber.* 17, 1611; *J. B.* 1884, 1542); F. RÜDORFF (*Z. angew. Chem.* 1892, 198); J. MEDICUS (*Ber.* 25, 1490; *C.-B.* 1892, II, 673); H. THOMÄLEN (*Chem. Ztg.* 18, 1355; *C.-B.* 1894, II, 667); A. CLASSEN (*Ber.* 27, (1894) 163; *Quant. Analyse durch Elektrolyse*, 5. Aufl., Berlin 1908, 123); A. KREICHGAUER (*Ber.* 27, (1894) 315; *Z. anorg. Chem.* 9, (1895) 89; *C.-B.* 1894, I, 603; 1895, II, 416); O. VON GEISE (*Z. Elektrochem.* 2, 586, 598; *C.-B.* 1896, I, 1209, 1284); A. CLASSEN (*Z. Elektrochem.* 2, 618; *C.-B.* 1896, II, 63); B. NEUMANN (*Chem. Ztg.* 20, (1896) 381); WEINKART (*Pharm. C.-H.* 37, (1896) 759); A. HOLLARD (*Bull. soc. chim.* [3] 19, (1898) 911; *C.-B.* 1899, I, 63); H. NISSENSON u. H. DANNEEL (5. intern. Kongress angew. Chem.; *Z. Elektrochem.* 9, (1903) 760); E. F. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* 27, 1287; *C.-B.* 1905, II, 1832); A. HOLLARD u. L. BERTAUX (*Metall-Anal. auf elektrochem. Wege*, deutsch von F. Warschauer, Berlin 1907, 50, 87, 118); G. VORTMANN (*Ann.* 351, 283; *C.-B.* 1907, I, 1512); A. FISCHER (*Elektroanal. Schnellmeth.*, Stuttg. 1908, 173); H. ALDERS u. A. STÄHLER (*Ber.* 42, 2685; *C.-B.* 1909, II, 752); F. A. GOOCH u. F. B. BRYER (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 27, 59; *Z. anorg. Chem.* 61, 286; *C.-B.* 1909, I, 874); H. J. S. SAND (*Chem. N.* 100, (1909) 269; *C.-B.* 1910, I, 383); A. FISCHER u. O. SCHEEN (*Chem. Ztg.* 34, 477; *C.-B.* 1910, I, 2034). Mit kleiner Kathode. F. A. GOOCH u. M. KOBAYASHI (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 43, (1917) 391). Unter vermindertem Druck. F. FISCHER u. E. SPECHER (*Z. Elektrochem.* 18, (1912) 809). — Als Metall. [s. a. Elektrolyse, S. 119 ff.] G. PARODI u. A. MASCAZZINI (*Gazz. chim. ital.* 7, (1877); 8, (1878); *Ber.* 10, (1877) 1098; *Z. anal. Chem.* 18, (1879) 588); LUCKOW; A. CLASSEN (*Ber.* 14, (1881) 1096); CLASSEN u. VON REISS (*Ber.* 14, (1881) 1622); WIELAND; A. F. LINN (*J. Am. Chem. Soc.* 24, 435; *C.-B.* 1902, I, 1396); R. GARTENMEISTER (*Chem. Ztg.* 37, 1281; *C.-B.* 1913, II, 1941); E. P. SCHOCH u. D. J. BROWN (*J. Am. Chem. Soc.* 38, 1660; *C.-B.* 1916, II, 1074). — Als Amalgam. G. VORTMANN (*Ber.* 24, 2749; *J. B.* 1891, 2404; *C.-B.* 1891, I, 774); ALDERS u. STÄHLER. — Als Metall und PbO_2 . A. BRAND (*Z. anal. Chem.* 28, (1889) 595).

b) *Sonstige Gewichtsanalyse.* 1. *Metall.* — Durch Al in Ggw. von HCl. G. TOROSSIAN (*J. Ind. Eng. Chem.* 8, (1916) 331; *C.-B.* 1918, I, 477). Aus der Lsg. von PbSO_4 in h. NH_4Cl -Lsg. A. H. LOW (*J. Am. Chem. Soc.* 6, (1892) 664; *C.-B.* 1893, I, 666). Durch Zink. F. STOLBA (*J. prakt. Chem.* 101, 150; *J. B.* 1867, 847).

2. *Oxyde.* — Wägungsform als PbO durch Glühen von Pb(OH)_2 , PbCO_3 und $\text{Pb(NO}_3)_2$. — Fällung als PbO_2 durch Chlor. SIMON; RIVOT; BEUDANT u. DAGUIN (*Ann. Min.* [5] 4, 221; *Compt. rend.* 37, 126; *J. Pharm. Chim.* [3] 24, 269; *J. B.* 1853, 36). Man leitet Cl in die mit $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ versetzte und erhitzte Lsg. und verwandelt das leicht an der Glaswand haftende PbO_2 in PbCl_2 oder PbSO_4 . H. ROSE (*Pogg.* 110, 411; *Z. Chem.* 1860, 625; *J. B.* 1860, 660). — Durch Br. Man erwärmt die Lsg. gelinde und läßt einen Br-Gasstrom darüber streichen. L. MEDICUS (*Ber.* 25, 2490; *C.-B.* 1892, II, 673).

3. *Sulfid.* — Aus alkal. oder (weniger gut) aus saurer Lsg. durch H_2S . Das PbS wird nach dem Auswaschen, Trocknen bei 105° und Wägen durch Na_2SO_3 von mitgefälltem S befreit und nach nochmaligem Auswaschen und Trocknen bei 105° wieder gewogen. J. LÖWE (*J. B. Physik. Ver.* 1857/58; *J. prakt. Chem.* 77, 73; *J. B.* 1859, 692). Man wäscht auf gewogenem Filter mit H_2S -W., 95%ig. A. allein und im Gemisch mit gleichen Vol. Ae. und CS_2 , sowie schließlich mit abs. Ae. und trocknet in der Leere über H_2SO_4 . J. A. MULLER (*Bull. soc. chim.* [3] 31, (1904) 1303; *C.-B.* 1905, I, 297). Man glüht mit S im H-Strom. H. ROSE (*Pogg.* 110, 134; *Z. Chem.* 1860, 557; *J. B.* 1860, 644). Die Ergebnisse werden leicht zu niedrig. RODWELLS (*J. Chem. Soc.* [2] 1, (1863) 42). Man glüht in H 5 bis 10 Min. schwach. A. SOUCHAY (*Z. anal. Chem.* 4, 63; *J. B.* 1865, 716; *C.-B.* 1866, 771). Das aus zinkhaltiger mit H_2SO_4 angesäuertem Lsg. gefällte PbS enthält stets ZnS. A. VOGEL d. J. (*N. Repert.* 5, 289; *C.-B.* 1856, 784; *J. B.* 1856, 748). Einfluß des HCl auf die Fällbarkeit: M. MARTIN (*J. prakt. Chem.* 67, 371; *C.-B.* 1856, 501; *J. B.* 1856, 720). Bei Ggw. von CaCl_2 wird PbS schon durch einen bedeutend geringeren Ueberschuß von HCl als sonst wieder gel. K. H. MERTONS (*Pharm. C.-H.* 34, 273; *C.-B.* 1893, II, 156). — Durch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ aus h. PbCl_2 -Lsg. FR. FAKTOR (*Z. anal. Chem.* 39, (1900) 352).

4. *Sulfid.* — G. S. JAMIESON (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 40, 157; *C.-B.* 1915, II, 1056); H. PELLET (*Ann. chim. anal.* 18, (1913) 475; 21, (1916) 114; *C.-B.* 1914, I, 427).

5. *Sulfat.* — Durch H_2SO_4 . TREADWELL (*Lehrb. anal. Chem.*, 4. Aufl., II, 128), sowie reichhaltige andere Literatur; A. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] 14, (1878) 214).

Das bei Ggw. von NaNO_3 gefällte PbSO_4 enthält stets etwas Nitrat. A. VOGEL d. J. Alkalisulfate als Fällungsmittel liefern alkalihaltige Ndd. Wäscht man lange, so löst sich PbSO_4 erheblich. LEVOL (*Répert. Chim. appl.* 4, 21; *Z. Chem.* 1862, 155; *J. B.* 1862, 607). Bei Ggw. überschüssiger K-Salze durch überschüssige H_2SO_4 . FR. G. BELTON (*Chem. N.* 91, 191; *C.-B.* 1905, I, 1552). Durch $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ als PbSO_4 , das bei längerer Einw. unvollständig in PbO_2 übergeht. Die Fällung ist bequemer als die durch H_2SO_4 und A. Schneller erfolgt sie bzw. die Umwandlung in PbO_2 bei 80° in Ggw. von etwas AgNO_3 . M. DITTRICH u. A. REISE (*Bcr.* 38, 1829; *C.-B.* 1905, II, 75). Wägung als PbSO_4 nach Fällung als PbS . F. JEAN (*J. Pharm. Chim.* [6] 7, 230; *C.-B.* 1898, I, 859); TREADWELL; A. CLASSEN (*Ausgewählte Methh. d. anal. Chem., Braunschw.* 1901, 19); MEINEKE (*Lehrb. d. chem. Anal.* 1904, II, 57).

6. *Chlorid.* — CLASSEN (18).

7. *Jodat.* — Durch HJO_3 oder Alkalijodate wird das Pb vollständiger gefällt als durch H_2SO_4 und Alkohol. CH. A. CAMERON (*Chem. N.* 38, 145; *C.-B.* 1878, 696); aus essigsaurer Lsg. E. RUPP mit L. KRAUSS (*Arch. Pharm.* 241, (1903) 435).

8. *Phosphat.* — G. VORTMANN u. A. BADER (*Z. anal. Chem.* 56, (1917) 577; *C.-B.* 1918, I, 478).

9. *Karbonat.* — Man fällt mit $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2(\text{CO}_3)_3$ und überschüssigem NH_3 , trocknet in gelinder Wärme und wägt mit dem Filter. LEVOL.

10. *Oxalat.* — Bei der Fällung mit Oxalsäure unter Zusatz von überschüssigem NH_3 läßt sich ein Verlust von mindestens 1% nicht vermeiden. LEVOL. Man fällt die essigsaurer Lsg. mit Oxalsäure. W. BÖTTGER u. W. POLLATZ (*Pharm. Post.* 40, 679; *C.-B.* 1907, II, 1659).

11. *Chromat.* — Aus essigsaurer Lsg. durch $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ oder K_2CrO_4 . W. DIEHL (*Chem. Ind.* 6, (1835) 157; 9, 494; *C.-B.* 1888, 630).

12. *Phosphormolybdat.* — Fällern mit wss. Phosphormolybdänsäure bei lebhaftem Sieden. H. BEUF (*Bull. soc. chim.* [3] 3, 852; *C.-B.* 1890, II, 218).

c) *Maßanalytische Bestimmungen.* — Zusammenstellung bekannter Methh. und Verbesserungen einiger. A. LONGI u. L. BONAVIA (*Gazz. chim. ital.* 26, (1896) I, 327; *Z. anorg. Chem.* 17, (1899) 156; *C.-B.* 1896, II, 210); A. LESCOEUR u. DELSAUX (*Bull. soc. chim.* [3] 17, 26; *C.-B.* 1897, I, 334).

1. *Jodometrisch.* — Oxydation zu PbO_2 durch Chlorkalk-Lsg., Zusatz von überschüss. KJ-Lsg. und Titrieren des J mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. LINDEMANN u. MOTTEU (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 812; *C.-B.* 1893, II, 1108). Digerieren des PbO_2 mit KJ, Essigsäure und $\text{Na}_2\text{H}_2\text{O}_4$. W. DIEHL (*Dingl.* 246, 196; *C.-B.* 1883, 6); G. TOPF (*Z. anal. Chem.* 26, (1887) 296); V. FARSÖZ (*Z. anal. Chem.* 46, (1907) 310). [S. ferner e. 2., S. 176.] — Lösen von PbJ_2 (nach Fällern von PbSO_4 , Lösen in NaOH und Fällern mit KJ in Ggw. von HNO_3 in verd. HCl und Titrieren mit (NH_4SCN) in Ggw. von Chloroform. A. ALDER u. M. F. COOLBAUGH (*J. Ind. Eng. Chem.* 6, 398; *C.-B.* 1914, II, 166). — Fällern als Jodat und Umsetzen des überschüssigen KJO_3 mit Jod, E. RUPP mit L. KRAUSS (*Arch. Pharm.* 241, 435; *C.-B.* 1903, II, 1024); oder Titrieren der überschüssigen HJO_3 im Filtrat durch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. CH. A. CAMERON (*Chem. N.* 38, 145; *C.-B.* 1878, 696). Besonders zur schnellen Prüfung von Bleizucker geeignet. L. MOSER (*Chem. Ztg.* 30, 9; *C.-B.* 1906, I, 400). — Fällern als Chromat. Mit CrO_3 aus PbSiF_6 oder $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$; Titrieren des Ueberschusses im Filtrat mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und KJ. F. FISCHER, K. THIELE u. E. B. MAXTED (*Ztschr. anorg. Chem.* 67, (1910) 339). Fällern mit K_2CrO_4 oder $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Versetzen des Filtrats mit H_2SO_4 und KJ, Titrieren mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, O. SASSE (*Pharm. Z.* 36, (1891) 659; *C.-B.* 1892, I, 183); mit HCl und KJ. H. A. GUESS (*Lead a. Zinc News* 8, (1904) Nr. 5; *Trans. Am. Inst. Min. Eng.* 35, (1905) 359; *Z. angew. Chem.* 18, (1905) 29; *Chem. Ztg.* 28, (1904) 253); G. CERVI (*Ind. chim.* 6, 289; *C.-B.* 1904, II, 1343); O. MAYER (*Pharm. Z.* 51, 299; *C.-B.* 1906, I, 1715); vgl. O. SASSE (*Pharm. Z.* 51, (1906) 341); LONGI u. BONAVIA; I. M. KOLTHOFF (*Pharm. Weekbl.* 57, 934; *Chem. Ztg.* 44, (1920) II, 241). Versetzen des überschüssigen $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ mit As_2O_3 und Titrieren mit 0.1n. J-Lsg. F. J. POPE (*J. Am. Chem. Soc.* 18, 737; *C.-B.* 1896, II, 687; *Z. anal. Chem.* 42, (1903) 632). Lösen des PbCrO_4 in HCl , Zusetzen von KJ und Titrieren des Jods. J. WADDELL (*J. Ind. Eng. Chem.* 3, (1911) 638; *Z. angew. Chem.* 25, (1912) 2323; *Analyst* 41, (1916) 270; *C.-B.* 1917, I, 129).

2. *Alkalimetrisch und acidimetrisch.* — Alkalimetrisch unter Verwendung von zwei Indikatoren (Helianthin und Phenolphthalein). H. LESCOEUR u. DELSAUX (*Bull. soc. chim.* [3] 17, (1897) 55). — Man fällt durch Na_2SO_4 , $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ oder $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, neutralisiert

unter Versetzen mit Phenolphthalein durch KOH, kocht mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ und titriert mit 0.2 n. HCl oder H_2SO_4 zurück. RUOSS (*Z. anal. Chem.* 37, 426; *C.-B.* 1898, II, 606). Zusatz zu überschüssigem KCN und Titrieren mit 0.25 bis 0.5 n. Säure. E. RUPP (*Chem. Ztg.* 34, 121; *C.-B.* 1910, I, 1055). Titrieren der aus PbSO_4 durch H_2S frei gemachten H_2SO_4 . F. D. MILES (*J. Chem. Soc.* 107, 988; *C.-B.* 1915, II, 807).

3. *Mit Kaliumpermanganat.* — Unmittelbar titriert; bei Ggw. von H_2SO_4 , F. MOHR (*Z. anal. Chem.* 12, (1873) 147); von etwas KOH, NH_3 , Na_2CO_3 oder aufgeschwemmten ZnO , A. E. HASWELL (*Dingl.* 241, 393; *C.-B.* 1891, 708), H. v. JÜRTNER (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* 29, (1881) 664; *C.-B.* 1882, 58); in alkal. Lsg. bei Ggw. von BaSO_4 bzw. KNO_3 , H. BOLLENBACH (*Z. anal. Chem.* 36, 582; *C.-B.* 1907, II, 1550); bzw. *Chem. Ztg.* 33, 1142; *C.-B.* 1909, II, 1944). Keine zuverlässigen Ergebnisse. J. F. SÄCHER (*Chem. Ztg.* 33, (1909) 1321; *C.-B.* 1910, I, 683). — Mittelbar nach Fällen des Pb als PbO_2 , durch Br-W., SCHLOSSBERG (*Z. anal. Chem.* 41, (1902) 735; *C.-B.* 1903, I, 358); durch $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ und Lösen in überschüssigem säurehaltigem H_2O_2 . E. J. ERICSON (*J. Am. Chem. Soc.* 26, 1135; *C.-B.* 1904, II, 1342). Nach Fällung als Oxalat. Titrieren des PbC_2O_4 in Ggw. von H_2SO_4 . R. C. COWLEY u. J. P. CATFORD (*Pharm. J.* [4] 15, 149; *C.-B.* 1902, II, 823). Fällung mit einem Ueberschuß von Oxalsäure und NH_3 und Titrieren der Oxalsäure entweder im gefällten Salz oder im Filtrat. W. HEMPEL (*Mém. sur l'emploi de l'acide oxalique dans les dosages à liqueurs titrées, Lausanne* 1853; *J. B.* 1853, 629); MOHR (*Ann.* 86, 129; *J. B.* 1853, 615). Brauchbar, LONGI u. BONAVIA; unbrauchbar. J. F. SÄCHER (*Chem. Ztg.* 33, (1909) 1257; *C.-B.* 1910, I, 202). Ferner A. H. LOW (*J. Am. Chem. Soc.* 15, (1893) 548). Nach Fällen in essigsaurer Lsg. [s. Verf. 10. unter b) (S. 168)], BÖTTGER mit POLLATZ; in Ggw. von 50% Eisessig, H. L. WARD (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 33, 334; *Z. anorg. Chem.* 77, 257; *C.-B.* 1912, I, 2072), R. L. MORRIS (*Chem. Drugg.* 91, 242; *J. Soc. Chem. Ind.* 38, (1919) A., 251); nach Fällen als Oxalat in alkoh. essigsaurer Lsg. F. C. KNIGHT (*J. Anal. Chem.* 6, (1892) 613; *Chem. N.* 67, 128, 137; *C.-B.* 1893, I, 666). — Nach Fällen als PbCrO_4 , PELLET (*Compt. rend.* 83, (1876) 248), LONGI u. BONAVIA, und Reduzieren des überschüssigen $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ mit SO_2 . G. GEORGIS (*Gazz. chim. ital.* 26, (1896), II, 522; *Bull. soc. chim.* [3] 18, (1897) 953; *Z. anal. Chem.* 42, (1903) 633). — Nach Fällen mit $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. GRÄGER (*J. prakt. Chem.* 96, (1865) 330; *Z. anal. Chem.* 4, (1865) 438); LONGI u. BONAVIA. — Nach Fällen mit Phosphormolybdänsäure, Zusatz von H_2SO_4 und Zn und einstündigem Erhitzen. H. BEUF (*Bull. soc. chim.* [3] 3, 852; *C.-B.* 1890, II, 218). — Nach Umsetzen von PbCl_2 mit MnCO_3 . A. BACOVESCU u. E. VLAVUTA (*Ber.* 42, 2638; *Bul. soc. Rom.* 18, 175; *C.-B.* 1909, II, 863). — Nach Kochen von PbS mit $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. J. HANUS (*Z. anorg. Chem.* 17, 111; *C.-B.* 1898, II, 381).

4. *Mit Kaliummono- und -dichromat.* — Mit K_2CrO_4 und Diphenylcarbazidacetat als Indikator. B. ONDO u. A. BERETTA (*Gazz. chim. ital.* 39, I, 675; *C.-B.* 1909, II, 934). — Mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Unmittelbar. Ohne Indikator. G. BIANCHI (*Boll. Chim. Farm.* 46, 385; *C.-B.* 1907, II, 425). Mit AgNO_3 als Indikator. H. SCHWARZ (*Dingl.* 169, (1863) 284; *Z. anal. Chem.* 2, (1863) 378); LYTE (*Chem. N.* 30, 293; *J. B.* 1874, 996); ALLER (*Iron* 1893, Nr. 1033; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* 52, 106; *C.-B.* 1893, I, 858); A. P. LAURIE (*Chem. N.* 68, 211; *C.-B.* 1893, II, 1106); J. H. WAINWRIGHT (*J. Am. Chem. Soc.* 19, 389; *C.-B.* 1897, II, 222); LONGI u. BONAVIA. — Mittelbar. [S. a. unter 1. und 3.] Rücktitrieren des überschüssigen $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, W. DIEHL (*Z. anal. Chem.* 19, (1880) 306), LONGI u. BONAVIA, I. M. KOLTHOFF (*Pharm. Weekbl.* 57, 934; *Chem. Ztg.* 44, (1920), II, 241); mit FeSO_4 , C. u. J. J. BERINGER (*Text-Book of Assaying, London* 1908, 214), G. LUNGE (*Chem. techn. Untersuchungsmethh., Berlin* 1910, II, 670); mit $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ und $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ zum Tüpfeln, A. S. CUSHMAN u. J. HAYES-CAMPBELL (*J. Am. Chem. Soc.* 17, (1895) 900; *C.-B.* 1896, I, 69), LONGI u. BONAVIA; mit As_2O_3 , R. NAMIAS (*Gazz. chim. ital.* 22, I, 508; *J. B.* 1892, 2488). — B. von PbO_2 und Reduktion mit SnCl_2 , worauf dessen Ueberschuß titriert wird. STRENG (*Pogg.* 92, 57; *Ann.* 92, 411; *J. prakt. Chem.* 62, 306; *J. B.* 1854, 719). — Nach Fällung von PbS bei kleinen Mengen. FR. AUERBACH u. H. PICK (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 45, (1913) 191).

5. *Mit Ammoniummolybdat.* — Ohne Tüpfeln. J. F. SÄCHER (*Koll. Z.* 19, (1916) 276; *C.-B.* 1917, I, 1139). — Unter Tüpfeln mit Tannin. C. SCHINDLER (*Z. anal. Chem.* 27, 137; *C.-B.* 1888, 730); ALEXANDER (*Eng. Min. J.* 55, Nr. 13; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* 52, 201; *C.-B.* 1893, II, 293); G. KROUPA (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 52, 201; *C.-B.* 1893, II, 293); LONGI u. BONAVIA. Das genaueste und schnellste Verf. J. F. SÄCHER (*Chem. Ztg.* 32, (1908) 62; 33, (1909) 1257; *C.-B.* 1910, I, 202); LINDT (*Z. anal. Chem.* 57, 71; *C.-B.* 1918, I, 1071). — Best. kleiner Mengen. A. V. ELSDEN u. J. F. STANSFIELD (*J. Chem. Soc.*

103, 1039; C.-B. 1913, II, 1083). Einfluß des Wolframs. H. LAVERS (*Chem. N.* 109, 97; C.-B. 1914, I, 1376). In Ggw. von Ca zu hohe Werte. C. O. BANNISTER u. W. McNAMARA (*Analyst* 37, 242; C.-B. 1912, II, 455).

6. Mit Kaliumferrocyanid. — Indikator FeCl₃, YVON (*J. Pharm. Chim.* [5] 19, 18; C.-B. 1889, I, 144); (UO₂)(NO₃)₂, LONGI u. BONAVIA; (UO₂)(C₂H₃O₂)₂, A. C. BEEBE (*Chem. N.* 73, (1896) 18; *Z. anal. Chem.* 36, (1897) 58), J. F. SACHER (*Chem. Ztg.* 33, (1909) 1257); das elektrometrische Potential. E. MÜLLER (*Z. angew. Chem.* 32, (1919) 351).

7. Verschiedene Verfahren. — Mit Na₂S. DOMONTE bei SCHWARZ (*Die Maßanalyse* 1850, 86); CASAMAJOR (*Ann. Chim. Phys.* [5] 26, (1882) 41); LONGI u. BONAVIA; H. KOCH (*Chem. Ztg.* 32, 124; C.-B. 1908, I, 1090). — Mit K₂SO₄, MEINEKE (*Lehrb. chem. Analyse* 1904, II, 61); KHSO₄. BALLING (*Chem. Ztg.* 5, (1881) 395). — Titrieren mit Na₂HPO₄ bei Ggw. von Na₂C₂H₃O₂. P. BAYRAC (*J. Pharm. Chim.* [5] 28, (1893) 500; C.-B. 1894, I, 108). Fällern durch Na₂HPO₄ und Zurücktitrieren mit Pb(NO₃)₂. BAYRAC (a. a. O.; *Z. anorg. Chem.* 6, (1894) 206); LONGI u. BONAVIA. — Fällern mit KH₂AsO₄ und Titrieren des Ueberschusses. J. VALENTIN (*Z. anal. Chem.* 54, (1915) 83). — Fällern mit K₂CrO₄ und Titrieren des Ueberschusses mit As₂O₃. M. BIALOBRZESKI (*Pharm. Z. Rusl.* 35, 785; *Z. anal. Chem.* 37, (1898) 445). — Umsetzen von PbS mit AgNO₃ und Titrieren des Ag mit KSCN. BALLING (*Chem. Ztg.* 5, (1881) 80); MEINEKE.

d) Kolorimetrisch. — Färbung durch H₂S. WANKLYN u. CHAPMAN (*Phil. Mag.* [4] 37, 80; *J. B.* 1869, 880); MUIR (*Chem. N.* 33, 11; *J. B.* 1876, 1001); PELOUZE; G. BISCHOF (*Z. anal. Chem.* 18, (1879) 73); S. KITIRAN u. L. LIEBERMANN (*Rev. intern. falsif.* 1, 51; *Chem. Ztg.* 11, (1887) II, 316); (in Ggw. von Cu, Fe, Sn) E. R. BUDDEN u. H. HARDY (*Analyst* 19, 169; C.-B. 1894, II, 625); M. LUCAS (*Bull. soc. chim.* [3] 15, 39; *J. Pharm. Chim.* [6] 3, 459; C.-B. 1896, I, 328, 1284); in W. [s. a. S. 179], H. W. WOODSTRA (*Chem. Weekbl.* 5, 185; *Z. anorg. Chem.* 50, 168; C.-B. 1908, I, 1730; II, 199); A. G. V. HARCOURT (*J. Chem. Soc.* 97, 841; C.-B. 1910, II, 175); M. SIRGFRIED u. W. POZZI (*Biochem. Z.* 61, 149; C.-B. 1914, I, 1899); im Bier, A. W. KNAPP (*J. Soc. Chem. Ind.* 30, 165; C.-B. 1911, I, 1444); in Ggw. von Eisen. J. M. WILKIE (*J. Soc. Chem. Ind.* 28, 736; C.-B. 1909, II, 560). — Durch (NH₄)HS bei Ggw. von KCN, in Weinstein, Weinsäure und Citronensäure. R. R. TATLOCK u. R. T. THOMPSON (*Analyst* 33, 173; C.-B. 1908, II, 100). — Durch K₂CrO₄ und Essigsäure, im Trinkwasser, C. GULDENSTEDEN-EGELING (*Pharm. Weekbl.* 44, 338; C.-B. 1907, I, 1600); durch krist. K₂Cr₂O₇ im Wasser. S. HARVAY (*Analyst* 15, 68; C.-B. 1890, I, 836). — Durch Hämatoxylin. M. R. MOFFART u. H. S. SPIRO (*Chem. Ztg.* 31, 639; C.-B. 1907, II, 433).

e) Gasvolumetrisch. — Aus PbCrO₄ durch Messen des nach Zusatz von H₂SO₄ mit H₂O₂ entwickelten O; schneller durch Fällern einer gemessenen Menge titrierter K₂Cr₂O₇-Lsg. in der Hitze und gasvolumetrische Best. des unzers. K₂Cr₂O₇ nach Zusatz von verd. H₂SO₄. A. BAUMANN (*Z. angew. Chem.* 1891, 318; C.-B. 1891, II, 226).

C. Trennungen. — Von:

a) Aluminium. — F. HUNDESHAGEN (*Z. öffentl. Chem.* 4, 673; C.-B. 1898, II, 830).

b) Antimon. — Elektrolytisch. LE ROY W. MC CAY (*J. Am. Chem. Soc.* 36, (1914) 2379; C.-B. 1915, I, 855). — Durch H₂SO₄. STRENG (*Dingl.* 151, (1859) 389); PROBST. — Durch Alkalicarbonat. DEMARÇAY (*Ann. Chim. Phys.* 55, 398; *Berz. J. B.* 14, (1833) 140). — Durch Schmelze mit Alkalischmelze, BRUNNER (*Pogg.* 49, 135; *Berz. J. B.* 19, (1840) 280); nichts Nenes. G. T. DOUGHERTY (*Chem. N.* 50, 278, *J. B.* 1884, 1584). — Als Phosphat. G. VORTMANN u. A. BADER (*Z. anal. Chem.* 56, (1917) 577; C.-B. 1918, I, 478). — Erhitzen der Sulfide in Br-Dampf, P. JANNASCH u. W. REMMLER (*Ber.* 26, 1422; *J. B.* 1893, 2145), JANNASCH u. NIEDERHOFHEIM (*Z. anorg. Chem.* 9, (1895) 208); im HCl-Strom. L. ANDREWS (*J. Am. Chem. Soc.* 17, 869; *J. B.* 1895, 2871); P. JANNASCH u. E. HELMANN (*J. prakt. Chem.* [2] 74, (1906) 473; C.-B. 1907, I, 423); vgl. P. JANNASCH (*Prakt. Leitfaden d. Gew.-Analyse*, 2. Aufl., 266); A. HOLLARD u. L. BERTIAUX (*Metall-Anal. auf elektrochem. Wege*, deutsch von Fr. Warschauer, Berlin 1907, 67 [I]).

c) Arsen. — Durch H₂S und nach dem Lösen in NaClO durch H₂SO₄, F. JEAN (*J. Pharm. Chim.* [6] 7, 230; C.-B. 1898, I, 859); in Gummiwaren. W. SCHMITZ (*Gummi-Ztg.* 28, 453; C.-B. 1914, I, 496). — Im HCl-Strom. ANDREWS; P. JANNASCH u. F. SCHMITZ (*Z. anorg. Chem.* 9, 274; C.-B. 1895, II, 414); JANNASCH u. HELMANN; C. FRIEDHEIM n.

L. JACOBIOUS (*Z. anal. Chem.* 44, (1905) 466). Dest. des AsCl_3 nach Zusatz von $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ und HCl . HOLLARD u. BERTIAUX (*I*, 60; *Bull. soc. chim.* [3] 23, (1900) 300). — Durch Elektrolyse, namentlich in Ggw. von freier H_3PO_4 als Pb-Amalgam bei Zusatz von HgNO_3 , H. ALDERS u. A. STÄHLER (*Ber.* 42, 2685; *C.-B.* 1909, II, 753); als PbO_2 aus HFl -Lsg. LE ROY W. Mc CAY (*J. Am. Chem. Soc.* 36, (1914) 2375; *C.-B.* 1915, I, 855). As verzögert die Abscheidung des PbO_2 . A. FISCHER (*Elektroanal. Schnellmeth.*, Stuttgart 1908, 261).

d) *Barium*. — Behandlung der Sulfate mit $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$. J. W. MARDEN (*J. Am. Chem. Soc.* 38, 310; *C.-B.* 1916, I, 1269).

e) *Cadmium*. — Durch verd. H_2SO_4 unter Zusatz von A. ($\frac{1}{6}$ bis $\frac{1}{3}$ Vol. der Lsg.). H. ROSE (*Pogg.* 110, 411; *Z. Chem.* 1860, 625; *J. B.* 1860, 660). — Durch H_2O_2 in alkal. Lsg. P. JANNASCH u. A. RÖTTGEN (*Z. anorg. Chem.* 8, 302; *J. B.* 1895, 2877; *C.-B.* 1895, I, 1042). — Durch Elektrolyse. H. J. SAND (*Proc. Chem. Soc.* 23, 26; *J. Chem. Soc.* 91, 373; *C.-B.* 1907, I, 1460); A. CLASSEN (*Quant. Anal. durch Elektrolyse*, 5. Aufl., Berlin 1908, 250).

f) *Calcium*. — Behandlung der Sulfate mit $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$. E. ERLLENMEYER (*Biochem. Z.* 56, (1913) 330; *C.-B.* 1914, I, 76); MARDEN.

g) *Chrom*. — Elektrolytisch. J. MILBAUER u. I. SETLIK (*J. prakt. Chem.* [2] 99, 85; *C.-B.* 1919, IV, 252).

h) *Eisen*. — Als Nitrate. J. F. SACHER (*Chem. Ztg.* 41, 245; *C.-B.* 1917, I, 1143). Als PbSO_4 . F. HUNDESHAGEN (*Z. öffentl. Chem.* 4, 673; *C.-B.* 1898, II, 829).

i) *Gallium*. — Durch $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ in starker HCl -Lsg. LECOQ DE BOISBAUDRAN (*Compt. rend.* 95, 503; *J. B.* 1882, 1296).

k) *Kupfer*. — Mit H_2SO_4 . H. ROSE; M. SCHMIDT u. H. DREYER (*Chem. Ztg.* 16, 696; *J. B.* 1892, 2555); F. JEAN (*J. Pharm. Chim.* [6] 7, 230; *C.-B.* 1898, I, 859); H. L. WARD (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 33, 423; *C.-B.* 1912, II, 383). — Durch H_2O_2 in alkal. Lsg. JANNASCH u. LESINSKY. — Durch Na_2CO_3 und KCN . MEINEKE (*Lehrb. chem. Anal.* 1904, II, 125). — Durch K_2CrO_4 . M. A. v. REIS (*Ber.* 14, 1172; *J. B.* 1881, 1154). — Durch Nitroso- β -Naphthol. G. VON KNORRE (*Ber.* 20, (1887) 284). — Durch Elektrolyse. W. C. MAY (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 6, 255; *J. B.* 1873, 941); A. RICHE (*Ann. Chim. Phys.* [5] 13, 308; *J. B.* 1878, 1063); FR. RÜDORFF (*Z. angew. Chem.* 1893, 450; *C.-B.* 1893, II, 622; *J. B.* 1893, 2143); H. NISSENSON (*Z. angew. Chem.* 1893, 646; *C.-B.* 1893, II, 1103; *J. B.* 1893, 2143); A. CLASSEN (*Ber.* 27, (1894) 163); O. PILOTY (*Ber.* 27, 280; *J. B.* 1894, 262); G. GUEROUULT (*Ann. chim. anal.* 5, 372; *C.-B.* 1900, II, 1163); H. J. S. SAND (*Proc. Chem. Soc.* 23, 26; *C.-B.* 1907, I, 1460); A. FISCHER mit P. STORM bei FISCHER (260); in HFl -Lsg. LE ROY W. Mc CAY (*J. Am. Chem. Soc.* 36, (1914) 2375).

l) *Mangan*. — Durch Elektrolyse, in HNO_3 -Lsg., B. NEUMANN (*Chem. Ztg.* 20, 381; *C.-B.* 1896, II, 64), I. MOLTKE-HANSEN (*Chem. Ztg.* 25, 393; *C.-B.* 1901, I, 1343), PbO_2 stets mit Spuren Mn, J. H. BUCKMINSTER u. E. F. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* 32, (1910) 1471; *C.-B.* 1911, I, 38); in H_3PO_4 -Lsg. (Mn nicht gefällt). A. F. LINN (*Am. Chem. J.* 29, 82; *C.-B.* 1903, I, 538).

m) *Molybdän*. — Elektrolytisch. LE ROY W. Mc KAY u. N. H. FURMAN (*J. Am. Chem. Soc.* 38, (1916) 640).

n) *Nickel*. — Durch Elektrolyse. A. RICHE (*Ann. Chim. Phys.* [5] 13, 508; *J. B.* 1878, 1063); CLASSEN (250). — Durch H_2O_2 in alkal. Lsg. P. JANNASCH u. J. LESINSKY (*Ber.* 26, 2334; *J. B.* 1893, 2145).

o) *Quecksilber*. — Durch H_2S und KOH (Hg gel.). C. POLSTORFF u. C. BÜLOW (*Arch. Pharm.* 229, 292; *J. B.* 1891, 2504). — Durch H_2O_2 in alkal. Lsg. P. JANNASCH u. E. v. CLOEDT (*Ber.* 28, 994; *J. B.* 1895, 2878; *C.-B.* 1895, II, 64). — Durch NaClO . T. FAIRLEY (*Rep. Brit. Assoc.* 1875, II, 42; *J. B.* 1876, 1003). — Durch Elektrolyse. E. F. SMITH u. J. B. MOYER (*J. anal. appl. Chem.* 7, (1893) 252); M. HEIDENREICH (*Ber.* 29, 1585; *C.-B.* 1896, II, 316); H. J. S. SAND (*Proc. Chem. Soc.* 23, 26; *J. Chem. Soc.* 91, 373; *C.-B.* 1907, I, 1460). — Mikrochemisch in Lsg., durch Sublimation oder nach einem vereinigten Verf. N. SCHOORL (*Z. anal. Chem.* 47, (1908) 224).

p) *Silber*. — Durch H_2SO_4 . — Durch rauchende HNO_3 aus den Sulfiden. E. AUBIN (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 134; *J. B.* 1892, 2549). — Durch H_2O_2 in alkal. Lsg. P. JANNASCH (*Ber.* 26, 1496; *J. B.* 1893, 2146; *C.-B.* 1893, II, 294). — Durch KJ und HNO_3 (Ag gefällt). R. BENEDICT u. L. GANS (*Chem. Ztg.* 16, 181; *J. B.* 1892, 2549; *C.-B.* 1892, I, 458). — Durch CrO_3 in ammoniakalischer Lsg. P. JANNASCH (*Ber.* 26, 1500; *J. B.* 1893, 2147; *C.-B.* 1893, II, 295). — Durch K_2CrO_4 und $Na_2S_2O_8$ ($PbCrO_4$ unl. in $Na_2S_2O_8$). CHANCEL (*Procès-verbaux des séances de l'acad. des sciences et lettres de Montpellier* 1863, 5; *J. B.* 1866, 803). — Durch KOH bei Ggw. von NH_3 und Glycerin. E. DONATH (*Monatsh.* 1, (1880) 789; *Z. anal. Chem.* 21, (1882) 112). — Durch C_2H_2 . H. G. SÖDERBAUM (*Ber.* 30, (1897) 902, 3014; *Z. anal. Chem.* 44, (1905) 566). — Durch Hydrochinon in neutraler oder mit Natriumacetat versetzter Lsg.; Pb nicht gefällt; bei 0.01% Ag im Pb genau. HJ. LIDHOLM (*Ber.* 38, 566; *C.-B.* 1905, I, 771). — Durch Elektrolyse. RICHE (*Ann. Chim. Phys.* [5] 13, (1878) 508); E. F. SMITH u. J. B. MOYER (*J. anal. appl. Chem.* 7, (1893) 252); ARTH u. NICOLAS (*Bull. soc. chim.* [3] 29, 633; *C.-B.* 1903, II, 527); SAND.

q) *Siliciumdioxid*. — K. SANDER (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 61, 561; *C.-B.* 1902, II, 1481).

r) *Strontium*. — Wie Ba. MARDEN.

s) *Vanadium*. — Erhitzen mit $(NH_4)_2C_2O_4$ und Essigsäure. W. HALBERSTADT (*Z. anal. Chem.* 22, 1; *J. B.* 1883, 1577).

t) *Wismuth*. — Vergleich verschiedener Verff. O. STEEN (*Z. angew. Chem.* 1895, 530; *C.-B.* 1895, II, 906; *J. B.* 1895, 2870). — $PbSO_4$ durch Eindampfen, A. VOGEL (*N. Repert.* 22, 474; *J. B.* 1873, 941); durch Fälln aus der Chloridlsg. H. ROSE. — Fällung des Pb als $PbCrO_4$ in salpetersaurer Lsg. ELSNER (*N. Jahrb. Chem. Pharm.* 1831, I, 263; *Berz. J. B.* 12, (1833) 167). $PbCrO_4$ ist etwas l. in HNO_3 . LIEBIG (*Geiger's u. Liebig's Magazin* 35, 114; *Berz. J. B.* 12, (1833) 167). — Man versetzt mit $CaCO_3$, so lange, wie noch aufbrausen entsteht. LIEBIG. — Bi wird als $BiCl_3$ verflüchtigt, VOGEL, RAMMLER (*Ber.* 24, (1891) 3554), F. FRIEDHEIM u. L. JACOBUS (*Z. anal. Chem.* 44, (1905) 483); als $BiBr_3$. P. JANNASCH u. R. P. ETZ (*Ber.* 24, (1891) 3746; 25, 124; *J. B.* 1892, 2551; *C.-B.* 1892, I, 337); STEEN; TREADWELL (*Lehrb. anal. Chem.*, 4. Aufl., 145). — Durch KOH in der Siedhitze wird Bi gefällt; Pb durch Alkalioxalat. A. STROMEYER (*Pogg.* 26, 553; *Berz. J. B.* 13, (1834) 150). Nach FRICK (*Pogg.* 31, 536; *Berz. J. B.* 14, (1835) 189) bleibt PbO mit dem Bi_2O_3 ungel. — Behandeln mit k. $(NH_4)NO_3$ -Lsg. und Best. des Pb im Filtrat als $PbSO_4$. J. LÖWE (*J. B. Physik. Ver.* 1856/57, 63; *J. prakt. Chem.* 74, 344; *J. B.* 1858, 624). $Bi(OH)_3$ wird hydrolytisch durch Kochen mit $(NH_4)NO_3$ abgeschieden und Pb als $PbCrO_4$ gefällt. G. LUFF (*Chem. Ztg.* 44, (1920) 71, 189). Nicht einfacher als bas. Nitrat-Verf. L. MOSER (*Chem. Ztg.* 44, (1920) 189). — Durch $NaC_2H_3O_2$ wird aus der sd. Lsg. basisches Wismutacetat gefällt. H. HERZOG jr. (*Z. anal. Chem.* 1, 245; *C.-B.* 1887, 1241; *Compt. rend.* 103, 258; *Z. anal. Chem.* 27, 650; *J. B.* 1888, 2555). — Bi wird als Formiat gefällt, A. L. BLECKERT u. E. F. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* 18, 1055; *J. B.* 1896, 2163; *C.-B.* 1897, I, 309), das Pb im Filtrat durch H_2S , als $PbSO_4$ bestimmt. H. F. V. LITTLE u. E. CAHEN (*Analyst* 35, 301; *C.-B.* 1910, II, 1166). — Bi wird als Phosphat gefällt; unzuverlässig. J. C. GALLETTY u. G. G. HENDERSON (*Analyst* 34, 389; *C.-B.* 1909, II, 1379). — Bi wird in sd. Chlorid-Lsg. durch Stahlspäne gefällt, im Filtrat das Pb als Sulfat bestimmt. J. CLARK (*J. Soc. Chem. Ind.* 19, 26; *C.-B.* 1900, I, 629). Nicht immer gute Ergebnisse. GALLETTY u. HENDERSON. — Durch Elektrolyse. B. P. RICHARDSON (*Z. anorg. Chem.* 84, (1913) 277); E. F. SMITH u. J. C. SALTAR (*Z. anorg. Chem.* 3, (1893) 418).

u) *Wolfram*. — Wie Mo. McCAY u. FURMAN.

v) *Zink*. — Trennung durch H_2S in saurer Lsg. ungenau. RIVOT u. BOUQUET (*Ann. Chim. Phys.* [3] 33, 24; *J. prakt. Chem.* 54, 203; *Ann.* 80, 364; *Dingl.* 122, 143; *J. B.* 1851, 636). — Pb als $PbSO_4$ gefällt mit verd. H_2SO_4 unter Zusatz von A. ($\frac{1}{6}$ bis $\frac{1}{4}$ Vol. der Lsg.). H. ROSE (*Pogg.* 110, 411; *Z. Chem.* 1860, 625; *J. B.* 1860, 660). Sulfide mit rauchender HNO_3 behandelt. E. AUBIN (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 134; *J. B.* 1892, 2549). — Durch J im Ueberschuß im zugeschm. Rohr bei 200°. ZnJ_2 l. in k. Wasser. E. FILHOL u. J. MELLIES (*Ann. Chim. Phys.* [4] 22, 64; *J. B.* 1871, 932). — Durch H_2O_2 . P. JANNASCH u. R. NIEDERHOFHEIM (*Ber.* 24, 3945; *J. B.* 1891, 2485); P. JANNASCH u. J. LESINSKY (*Ber.* 26, 2334; *J. B.* 1893, 2144). — Durch Elektrolyse. RICHE; SAND.

w) *Zinn*. — Durch Elektrolyse in HNO_3 -Lsg. S. HOLZMANN (*Pharm. C.-H.* 49, 417; *C.-B.* 1908, II, 200); HOLLARD u. BERTIAUX (I, 54); LE ROY W. McCAY (*J. Am. Chem. Soc.* 36, (1914) 2378); E. P. SCHOCH u. D. J. BROWN (*J. Am. Chem. Soc.* 38, 1660; *C.-B.* 1916, II, 1074). — Abscheidung von $PbSO_4$. MEINEKE (213); M. SCHMIDT u. H. DREYER (*Chem.*

Ztg. 16, 696; J. B. 1892, 2555); F. HUNDESHAGEN (Z. öffentl. Chem. 4, 673; C.-B. 1898, II, 329). — Schmelzeu mit S und Alkalikarbonat oder Fälen mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. H. ROSE. — Im trocknen Cl-Strom. MEINEKE. (220). — Im HCl-Strom. L. ANDREWS (J. Am. Chem. Soc. 17, 869; J. B. 1895, 2871); P. JANNASCH (Prakt. Leitfaden d. Gewichtsanal. 1897, 172); P. JANNASCH u. F. SCHMITT (Z. anorg. Chem. 9, 274; C.-B. 1895, II, 415); FRIEDHEIM u. JACOBUS (477). — Erhitzen der getrockneten Sulfide in einem mit Br-Dampf beladenen Luftstrom. P. JANNASCH (162), P. JANNASCH u. P. ETZ (Ber. 25, (1892) 736), P. JANNASCH u. W. REMMLER (Ber. 26, 1422; J. B. 1893, 2145); im Br- CO_2 -Strom. P. JANNASCH u. E. ROSE (Z. anorg. Chem. 9, 194; C.-B. 1895, II, 547).

D. Analyse bestimmter Stoffe. — S. a. nuter C.

a) *Metallisches Blei*. 1. *Gesamtanalyse*. — Haudelsblei. L. DE KONINGH (Nederl. Tijdschr. Pharm. 7, 213; C.-B. 1895, II, 547); A. HOLLARD (Bull. soc. chim. [3] 19, (1898) 911); A. HOLLARD u. L. BERTIAUX (I, 87; Bull. soc. chim. [3] 31, (1904) 1124; C.-B. 1905, I, 119 [II]). — Weichblei. R. FRESENIUS (Z. anal. Chem. 8, (1869) 156); W. HAMPE (Z. B. H. Sal. 18, (1870) 195; Z. anal. Chem. 11, (1872) 215); O. HERTING (Chem. Ztg. 27, 923; C.-B. 1903, II, 967); PERCY (Berg- u. hüttenm. Ztg. 30, 60; C.-B. 1871, 248). — Werkblei. FRANKE u. KUHLEMANN (Berg- u. hüttenm. Ztg. 16, 201; Techn. J. B. 1857, 79); H. NISSENSON u. B. NEUMANN (Chem. Ztg. 19, (1895) 1142); LIEBSCHÜTZ (Eng. Min. J. 72, 168, 397; Chem. Ztg. 25, (1901) II, 263); A. SALMONY (Chem. Ztg. 31, 955; C.-B. 1907, II, 1562). — Hartblei. FRESENIUS (Quant. Anal., 6. Aufl., I, 483, 637); STRENG (Berg- u. hüttenm. Ztg. 18, Nr. 3; J. B. 1859, 683); VARRENTRAP (Dingl. 158, 316; J. B. 1860, 661); DIETRICH (Chem. Ztg. 4, 752; J. B. 1880, 1199); NISSENSON u. NEUMANN; FERNANDEZ-KRUG u. HAMPE bei G. LUNGE (Chem.-techn. Untersuchungsmethh., 5. Aufl., II, 271); W. WITTER bei LUNGE (6. Aufl., II, 675).

2. *Probenahme*. — Bei Hartblei, H. NISSENSON u. PH. SIEDLER (Berg- u. hüttenm. Ztg. 62, 421; C.-B. 1903, II, 868); silberhaltigem Blei. J. u. H. S. PATTINSON (J. Soc. Chem. Ind. 11, 321; C.-B. 1892, II, 138); J. ASBECK (Chem. Ztg. 29, 78; C.-B. 1905, I, 694).

3. *Bestimmung von Beimengungen*. — In alphabetischer Anordnung. — Außer den sich aus 1. ergebenden Verff.:

α) *Antimon*. — H. BECKMANN (Z. angew. Chem. 20, 997; C.-B. 1907, II, 356).

β) *Arsen*. — Im Hartblei und Bleischrot. L. BRANDT (Z. öffentl. Chem. 21, 66; C.-B. 1915, I, 960).

γ) *Edelmetalle*. — E. BALBACH (Mechanic's Mag. 1871, 186; Dingl. 200, 213; J. B. 1871, 979).

δ) *Eisen*. — Kolorimetrisch durch KSCN . A. NEUGEAN (Bull. soc. chim. [2] 14, 428; J. B. 1870, 1010); A. LECRENIER (Bull. soc. chim. Belg. 18, (1904) 404; C.-B. 1905, II, 925); durch $(\text{NH}_4)\text{SCN}$. J. A. SCHAEFFER (J. Ind. Eng. Chem. 4, (1912) 659; C.-B. 1913, I, 845); B. S. WHITE (J. Ind. Eng. Chem. 7, (1915) 1032; C.-B. 1916, I, 527).

ε) *Kupfer*. — Kolorimetrisch durch NH_3 . NEUGEAN; LECRENIER; WHITE.

ζ) *Sauerstoff*. — G. LUNGE u. E. SCHMID (Z. anorg. Chem. 2, 451; C.-B. 1893, I, 367).

η) *Schwefel*. — W. HAMPE (Chem. Ztg. 14, (1890) 1777; C.-B. 1891, I, 276).

θ) *Silber*. — R. BENEDIKT u. L. GANS (Chem. Ztg. 16, 181; C.-B. 1892, I, 458); W. HAMPE (Chem. N. 18, (1894) 1899; C.-B. 1895, I, 173).

i) *Wismut*. — A. GUYARD (Compt. rend. 97, 673; Bull. soc. chim. [2] 40, 421; C.-B. 1883, 703); D. W. JESRUP (Eng. Min. J. 105, (1918) 603; C.-B. 1919, II, 147).

b) *Bleierze und Hüttenerzeugnisse*. — Kritik der trocknen und nassen Verff. I. C. BULL (Z. anal. Chem. 41, (1902) 653).

1. *Trockene Proben*. α) *Belgische Tiegelprobe*. — Schm. mit Reduktions- und Flußmitteln. B. KERL (Metall. Probirkunst, Leipz. 1866; Probirbuch, Leipz. 1880); O. PUPPAHL bei G. LUNGE u. E. BERL (Chem. techn. Untersuchungsmethh., 6. Aufl., Berl. 1910, II, 660); W. F. LOWR (J. Soc. Chem. Ind. 24, 6; C.-B. 1905, I, 563); J. FLATH (Chem. Ztg. 24, 363; C.-B. 1900, I, 998). Notwendigkeit der Prüfung des Borax auf Silber. A. COPPALLE (Ann. chim. anal. 7, (1902) 291). S. a. A. MASCAZZINI (Dingl. 207, 46; C.-B. 1873, 136).

β) *Deutsche oder englische Probe.* — Schmelze mit Fe. — KERL; PUFÄHL. Vergleich mit α): PERCY (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 30, 60; C.-B. 1871, 248); J. LOEY (Chem. Ztg. 32, 220; C.-B. 1908, I, 1211). Vgl. C. F. PLATTNER (*Die Probierkunst mit dem Löthrohr*, 2. Aufl., Leipzig, 1847, 57). Vereinigt mit α). GÖRING (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 51, (1892) 344; Z. anal. Chem. 33, (1894) 483).

γ) *Andere Proben.* — Mit KCN und $K_4Fe(CN)_6$. A. LEVOL (*Ann. Chim. Phys.* [3] 46, 472; *Dingl.* 140, 362; C.-B. 1856, 418; J. B. 1856, 747); A. W. WARWICK (*Chem. N.* 63, 30, 145; C.-B. 1891, I, 371, 811); W. J. COOPER (*Chem. N.* 63, 73; C.-B. 1891, I, 554). — Durch H_2S im Rose-Tiegel. A. CARNOT (*Compt. rend.* 89, 167; *Bull. soc. chim.* [2] 32, 161; *Dingl.* 234, 493; J. B. 1879, 1024). — Durch pulverförmiges Ag unter Zuschlag von Na_2CO_3 , K_2CO_3 und Mehl, in Abgangsprod. W. STAHL (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 48, 237; C.-B. 1889, II, 302).

2. *Nasse Proben.* — Vollständige Analyse. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 38, 5; J. prakt. Chem. 60, 1; J. B. 1853, 634); P. JANNASCH u. K. ASCHOFF bzw. TH. BICKES (*J. prakt. Chem.* [2] 45, 103, 110, bzw. 111, 113; C.-B. 1892, I, 545, 546); J. A. MÜLLER (*Bull. soc. chim.* [3] 31, (1904) 1303; C.-B. 1905, I, 297); von Bleiglanz (Pb- und Ag-Best.). E. MURMANN (*Oesterr. Chem. Ztg.* 6, 433; C.-B. 1903, II, 1087). — Kritik der Verff. L. SCHNEIDER (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* 46, 431; C.-B. 1898, II, 559). — Aufschließen durch HNO_3 und Ausziehen des Rückstands mit $Na_2S_2O_3$. J. LÖWE (*Dingl.* 209, 139; J. B. 1873, 940); durch konz. H_2SO_4 , H. NISSENSON u. F. CROTOGINO (*Chem. Ztg.* 26, 847; C.-B. 1902, II, 912); durch HCl, F. MOHR (*Z. anal. Chem.* 12, 142; J. B. 1873, 940), C. RAMMELBERG (*Ber.* 7, (1874) 544); durch Säuren in Ggw. von Zink. F. H. STORER (*Chem. N.* 21, 137; *Dingl.* 196, 340; C.-B. 1870, 376), A. MASCAZZINI (*Ann. Chimica*, Okt. 1867; Z. anal. Chem. 10, (1871) 491; *Dingl.* 207, 46; J. B. 1873, 940), ungenau, A. B. CLARK jr. bei G. C. WITTESTEIN (*Viertelj. prakt. Pharm.* 20, 291; Z. anal. Chem. 11, (1872) 460); durch HJ und HNO_3 , R. BENEDIKT (*Chem. Ztg.* 16, 43; C.-B. 1892, I, 412); ungenau. W. HAMPR (*Chem. N.* 18, (1894) 1899; C.-B. 1895, I, 173). — Entfernen der Fremdstoffe mit $NH_4Cl + K_2S$. W. STAHL (*Chem. Ztg.* 42, 317; C.-B. 1918, II, 559). — Best. als Metall, von SCHULZ u. LOW (*Eng. Min. J.* 53, Nr. 25; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* 51, (1892) 473), A. H. LOW (*J. Anal. Chem.* 6, (1892) 664; C.-B. 1893, I, 666; *Techn. Methods of Ore Analysis*, 1905, 123), H. MENNIGKE (*Z. öffentl. Chem.* 6, 190, 227, 245; C.-B. 1900, II, 287, 399, 445); in Legierung mit Wood-Metall. C. RÖSSLER (*Z. anal. Chem.* 24, (1885) 1). — Best. als Amalgam. MOHR. — Als PbO nach Fällen mit H_2O_2 . P. JANNASCH u. H. KAMMERER (*Ber.* 28, 1409; C.-B. 1895, II, 256). — Best. als $PbSO_4$. PUFÄHL (663); E. AUBIN (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 134; C.-B. 1892, I, 652); R. K. MEADE (*J. Am. Chem. Soc.* 19, 374; C.-B. 1897, II, 222); FR. MOLDEHAUER (*Chem. Ztg.* 22, 256; C.-B. 1898, I, 1065); SCHNEIDER; WILLENZ (*Ann. chim. anal.* 5, 401; C.-B. 1900, II, 1292); vorgeschlagene Normalverff. für Schiedsanalysen, MARCUS (*Met. Erz* 17, (1920) 454); mit der Schleudermaschine, F. ČÁSTEK (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* 57, (1909) 665, 684; C.-B. 1910, I, 382); nach vorheriger Abscheidung von Blei, H. ECKENROTH (*Pharm. Z.* 40, 528; C.-B. 1895, II, 576); nach vorheriger B. von PbJ_2 . R. BENEDIKT (*Chem. Ztg.* 16, 43; C.-B. 1892, I, 413). — Best. als PbO_2 . Elektrol. siehe S. 167; R. C. BENNER (*J. Ind. Eng. Chem.* 2, 348; C.-B. 1910, II, 1685); el. oder durch Br nach Trennung als $Pb(Ox)_2$. L. MEDICUS (*Ber.* 25, 2490; C.-B. 1892, II, 673). — Jodometrisch. J. WADDELL (*Analyst* 41, (1916) 270; C.-B. 1917, I, 129); A. ALDER u. M. F. COOLBAUGH (*J. Ind. Eng. Chem.* 6, 398; C.-B. 1914, II, 166). — Volumetrisch nach Fällen als PbC_2O_4 durch $KMnO_4$. F. C. KNIGHT (*J. Anal. Chem.* 6, (1892) 613; *Chem. N.* 67, 128, 137; C.-B. 1893, I, 666); A. H. LOW (*J. Am. Chem. Soc.* 15, (1893) 548; Z. anal. Chem. 37, (1898) 339). Fällen als $PbSO_4$, Lösen in KOH, Fällen von $PbCrO_4$, Reduktion des überschüssigen $K_2Cr_2O_7$, Titrieren mit $KMnO_4$. G. GIORGIS (*Gazz. chim. ital.* 26, (1896) 511, 522; C.-B. 1897, I, 437). — Nach Fällen als $PbMoO_4$ durch Tannin. ALRXANDER (*Eng. Min. J.* 55, Nr. 13; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* 52, (1893) 201); KROUPA (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* 52, (1904) Nr. 17). — Mit K_2CrO_4 oder $K_2Cr_2O_7$. C. u. J. J. BERINGER (*Text-Book of Assaying*, London 1908, 214) bei LUNGBERL (670); ALLER (*Iron* 1893, No. 1033; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* 52, 106; C.-B. 1893, I, 858). — Mit $K_4Fe(CN)_6$. BEEBE (*Chem. N.* 73, (1896) 18; Z. anal. Chem. 36, (1897) 58); Low. — Zers. von Rot- und Orangebleierz durch HNO_3 , Reduktion des PbO_2 mit H_2O_2 und Titrieren des überschüssigen H_2O_2 mit $KMnO_4$. J. A. SCHAEFFER (*J. Ind. Eng. Chem.* 8, 237; C.-B. 1916, II, 240).

3. *Abgänge.* — In Schlacken, als $PbSO_4$, H. SVOBODA (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* 50, 583; C.-B. 1902, II, 1434); elektrol., J. G. FAIRCHILD (*J. Ind. Eng. Chem.* 3, (1911) 902; C.-B. 1912, I, 1335), L. BERTIAUX (*Ann. chim. anal.* 18, 217; C.-B. 1913, II, 618); durch Zn und HCl. MENNIGKE. In Aschen titrimetrisch mit Ammoniummolybdat, J. F. SACHER (*Chem. Ztg.* 33, (1909) 1257); neben Sn, Sb und Cu als $PbSO_4$. M. SCHMIDT u. H. DREYER (*Chem. Ztg.* 16, 696; C.-B. 1892, I, 1004). In Krätzen und Aschen. L. PARRY (*The Analysis of Ashes and Alloys*, London 1908); LUNGBERL (681). Analyse der oxy-

dischen Abzüge und Abstriche aus Pb- und Ag-Hütten. W. STAHL (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 48, (1890) 237; *Chem. Ztg.* 42, (1918) 586; 43, (1919) 88, 307, 675; 44, (1920) 649); ST. URBASCH (*Chem. Ztg.* 43, (1919) 88, 307, 675). — Im Staub und Dampf in den Werkstätten der Bleiindustrien. F. HEIM u. A. HÉBERT (*Bull. sci. pharmacol.* 16, 272; *C.-B.* 1909, II, 475). — In Waschabgängen (trocken). HÜBNER (*Z. B.-H.-Sal.* 47, (1899) 246); LANGER (*Chem. Ztg.* 24, 946; *C.-B.* 1900, II, 1188).

c) *Bleibestimmung in anderen Metallen und Erzen.* — S. a. unter C. — In:

1. *Antimon.* — A. HOLLARD (*Bull. soc. chim.* [3] 19, (1898) 911). In seinen Erzen. E. PROST u. E. LECOQ (*Bull. Assoc. Belge* 17, 265; *C.-B.* 1903, II, 852).

2. *Eisenerzen.* — L. u. G. CAMPREDON (*Rev. Min.* 48, 108; *St. u. Eisen* 25, 542; *C.-B.* 1905, I, 1670); PH. REIMEN (*St. u. Eisen* 25, (1905) 1359; *C.-B.* 1906, I, 280); H. RUBRICIUS (*Chem. Ztg.* 41, (1917) 909; *C.-B.* 1918, I, 477); durch Cd, elektrol. A. DEROS (*Compt. rend.* 97, 1068; *C.-B.* 1883, 822). In Pyriten. E. MARTIN (*Monit. scient.* [5] 3, (1913), II, 688; *C.-B.* 1914, I, 425).

3. *Kupfer und seinen Erzen.* — Im Cu spektroskopisch, C. W. HILL u. G. P. LUCKEY (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 32, 191; *Chem. Met. Engng.* 17, (1917) 466, 659; *Bull. Am. Inst. Min. Eng.* 1918, 1581; *C.-B.* 1919, IV, 1030); als PbS, W. HAMPE (*Z. B. H. Sal.* 21, (1873) 205; *Z. anal. Chem.* 13, (1874) 183); als PbSO₄, R. FRESSENIUS (*Z. anal. Chem.* 21, (1882) 231), J. Löwe (*Z. anal. Chem.* 21, (1882) 519); elektrol. als PbO₂. A. RICHE (*Ann. Chim. Phys.* [5] 13, (1878) 508); HOLLARD. Trocken in Erzen. PROST u. LECOQ. In Cu-haltigen Mineralien mit kalkhaltiger Gangart. G. GUEROUlt (*Ann. chim. anal.* 5, 372; *C.-B.* 1900, II, 1163).

4. *Zink.* — HOLLARD. — In seinen Erzen. RIVOT, BEUDANT, DAGUIN u. BOUQUET (*Ann. Min.* [5] 2, 521; *J. B.* 1853, 634); E. AUBIN (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 134; *C.-B.* 1892, I, 652).

5. *Zinn.* — ROUX (*Bull. soc. chim.* [2] 35, 596; *C.-B.* 1881, 470); A. SEYDA (*Z. öffentl. Chem.* 3, 364; *C.-B.* 1897, II, 810); A. HOLLARD u. L. BERTIAUX (*Bull. soc. chim.* [3] 31, (1904) 1128; *C.-B.* 1905, I, 121). Prüfung mit KJ. PERRON (*J. Pharm. Chim.* [5] 20, 241; *C.-B.* 1890, I, 731); L. VANNIER (*Ann. Fals.* 5, (1912) 477; *C.-B.* 1913, I, 63). S. a. unter d).

d) *Analyse von Legierungen.* — S. a. unter C. — W. ELBORNE u. C. M. WARREN (*Chem. N.* 98, 1; *C.-B.* 1908, II, 637). In eisenfreien Guß-Legierungen. C. P. KARR (*Chem. Eng.* 12, Nr. 6; *Chem. N.* 103, (1911) 44).

1. *Aluminium-Legierungen.* — J. J. FOX, E. W. SKELTON u. F. R. ENNOS (*J. Soc. Chem. Ind.* 37, (1918) 329, 332; *C.-B.* 1919, IV, 250).

2. *Antimon-Legierungen.* — S. a. unter a). — A. BERG (*Bull. soc. chim.* [4] 1, 905; *C.-B.* 1907, II, 1711); durch Ermittlung des spez. Gew. J. W. RICHARDS (*J. Am. Chem. Soc.* 16, 541; *C.-B.* 1894, II, 539), G. FAUNCE (*J. Anal. Chem.* 1, 121; *Z. anal. Chem.* 36, (1897) 344), K. FRIEDRICH (*Metall.* 9, 446; *C.-B.* 1912, II, 1598). In Weißmetall. I. COMPAGNO (*Ann. Chimica.* 3, (1915) 164; *C.-B.* 1917, I, 1141); R. HOWDEN (*Chem. N.* 116, (1917) 235; *C.-B.* 1918, I, 1070); F. KUREK u. A. FLATH (*Chem. Ztg.* 42, 133; *C.-B.* 1918, I, 1071); R. KOPENHAGUE (*Ann. chim. anal.* 17, 241; *C.-B.* 1912, II, 1063). In Lagermetall, Hartblei, Lötzinn. G. OESTERHELD u. P. HONEGGER (*Helv. Acta* 2, 398; *C.-B.* 1919, IV, 522). In Legierungen mit 85% Blei. M. PLÜSS (*Z. anorg. Chem.* 93, (1915) 25).

3. *Zinn-Legierungen.* — S. HOLZMANN (*Pharm. C.-H.* 49, 417; *C.-B.* 1908, II, 200); A. BERG (*Bull. soc. chim.* [4] 1, 905; *C.-B.* 1907, II, 1711); durch Ermittlung des spez. Gew., S. GRIMALDI (*Staz. sperim. agrar.* 37, 1026; *C.-B.* 1905, I, 1112), G. GIUSTI (*Staz. sperim. agrar.* 38, 820; *C.-B.* 1906, I, 1463), RICHARDS, SCHLEGEL (*Pharm. Z.* 34, (1889) 653; *C.-B.* 1890, I, 297); elektrol., HOLLARD u. BERTIAUX, E. P. SCHOCH u. D. J. BROWN (*J. Am. Chem. Soc.* 38, 1660; *C.-B.* 1916, II, 1074); durch H₂O₂, J. MAYRHOFER (*Pharm. C.-H.* 31, 321; *C.-B.* 1890, II, 27); volumetrisch mit K₂Cr₂O₇. J. H. WAINWRIGHT (*J. Am. Chem. Soc.* 19, (1897) 389). In Zinnfolien. A. SEYDA (*Z. öffentl. Chem.* 3, 364; *C.-B.* 1897, II, 810). In Weißblechen, elektrol. A. WESTERKAMP (*Arch. Pharm.* 245, 132; *C.-B.* 1907, I, 1807). In Verzinungen, P. CARLES (*J. Pharm. Chim.* [6] 7, 184; *C.-B.* 1898, I, 798; *Ann. chim. anal.* 15, 179; *C.-B.* 1910, II, 337), FR. KNÖPFLE (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* 17, 670; *C.-B.* 1909, II, 475), ED. SPAETH (*Pharm. C.-H.* 50, 865; *C.-B.* 1909, II, 2198), H. SERGES (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* 25, 465; *C.-B.* 1913, I, 2182); volumetrisch, J. DEININGER (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* 36, 66; *C.-B.* 1918, II, 1081); als PCl₂. E. CRATO

(Veröff. a. d. Gebiete des Militärsanitätswesens 1912, H. 52; *Ärbb. a. d. hyg.-chem. Untersuchungsstellen*, V, 72; C.-B. 1912, I, 1927). In Lötstellen, Verzinnungen und Verzinnungsbädern. P. BRETEAU u. P. FLEURY (*J. Pharm. Chim.* [7] 10, (1914) 147, 265; C.-B. 1915, I, 572, 637).

4. *Zinn-Antimon-Legierungen*. — Lösen. L. E. ECKELMANN (*Eng. Min. J.* 106, (1918) 794; C.-B. 1919, II, 547). CH. TOO KEY (*J. Chem. Soc.* 15, 462; *J. prakt. Chem.* 88, 435; *J. B.* 1862, 601); A. G. BLAKELEY u. C. M. CHANCE (*J. Soc. Chem. Ind.* 30, 518; C.-B. 1911, II, 162); als $PbCl_2$ oder $PbSO_4$, S. BURMAN (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* 51, 417; C.-B. 1903, II, 806); elektrol., L. BERTIAUX (*Ann. chim. anal.* 18, 217; C.-B. 1913, II, 618); mikrochemisch. J. E. STEAD (*J. Soc. Chem. Ind.* 16, 505; C.-B. 1897, II, 382).

5. *Zinn-Antimon-Arsen-Legierungen*. — L. ANDREWS (*J. Am. Chem. Soc.* 17, (1895) 869; C.-B. 1896, I, 69).

6. *Wismut-Legierungen*. — H. F. V. LITTLE u. E. CAHEN (*Analyst* 35, 301; C.-B. 1910, II, 1166).

7. *Eisen-Legierungen*. — In solchen, die noch Zn und Sb enthalten, und in Mineralien. G. PARODI u. MASCAZZINI (*Ber.* 11, 1384; C.-B. 1878, 663). In Ueberzügen auf Stahl. (*Metal Ind.* 17, 220; C.-B. 1919, IV, 441).

8. *Kupfer-Legierungen*. — In Messing als $PbSO_4$. R. E. LEE, J. B. TRICKEY u. W. H. FEGELY (*J. Ind. Eng. Chem.* 6, 556; C.-B. 1914, II, 506). In Geschossmessing als Molybdat oder jodometrisch. G. H. HODGSON (*Chem. N.* 118, 37; C.-B. 1919, IV, 347; *Chem. Ztg.* 43, (1919) II, 156). In Bronzen, elektrol., A. HOLLARD (*Bull. soc. chim.* [3] 17, 886; C.-B. 1897, II, 983); als $PbSO_4$, LEE, TRICKEY u. FEGELY; kolorimetrisch als PbS . M. LUCAS (*J. Pharm. Chim.* [6] 3, 459; C.-B. 1896, I, 1284). In Sn und Sb enthaltenden. M. SCHMIDT u. H. DREYER (*Chem. Ztg.* 16, 696; C.-B. 1892, I, 1004); W. E. GARRIGUES (*J. Am. Chem. Soc.* 20, 508; C.-B. 1898, II, 508); C. W. THOMPSON (*J. Soc. Chem. Ind.* 15, 179; C.-B. 1896, I, 1083). In Messing und Bronzen. A. HOLLARD (*Compt. rend.* 123, (1896) 1063; *Bull. soc. chim.* [3] 17, (1897) 886; 19, (1898) 911); H. E. WALTERS u. O. J. AFFELDER (*J. Am. Chem. Soc.* 25, 632; C.-B. 1903, II, 525); E. J. ERICSON (*J. Am. Chem. Soc.* 26, 1135; C.-B. 1904, II, 1342). In Babbittmetall. P. H. WALKER u. H. A. WHITMAN (*J. Ind. Eng. Chem.* 1, 519; C.-B. 1910, I, 961). In Lagermetall. W. MANN (*Chem. Ztg.* 34, 917; C.-B. 1910, II, 997); WALTERS u. AFFELDER. In Weißmetall (als $PbSO_4$), R. KOPENHAGUE (*Ann. chim. anal.* 17, 241; C.-B. 1912, II, 1062); R. HOWDEN (*Chem. N.* 116, (1917) 235; C.-B. 1918, I, 1070).

9. *Calcium- und Lurgenmetall*. — J. KOENIG (*Chem. Ztg.* 43, 135, 338; C.-B. 1919, IV, 134, 311).

e) Untersuchung von Bleiverbindungen:

1. *Bleiglätte*. — Trockne Probe. A. COPALLE (*Ann. chim. anal.* 8, (1903) 412; C.-B. 1904, I, 55); J. H. WAINWRIGHT (*J. Am. Chem. Soc.* 19, (1897) 389); H. MENNIGKE (*Z. öffentl. Chem.* 6, 227; C.-B. 1900, II, 399); P. BECK (*Z. anal. Chem.* 54, 137; C.-B. 1915, I, 856 [II]). Best. von Pb_3O_4 , J. GAUDIN (*J. Pharm. Chim.* [6] 6, 28; C.-B. 1897, II, 427), von PbO_2 darin. L. W. ANDREWS (*Z. anorg. Chem.* 36, 76; *J. Am. Chem. Soc.* 25, 756; C.-B. 1903, I, 523); L. S. DEAN (*Chem. N.* 111, 2; C.-B. 1915, II, 365). Best. von Fe durch $(NH_4)_2SCN$, J. A. SCHAEFFER (*J. Ind. Eng. Chem.* 4, (1912) 659; C.-B. 1913, I, 845); von Fe und Cu (kolorimetrisch), B. S. WHITE (*J. Ind. Eng. Chem.* 7, (1915) 1035; C.-B. 1916, I, 527); flüchtiger Stoffe. O. ANDERSEN (*J. Am. Ceram. Soc.* 2, (1919) 782; *J. Soc. Chem. Ind.* 39, (1920) A., 19).

2. *Mennige*. — S. a. die Verff. unter 3. — Zers. mit HCl, Leiten des Cl in KJ-Lsg. R. BUNSEN (*Ann.* 86, (1853) 265); J. MILBAUER u. B. PIVNIČKA (*Z. anal. Chem.* 53, (1914) 569). — Zers. mit HNO_3 , Erhitzen des PbO_2 mit Oxalsäure, Zurücktitrieren ihres Ueberschusses. F. LUX (*Z. anal. Chem.* 19, (1880) 153); TOCHER (*Farbenztg.* 1899/1900, 214); JOSHUA (*Dissert.*, Zürich 1906, 19, 28); TREADWELL (*Lehrb. anal. Chem.*, 4. Aufl., 2, 480); P. BECK (*Z. anal. Chem.* 47, 465; C.-B. 1908, II, 828); J. F. SACHER (*Chem. Ztg.* 35, 731; C.-B. 1911, II, 790); A. CHWALA u. H. COLLE (*Gazz. chim. ital.* 41, (1911) II, 551; *Z. anal. Chem.* 50, (1911) 242 [II]); F. FISCHER u. H. PROETZE (*Z. anorg. Chem.* 75, (1912) 17) [auch PbO_2]; MILBAUER u. PIVNIČKA (575); A. IPIENS (*Z. anal. Chem.* 53, 261; C.-B. 1914, I, 1703); W. F. EDWARDS (*Chem. Met. Engng.* 20, 35, 260; C.-B. 1919, II, 816). — Zers. von KJ in Ggw. von Essigsäure und $NaC_2H_3O_2$, und Titrieren des Jods. W. DIEHL (*Dingl.* 246, (1882) 196); G. TOPF (*Z. anal. Chem.* 26, (1887) 296); TREADWELL (515); JOSHUA (21); A. REINSCH (*Ber. Chem. Unters.-Anst. Altona* 1906; C.-B. 1907, I, 993); C. MARCHESI

(*Gazz. chim. ital.* 37, II, 289; *C.-B.* 1907, II, 2081); BECK (II); *Z. anal. Chem.* 47, 465; *C.-B.* 1908, I, 828, 1292 [I]; J. MILBAUER (*Chem. Ztg.* 33, (1909) 522); M. LIEBIG d. J. (*Z. angew. Chem.* 14, (1901) 828; *C.-B.* 1901, II, 743; *Z. anal. Chem.* 41, (1902) 701); CHWALA u. COLLE (211); MILBAUER u. PIVNIČKA (346); EDWARDS. — Zers. mit HNO_3 , Erwärmen mit NaNO_2 . E. SZTERKHERS (*Ann. chim. anal.* 7, 214; *C.-B.* 1902, II, 306). — Zers. mit $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$, Rücktitrieren des H_2O_2 . SCHLOSSBERG (*Z. anal. Chem.* 41, (1902) 735; *C.-B.* 1903, I, 358). — Reduktion mit TiCl_3 , Titrieren des Ueberschusses mit FeCl_3 . L. MOSER (*Chem. Ztg.* 39, 245; *C.-B.* 1915, I, 1184). — Reduktion mit $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$. WAINWRIGHT bei EDWARDS. — Oxd. von Ferrosalzen und Titrieren der Ferrisalze mit SnCl_2 (Indikator Methylenblau) hat keine Vorzüge vor andern Verff. C. RUSSO u. G. SENSI (*Gazz. chim. ital.* 44, (1914), I, 9). — Entw. von N durch Hydrazinacetat. C. FINZI u. E. RAPUZZI (*Z. anal. Chem.* 52, 361; *C.-B.* 1913, I, 2003); MILBAUER u. PIVNIČKA (576). — Entw. von O durch $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_3$. C. H. JONES (*Analyst* 16, 215; *C.-B.* 1890, II, 1027; *J. B.* 1890, 2381). — Zers. durch Eisessig, H. FORESTIER (*Z. angew. Chem.* 11, 176; *C.-B.* 1898, I, 798); SACHER; durch HNO_3 . SZTERKHERS; MARCHESI. — Elektrolyse der mit $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ oder Formaldehyd erhaltenen Lsg. UTZ (*Farbenztg.* 18, 80; *C.-B.* 1912, II, 1788); J. F. SACHER (*Farbenztg.* 18, 295; *C.-B.* 1912, II, 2147). — Best. des wirksamen O durch den Dissoziationsdruck. W. REINDERS u. L. HAMBURGER (*Z. anorg. Chem.* 89, (1914) 75). — Abscheiden von Pb durch H im Entstehungszustande. MENNICKE. — Titrieren mit Ammoniummolybdat. J. F. SACHER (*Chem. Ztg.* 33, (1909) 1257; 35, (1911) 731). — Best. von PbO darin. J. LÖWE (*Diagl.* 271, (1889) 472); D. WOODMAN (*J. Am. Chem. Soc.* 19, 339; *C.-B.* 1897, I, 1046); E. E. DUNLAP (*J. Am. Chem. Soc.* 30, 611; *C.-B.* 1908, I, 1796). — Best. der Verunreinigungen. LUX; FORESTIER; CH. FRIBOURG (*Bull. Assoc. Chim. Sucri. Dist.* 24, (1907) 1704); E. PIĘSZCZEK (*Pharm. Z.* 52, 922; 53, 87; *C.-B.* 1907, II, 2081; 1908, I, 766); REINSCH (*Ap. Ztg.* 22, (1907) 195); A. PARTHEIL (*Arch. Pharm.* 245, (1907) 519, 683; *C.-B.* 1908, I, 412, 1331); J. F. SACHER (*Chem. Ztg.* 32, 62; *C.-B.* 1908, I, 673); BECK (I); M. LIEBIG d. J. (*Z. angew. Chem.* 17, (1904) 1674). Auch Gesamtanalyse. A. P. WEST (*Philipp. J. Sci.* [A] 8, (1913) 427; *C.-B.* 1914, II, 508).

3. *Bleiperoxyd*. — Die unter 2. angegebenen Verff. — Jodometrisch (Erhitzen mit konz. HCl); nach Red. Titrieren mit KMnO_4 . P. EBELL (*Repert. anal. Chem.* 6, (1886) 41). — Reduzieren mit As_2O_3 in NaOH und Titrieren mit KMnO_4 . C. REICHARD (*Chem. Ztg.* 22, 774; *C.-B.* 1898, II, 943). — Oxydation von $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ in Ggw. von HCl . H. FLECK (*Pharm. C.-H.* 22, (1881) 152; *Z. anal. Chem.* 21, (1882) 444); EDWARDS. — Jodometrisch, Behandlung mit $\text{KBr} + \text{H}_2\text{SO}_4$. V. FARSSÖE (*Z. anal. Chem.* 46, 308; *C.-B.* 1907, II, 742). — Best. eines Chloridgehalts. CHWALA u. COLLE (II, 242, Fußnote 1).

4. *Bleisulfide*. — Kochen von PbS mit $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ und Titrieren des FeSO_4 mit KMnO_4 . J. HANUS (*Z. anorg. Chem.* 17, (1898) 111). O-haltige, „Black-Hypo“, Füllmittel und Vulkanisationsbeschleuniger in der Kautschukindustrie. MACFADDEN (*Analyst* 32, 189; *C.-B.* 1907, II, 185); F. JACOBSON (*Chem. Ztg.* 32, 984; *Gummi-Ztg.* 22, 1200; *C.-B.* 1908, II, 1291).

5. *Bleisulfat*. — MENNICKE (190; 287); C. MARIE (*Compt. rend.* 130, 1032; *Bull. soc. chim.* [3] 23, 563; *C.-B.* 1900, I, 1038); J. A. SCHAEFFER (*J. Ind. Eng. Chem.* 4, (1912) 836; *C.-B.* 1913, I, 1143). Im „sublimierten“ Bleiweiß. J. A. SCHAEFFER (*J. Ind. Eng. Chem.* 6, 200; *C.-B.* 1914, I, 1523 [II]).

6. *Bleithiosulfat*. — Best. neben PbSO_3 . A. GUTMANN (*Z. anal. Chem.* 46, (1907) 500).

7. *Bleichlorid*. — MENNICKE. Titrieren von Pb in geschm. PbCl_2 . R. LORENZ, G. v. HEVESY u. E. WOLFF (*Z. physik. Chem.* 76, (1911) 732).

8. *Bleiweiß*. — MENNICKE; W. A. DAVIS u. C. A. KLEIN (*J. Soc. Chem. Ind.* 26, 848; *C.-B.* 1907, II, 1271); FRIBOURG; UTZ; SACHER. Analyse der mit Oel angeriebenen Farbe. R. HEFELMANN (*Pharm. C.-H.* 35, 314; *C.-B.* 1894, II, 181). In Oelanstrichen. M. RAGG (*Farbenztg.* 18, (1912) 578; *C.-B.* 1913, I, 969). Best. von CaO . G. J. HUGH (*J. Ind. Eng. Chem.* 11, (1919) 767; *C.-B.* 1920, II, 193). Best. von Kupfer. WHITE. Best. der Essigsäure. G. W. THOMPSON (*J. Soc. Chem. Ind.* 24, 487; *C.-B.* 1905, II, 356); L. Mc MASTER u. A. E. GOLDSTEIN (*J. Ind. Eng. Chem.* 12, (1920) 170).

9. *Bleizucker*. — Fälln von PbSO_4 , Best. der überschüssigen H_2SO_4 . R. FRESSENIUS (*Z. anal. Chem.* 13, (1874) 30). Best. der Essigsäure. H. SEWARD (*Chem. N.* 29, 66; *J. B.* 1874, 1009).

10. *Bleisalzlösungen*. — G. D. ELSDON (*Pharm. J.* [4] 35, 143; *C.-B.* 1912, II, 956). Wertbest. von Bleiessig. KUBEL (*Arch. Pharm.* 230, (1892) 181).

11. *Bleichromat (Chromgelb)*. — Best. des Pb durch Elektrolyse, MARIE, Utz, J. MILBAUER u. J. ŠETLIK (*J. prakt. Chem.* [2] 99, 85; C.-B. 1919, IV, 253); volumetrisch-SACHER. Best. von PbSO_4 , PbCO_3 und PbCrO_4 , A. GIVEN (*J. Ind. Eng. Chem.* 7, 324; C.-B. 1915, II, 244); von PbSO_4 , E. DUVILLIER (*Compt. rend.* 76, 1352; C.-B. 1873, 487), G. C. WITTSTEIN (*Dingl.* 210, (1873) 280); von PbCrO_4 nach Zers. mit KOH acidimetrisch, M. LACHAUD u. C. LEPIERRE (*Bull. soc. chim.* [3] 6, 235; C.-B. 1891, II, 648). Best. des Cr mit KMnO_4 , G. J. HOUGH (*J. Ind. Eng. Chem.* 11, (1919) 767; C.-B. 1920, II, 693); volumetrisch, M. GRÖGER (*Z. anorg. Chem.* 108, (1919) 267; C.-B. 1920, II, 27).

12. *Bleiarsenate*. — Bewertung als Insektenvertilgungsmittel. H. A. SCHOLZ u. P. J. WALDSTEIN (*J. Ind. Eng. Chem.* 9, (1917) 682); R. H. ROBINSON u. H. V. TARTAR (*J. Ind. Eng. Chem.* 7, 499; C.-B. 1915, II, 436). Best. von Arsen, E. B. HOLLAND (*J. Ind. Eng. Chem.* 3, 168; C.-B. 1911, I, 1654); des $\text{I. As}_2\text{O}_5$, B. E. CURRY u. T. O. SMITH (*J. Ind. Eng. Chem.* 4, 198; C.-B. 1912, I, 2071). Best. der in W. l. Verunreinigungen. R. C. GRIFFIN (*J. Ind. Eng. Chem.* 1, 650; C.-B. 1910, I, 1054). In Weihen, Weinhefen und -kernen. P. CARLES u. L. BARTHE (*Bull. soc. chim.* [4] 11, (1912) 413).

13. *Bleigläser*. — MARIE; A. LECRENIER (*Bull. soc. chim. Belg.* 18, (1904) 404; C.-B. 1905, II, 926). [S. a. unter g)].

f) Bestimmung in chemischen Fremderzeugnissen:

1. *Schwefelsäure*. — J. LÖWENTHAL (*J. prakt. Chem.* 60, 267; *J. B.* 1853, 680); BOLLEY (*Ann.* 91, 113; *J. prakt. Chem.* 63, 255; *J. B.* 1854, 738); WITTSTEIN (*Viertelj. pharm. Pharm.* 3, 281; *J. B.* 1854, 739).

2. *Pharmaceutische Präparate*. — G. MEILLÈRE (*J. Pharm. Chim.* [6] 16, (1902) 465).

3. *Zinkoxyd*. — W. D. COLLINS u. W. F. CLARKE (*J. Ind. Eng. Chem.* 11, (1919) 138); CH. H. LA WALL (*Am. J. Pharm.* 89, (1917) 353; C.-B. 1920, II, 355).

4. *Weinsäure und Weinstein*. — R. WARRINGTON (*J. Soc. Chem. Ind.* 12, 47; C.-B. 1893, I, 711); L. u. J. GADAI (*Ann. chim. anal.* 10, 98; C.-B. 1905, I, 1276); R. R. TATLOCK u. R. T. THOMSON (*Analyst* 33, 173; C.-B. 1908, II, 100); A. J. JONES (*Chem. Drugg.* 90, 47; *J. Soc. Chem. Ind.* 37, (1918) A., 299).

5. *Citronensäure*. — WARRINGTON; TATLOCK u. THOMSON.

6. *Organische Salze*. — Komplizierte. M. RINDL u. H. SIMONIS (*Ber.* 41, 838; C.-B. 1908, I, 1490).

7. *Oele*. — Fette Oele. H. FRESENIUS u. A. SCHATTENFROH (*Z. anal. Chem.* 34, (1895) 388). Cassiaöl (kolorimetrisch). O. F. LUBATTI (*J. Soc. Chem. Ind.* 39, 35; C.-B. 1920, II, 766).

8. *Sikkative*. — R. HEFFELMANN (*Z. öffentl. Chem.* 7, 200; C.-B. 1901, II, 232).

g) Untersuchung von Gebrauchsgegenständen:

1. *Glasuren*. — H. MASTERS (*Analyst* 44, 164; C.-B. 1919, IV, 496); L. PETRIK (*Sprechsaal* 47, 1; C.-B. 1914, I, 826); P. A. MEERBURG (*Chem. Weekbl.* 10, 752; C.-B. 1913, II, 1775); N. SCHOORL (*Z. anal. Chem.* 49, 741; C.-B. 1910, II, 1781); H. EISENLOHR (*Sprechsaal* 43, 389, 577; C.-B. 1910, II, 1573, 1574); H. PISTORIUS (*Sprechsaal* 43, 576; C.-B. 1910, II, 1573); V. TAFNER (*Sprechsaal* 43, 654; C.-B. 1910, II, 1958); K. BECK, LÖWE u. STEGMÜLLER (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 33, 203; C.-B. 1910, I, 578); J. M. BRÜCKMANN (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* 9, 1; C.-B. 1905, I, 699); von Porzellanschalen, G. GUSTI (*Staz. sperim. agrar.* 37, 352, 476; C.-B. 1904, II, 570, 852); von Glasuren und Schmelzfarben. W. FUNK (*Z. anal. Chem.* 49, 137; C.-B. 1910, I, 1551).

2. *Gläser*. — Best. des Fe und des Cu in Bleigläsern. AD. LECRENIER (*Bull. soc. chim. Belg.* 18, (1904) 404; C.-B. 1905, II, 925). Best. des Pb in Gläsern. E. C. SULLIVAN u. W. L. TAYLOR (*J. Ind. Eng. Chem.* 6, (1914) 897; C.-B. 1915, I, 836).

3. *Bierglasdeckel*. — A. HEFFTER u. FR. SACHS (*Viertelj. ger. Med.* 42, 326; C.-B. 1911, II, 1544).

4. *Verzinnzte Gebrauchsgegenstände*. — S. a. unter d, 3. [S. 175]. — FR. KNÖPFLE (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* 17, 670; C.-B. 1909, II, 475). Im Lot und in der Verzinnung von Konservendbüchsen. V. DELLA CROSE (*Ann. chim. anal.* 14, 245; C.-B. 1909, II, 864).

5. *Gummiwaren*. — J. BOER (*Ap. Ztg.* 22, (1907) 1105; *C.-B.* 1908, I, 417); elektrol., E. D. DONALDSON (*India Rubber J.* 57, 1100; *C.-B.* 1919, IV, 671; *J. Soc. Chem. Ind.* 38, (1919) A., 547); PbSO_4 , A. DUBOSC (*Caoutchouc et Gutta-percha* 16, 9856; *C.-B.* 1919, IV, 785); sublimiertes Bleiweiß, J. A. SCHAEFFER (*J. Ind. Eng. Chem.* 4, (1912) 836; *C.-B.* 1913, I, 1143); neben viel Antimon. W. SCHMITZ (*Gummi-Ztg.* 23, (1913) 453; *C.-B.* 1914, I, 496).

h) Untersuchung von Getränken und Nahrungsmitteln:

1. *Wasser*. — Kolorimetrisch [vgl. S. 170]: R. MELDRUN (*Chem. N.* 117, 49; *C.-B.* 1919, IV, 6); (Trink- und Mineralwasser) C. REESE u. J. DROST (*Gesundheitsing.* 37, 129; *Z. angew. Chem.* 27, 307; *Z. Unters. Nahr.-Genußm.* 28, 427; *C.-B.* 1914, I, 1304; II, 82; 1915, I, 65); M. SIEGFRIED u. W. POZZI (*Biochem. Z.* 61, 149; *C.-B.* 1914, I, 1899); L. W. WINKLER (*Z. angew. Chem.* 26, 38; *C.-B.* 1913, I, 843); (natürliche und Abwässer) W. AUTENRIETH u. A. FUNK (*Z. anal. Chem.* 52, 137; *C.-B.* 1913, I, 1136); H. KLUT (*J. Gasbcl.* 54, 409; *C.-B.* 1911, II, 43); K. SCHERINGA (*Pharm. Weekbl.* 46, 15; 47, (1910) 1212; *C.-B.* 1909, I, 577; 1911, I, 97); G. PINCHBECK (*Pharm. J.* [4] 29, 663; *C.-B.* 1910, I, 199); H. W. WONDSTRA (*Chem. Weekbl.* 5, 185; *Z. anorg. Chem.* 50, 168; *C.-B.* 1908, I, 1730; II, 199); C. GULDENSTEEDEN-EGELING (*Pharm. Weekbl.* 44, 338; *C.-B.* 1907, I, 1600); M. R. MOFFAT u. H. S. SPIRO (*Chem. Ztg.* 31, 639; *C.-B.* 1907, II, 483); (Übersicht) H. KLUT (*Pharm. Z.* 51, 534; *C.-B.* 1906, II, 713); B. KÜHN (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 23, 389; *C.-B.* 1906, I, 1563); (Abänderung) H. PICK (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 48, 155; *C.-B.* 1914, II, 1366); BELLOCQ (*J. Pharm. Chim.* [6] 13, 56; *C.-B.* 1901, I, 421); (kolorimetrisch und als PbSO_4) A. LIEBRICH (*Chem. Ztg.* 22, 225; *C.-B.* 1898, I, 1151); (kolorimetrisch mit H_2S nach Füllen mit Na_2HPO_4) J. C. BERNTRUP (*Chem. Ztg.* 20, 1020; *C.-B.* 1897, I, 263); H. W. BETLINK (*Nederl. Tijdschr. Pharm.* 8, 303; *C.-B.* 1896, II, 930). Gewichtsanalytisch als PbS und PbSO_4 . U. ANTONY u. T. BENELLI (*Gazz. chim. ital.* 26, 1, 218; II, 194; *C.-B.* 1896, I, 1175; II, 929); Beanspruchung der Priorität, L. L. DE KONINCK (*Monit. scient.* [4] 10, II, 721; *C.-B.* 1896, II, 930); S. HARVEY (*Analyst* 15, 68; *C.-B.* 1890, I, 836); ED. R. BUDDEN u. H. HARDEN (*Analyst* 19, 169; *C.-B.* 1894, II, 625); H. HAGER (*Pharm. Z.* 33, 372; *C.-B.* 1888, 1043); L. LIEBERMANN (*Pharm. C.-H.* 29, 10; *C.-B.* 1888, 304); S. KITSCHAN u. L. LIEBERMANN (*Revue intern. falsif.* 1, 51; *Chem. Ztg.* 11, (1887) II, 314; *C.-B.* 1888, 198); MAYENÇON u. BERGERET (*Compt. rend.* 78, 484; *C.-B.* 1874, 235); (1:1000 000) P. MUIR (*Chem. N.* 33, (1876) 11).

2. *Mineralwässer*. — F. L. TEED (*Analyst* 17, 142; *C.-B.* 1892, II, 556); G. BISCHOF (*Z. anal. Chem.* 18, 73; *C.-B.* 1879, 183); ED. R. BUDDEN (*Analyst* 19, 169; *C.-B.* 1894, II, 625); C. REESE u. J. DROST (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* 28, (1914) 427; *C.-B.* 1915, I, 65).

3. Limonaden. — TEED.

4. *Wein*. — A. HUBERT u. F. ALBA (*Monit. scient.* [4] 20, II, 799; *C.-B.* 1906, II, 1873; *Ann. chim. anal.* 12, 230; *C.-B.* 1907, II, 483); H. HAGER (*Pharm. C.-H.* 18, 209; *C.-B.* 1877, 535); MEILLÈRE. In den Trauben, den Trestern, im Wein und in der Hefe. F. MUTTELET u. F. TOUPLAIN (*Ann. Fals.* 5, (1912) 9; 9, (1916) 298; *C.-B.* 1912, I, 938; 1917, I, 533); P. CARLES u. L. BARTHE (*Bull. soc. chim.* [4] 11, 413; *C.-B.* 1912, I, 2054); G. SONNTAG (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 49, (1914) 502).

5. *Bier*. — A. HEFFTER u. FR. SACHS (*Viertelj. ger. Med.* 42, 326; *C.-B.* 1911, II, 1544); A. W. KNAPP (*J. Soc. Chem. Ind.* 30, 165; *C.-B.* 1911, I, 1444).

6. *Nahrungsmittel*. — G. MEILLÈRE (*J. Pharm. Chim.* [6] 16, (1902) 465; *C.-B.* 1903, I, 200; *Ann. chim. anal.* 20, (1916) 73; *C.-B.* 1917, I, 533); L. MEDICUS mit CHR. MEIBOLD (*Z. Elektrochem.* 8, (1902) 690); B. W. J. WARREN (*Analyst* 44, 199; *C.-B.* 1919, IV, 677). — Konserven. P. CARLES (*J. Pharm. Chim.* [6] 7, 184; *C.-B.* 1898, I, 798). — Rübenzucker, G. KASSNER (*Pharm. C.-H.* 38, 731; *C.-B.* 1897, II, 1160); und Füllmassen. A. KOLREPP (*N. Z. Rübenz.* 38, 126; *C.-B.* 1897, II, 1160). In den Klärungsfl. der Melasse. H. PELLET (*Ann. chim. anal.* 18, (1913) 475; *C.-B.* 1914, I, 428). Im Pflaumenmus. M. KLOSTERMANN u. K. SCHOLTA (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* 33, (1917) 304). Im Mehl. K. SCHERINGA (*Pharm. Weekbl.* 48, (1911) 1317; *C.-B.* 1912, I, 442).

i) Physiologische Untersuchungen:

1. *Menschliche Organe*. — Eingeweide, Muskeln, Knochen. MEILLÈRE; E. ERLÉNMEYER (*Biochem. Z.* 56, (1913) 330; *C.-B.* 1914, I, 75); A. FRIEDMANN (*Z. physiol. Chem.* 92, 46; *C.-B.* 1914, II, 734). Bei Bleiencephalopathie. F. PANCIER (*Bull. sci. pharmacol.* 20, 261; *C.-B.* 1913, II, 309).

2. *Harn*. — E. REICHARDT (*Arch. Pharm.* [3] 14, 291; *C.-B.* 1880, 826); P. WEINHART (*Pharm. C.-H.* 37, 759; *C.-B.* 1897, I, 129); L. K. FRANKEL (*Chem. N.* 68, 5; *C.-B.* 1893, II, 294); MEILLÈRE (*a. a. O.*; *J. Pharm. Chim.* [7] 10, (1914) 225; *C.-B.* 1915, I, 636). In *Harn*, *Fäces* und *Geweben*. W. DENIS u. A. S. MINOT (*J. Biol. Chem.* 38, 449; *J. Soc. Chem. Ind.* 38, (1919) A., 698). Im *Urin* (elektrol.). G. DIESELHORST (*Berl. klin. Wchschr.* 45, (1908) 1495).

Blei und Wasserstoff.

Bleihydrid. — Ueber die Okklusion von H durch Pb s. S. 78; über den aus der Stellung des Pb im periodischen System zu ziehenden Schluß auf die Existenz von gasförmigem Bleihydrid: F. PANETH (*Ber.* 53, (1920) 1710). — An der negativen Akkumulator-Elektrode bildet sich beim Laden eine dem Palladiumwasserstoff entsprechende Verb. P. SCHOOP (*Wied. Ann. Beibl.* 14, 301; *J. B.* 1890, 325). — Aus der hypothetischen Verb. Pb_2H_2 besteht die geladene negative wirksame M. der Bleiakkulatoren. S. DRZEWIECKI (*Bull. soc. intern. Electric.* 6, 414; *Lum. él.* 35, (1890) 290). — Entsprechend $PbMg_2$ ist eine noch unbekannt Verb. PbH_4 anzunehmen. N. S. KURNAKOW u. N. J. STEPANOW (*Z. anorg. Chem.* 46, (1905) 191). — Konnte bisher aus Pb-Mg durch verd. HCl in noch nachweisbarer kleiner Menge nur erhalten werden, wenn das Pb radioaktiv ist. Doch wird sehr wahrscheinlich auch gewöhnliches Pb die Verb. liefern, wenn die günstigste Darst.-Art der Legierung ermittelt ist. Die B. konnte bei Gleichstrom-Elektrolyse mit Pb-Kathode, bei el. Zerstäubung von Pb in H durch Induktionsfunken oder Bogen und bei kolloidchem. Dispersions-Methh. nicht nachgewiesen werden. — Bei der Gleichstromelektrolyse, die durch zerstäubend wirkende und aus W. H (nur dieser H ist wohl bei der B. der Verb. beteiligt) frei machende el. Funken unterbrochen wird. Man führt in einen mit einem Anodenzylinder (Anode Pt-Draht) verbundenen Glaszylinder von unten als Kathode einen 3 mm starken Bleistab, der in 6 cm Länge durch PbO-Glycerin-Kitt in einem 7 mm weiten Hartglasrohr gehalten wird, bis 2.5 cm vom obern Ende des Kathodenraums ein, füllt den App. bis fast zum obern Ende der Kathode mit 0.2 n. H_2SO_4 von 60°, bringt ihn in W. von 40°, verdrängt die Luft durch H, N oder CO_2 (diese Gase dienen zum Hinausführen des Bleihydrids aus dem B.-App.), legt an die Elektroden eine Spannung von mindestens 220 Volt, schließt den Strom durch Aufwärtsdrücken der H_2SO_4 im Kathodenraum mittels eines im Anodenschenkel langsam gesenkten Glasstempels und läßt die Stromstärke nicht über 5 Amp. steigen. Ausbeute hundertstel mg. Durch die starke Gasentw. wird der Strom unterbrochen, im gleichen Augenblick aber infolge Aufhörens der Gasentw. wieder geschlossen. An der Kathode treten fast weiße (bei Pb-Gips-Elektroden blauviolette) Funken auf. Zerstäubtes Pb läßt sich durch ein dichtes Wattefilter zurückhalten. Das Hydrid bildende Pb stammt überwiegend aus dem PbO-Kitt, sodaß die Ausbeute bei Ersatz des Pb-Stabs durch einen Al-Draht nicht merklich schlechter wird. Nach 1 bis 2 Min. langem Funken ist die Oberfläche des PbO-Kitts gewöhnlich zu Pb reduziert. Die Elektrode liefert dann eine ebenso schlechte Ausbeute wie ein mit Gips eingekitteter Bleistab. Als Elektrolyt ist auch 0.2 n. KOH (weniger empfehlenswert) oder wss. H_3PO_4 brauchbar. Die Bleikitt-Elektrode kann auch Anode sein. Nimmt man in diesem Falle als Elektrolyt 2 n. H_2SO_4 , so leidet die Ausbeute nicht wesentlich. — Gas. Durch fl. Luft kondensierbar. Wird dabei zers., wenn ihm von der Darst. (unter Benutzung mit Gips eingekitteter Elektroden) her SO_2 beigemeugt ist. Erhitzen in der Marsh'schen Röhre gibt einen Bleispiegel. [Ueber seine Eigenschaften s. im Nachtrage zu S. 56.] Wird auch langsam durch Watte, viel vollständiger durch Kondensator-Entladungen einer Influenzmaschine zers. F. PANETH u. O. NÖRRING (*Ber.* 53, (1920) 1695).

Blei und Sauerstoff.

Uebersicht: I. Pb₂O, S. 181. — II. PbO. A. Wasserfrei, S. 182. — B. Wasserhaltig, S. 198. — III. Blei (2) (4)-Oxyde, S. 203. — IV. PbO₂, S. 213. — V. Höchste Oxyde, S. 238.

I. Pb₂O. Bleisuboxyd. A. *Wasserfrei.* — 1. Die graue Haut, mit der sich an der Luft nicht bis zum Schm. erhitztes Pb überzieht, ist Pb₂O. BERZELIUS. Bleischwamm, der wenig gepreßt und mit einem öligem Tuch abgewischt ist [s. unter PbSO₄], wird nach 10 Min. sehr heiß und zerreiblich. Die M. gibt an Hg nichts ab und zerfällt beim Erhitzen im Glasrohr in Pb und PbO. BOLLEY (*Dingl.* 116, (1850) 358). Bei der Oxydation von Pb in reinem O verläuft die aus den Zeiten und Geww. erhaltene Kurve regelmäßig ohne einen auf die B. von Pb₂O hindeutenden Knick. F. J. BRISLEE (*Proc. Chem. Soc.* 23, (1907) 286; *J. Chem. Soc.* 93, (1908) 154). — 2. PbO, das aus PbO₂ durch H bei 194° abgeschieden ist, wandelt sich in H bei 211° in graugrünes Pb₂O um. F. GLASER (*Z. anorg. Chem.* 36, 1; *C.-B.* 1903, II, 482). PbO, das aus PbO₂ durch trockenem H sich bei 150° zu bilden anfängt, beginnt bei 190° in graubraunes Pb₂O überzugehen, das wesentlich schneller bei 240° entsteht. Mennige wird bei 250° ohne Zwischen-B. von PbO zu kastanienbraunem Pb₂O reduziert. P. SABATIER u. L. ESPIL (*Compt. rend.* 159, (1914) 137). Das Verf. ist zu sehr an eine besondere Temp. für jede Probe gebunden, als daß es für die Darst. von Wert wäre. Aus PbO, das durch Zers. von PbC₂O₄ im Luftstrom gewonnen war, konnte unter 220° keine Spur Pb₂O erhalten werden. H. G. DENHAM (*J. Chem. Soc.* 111, (1917) 30 [I]). Technisch aus PbO bei 250° bis 300° in H-reicher Atm. G. BISCHOF (*D. R.-P.* 107 625, 29. 11. 1898). Reines Pb₂O entsteht nicht. A. SALMONY (*Chem. Ztg.* 31, (1907) 955). Beim Erhitzen von PbO in umlaufendem CO auf 300° zeigt die Kurve mit den Zeitabschnitten als Abszissen und den dabei erhaltenen Geww. als Ordinaten in der Nähe des Punktes, der der Zus. des Pb₂O entspricht, einen deutlichen Knick. BRISLEE. — 3. Bleioxalat wird unter Luftabschluß vorsichtig, DULONG (*Schw.* 17, (1816) 229), bis zum Schmp. des Pb, BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* 54, (1833) 264; *J. prakt. Chem.* 2, (1834) 162), bis auf 300° erhitzt, so lange sich Gas entwickelt, worauf man vollständig erkalten läßt. Enthält weder Pb noch PbO. PELOUZE (*Ann. Chim. Phys.* 79, (1841) 108; *J. prakt. Chem.* 25, (1842) 486). So entsteht, nur bei zu starker Hitze, PELOUZE, ein grauschwarzes Pulver mit höchstens 1% O, das ein Gemenge von Pb und gelbem PbO, WINKELBLECH (*Ann.* 21, (1837) 21; *J. prakt. Chem.* 10, (1837) 221), oder vielleicht von Pb und Pb₂O ist. TANATAR. Bleioxalat wird in einer Verbrennungsröhre bei möglichst niedriger und gleichmäßiger Temp. erhitzt unter fortwährendem Durchleiten eines schnellen Stromes von trockenem CO₂, bis bei dessen Abstellen sich kein Gas mehr entwickelt. J. TANATAR (*Z. anorg. Chem.* 27, (1901) 305). Das bei der Zers. gebildete CO muß durch CO₂ fortgeführt und die Temp. darf nicht über 300° gesteigert werden. R. W. E. Mc IVOR (*Chem. N.* 86, (1902) 192). Von CO₂ werden beträchtliche Spuren hartnäckig zurückgehalten, vielleicht als Subcarbonat. Im N-Strom dauert die Zers. übermäßig lange (beinahe eine Woche bei 300°). Man erhitzt PbC₂O₄ im Gemisch mit der vierfachen Menge SiO₂ ohne Gasstrom unter Absaugen der Zers.-Gase bei höchstens 5 cm Gesamtdruck auf 270° bis 275° und zuletzt, wenn der Druck beinahe Null geworden ist, auf 335°. DENHAM (I). — 4. Durch Phenylhydrazin aus Pb₃O₄ beim Erwärmen, aus PbO₂ unter 17° als Schwamm. E. PUXEDDU (*Gazz. chim. ital.* 46, (1916), I, 75).

Grauschwarzes [schwarzes, bald matteres, bald samtartig glänzendes, PELOUZE] Pulver, das sich an trockener Luft nicht verändert. Mc IVOR. Graubraun bzw. kastanienbraun. SABATIER u. ESPIL. Das graugrüne Pulver, das bei der Darst. in höherer Temp. entsteht, ist ein Zers.-Prod. D₁₈. 8.3475, 8.3404, 8.342, des graugrünen Pulvers 9.97309 bis 9.979. TANATAR. — Wird in der Leere bei 375° nicht zers.; wird aber heller und weniger reaktionsfähig. DENHAM (I).

Erhitzen unter Luftabschluß zur dunklen Glut zers. in ein grünlichgelbes Gemenge von Pb und gelbem PbO; Erhitzen an der Luft oxydiert unter Entzündung und Verglimmen zu PbO. BOUSSINGAULT; PELOUZE. — H (trocken) reduziert sehr langsam bei 250°, schnell bei 300° zu Metall. SABATIER u. ESPIL. W. löst und zers. nicht. TANATAR. Das mit W. befeuchtete nimmt aus der Luft schnell und unter Erwärmung O auf unter B. von weißem Pb(OH)₂. BOUSSINGAULT; PELOUZE. — Säuren und wss. Alkalihydroxyde [10%ige k. NaOH, TANATAR] zers. sofort in PbO und fein verteiltes Pb, BOUSSINGAULT, PELOUZE, TANATAR, das sich, besonders beim Erwärmen, zu einem Klumpen zusammenballt. TANATAR. 430 g grauschwarzes Pulver (1 Mol. Pb₂O) entwickeln mit Essigsäure im Mittel 10.048 cal., sodaß bei der Zers. des Pb₂O in Pb und PbO 5.452 cal. verbraucht werden, während das graugrüne Pulver 15.530 bis 15.130 cal., d. h. ebenso viel wie 1 Mol. PbO, liefert. TANATAR. Pb(NO₃)₂-Lsg. wirkt in der Kälte wie Säuren; löst in der Hitze vollständig zu basischem Bleinitrit. PELOUZE. — Aethylchlorid führt bei 311° in PbCl, Aethylbromid bei 261° in PbBr, H. G. DENHAM (*J. Chem. Soc.* 113, (1918) 249), Methyljodid bei 250° bis 262° in PbJ über. DENHAM (I). — Gef. 96.16, 95.93, 95.99, 96.04, 95.74, 95.86, 96.16, 96.19, 96.01; ferner im Mittel 95.94 aus 95.87, 96.16, 95.74, 96.04, 95.70, 96.16% Pb (ber. 96.23). DENHAM (I).

B. *Wasserhaltig.* PbOH. — Aus der Legierung von 85% Pb mit 15% Mg in kurzer Zeit an feuchter Luft unter Vol.-Vermehrung. — Schwarzes Pulver. Bei weiterm Verweilen an feuchter Luft, schnell beim Zufügen von W., entsteht unter H-Entw. Pb(OH)₂. CO₂-haltiges W. bildet Bleiweiß. E. A. ASHCROFT (*Chem. Trade J.* 65, (1919) 224). — B. auf Pb durch W. s. S. 100. Vgl. aber unter PbO.

II. PbO. Blei(2)-oxyd. Bleioxyd (schlechtlin), Plumbooxyd.
 A. *Wasserfrei.* — *Gelbes Bleioxyd, Bleiglätte, Massicot.* — a) *Vorkommen.* — Natürlich zu Zomelaahuacan in Veracruz, NÖGGERATH (*Z. d. Geol. Ges.* 6, 675; *J. B.* 1855, 916), PUGH (*Ann.* 100, 128; *J. B.* 1856, 833); auch am Popocatepetl in Mexico und auf der Grube der Argenteria della Nurra bei Portotorres auf Sardinien. Scheint sich hier teils aus Bleiglanz, teils aus Bournonit gebildet zu haben. A. PELLOUX (*Atti dei Linc.* [5] 13, (1904), II, 34; *Z. Kryst.* 42, (1907) 56). Frühere Angaben über die natürliche Bleiglätte sind nach NÖGGERATH mehr oder weniger unsicher. — Als Hüttenprod. wurde Bleiglätte beobachtet von MITSCHERLICH (*Pogg.* 49, (1840) 403; *J. prakt. Chem.* 19, (1840) 451), MARX (*J. prakt. Chem.* 3, (1834) 217), SANDBERGER (*Jahrb. nassau. Ver. Naturk.* 1851, 131; *J. B.* 1851, 751), GRAILICH (*Ber. Wien. Akad.* 28, 282; *J. B.* 1858, 186). — Trat im Gemenge mit wenig Pb₂O₃ (oder Pb₂O₅) als rote M. an Pb auf, das auf Beton (mit Koksgrus angemacht) gelagert war. J. S. S. BRAME (*J. Soc. Chem. Ind.* 37, (1918) 40; *C.-B.* 1919, II, 499).

b) *Bildung und Darstellung.* — Bildungswärme: Pb₂O = 50.3 Kal., J. THOMSON (*J. prakt. Chem.* [2] 12, 85; *C.-B.* 1875, 578); 50.8, DÉLEPINE u. HALLOPEAU (*Compt. rend.* 129, (1899) 600; *Bull. soc. chim.* [3] 21, (1899) 945), C. MATIGNON (*Monit. scient.* [4] 14, (1900), I, 353), BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [4] 30, (1873) 191); 52.9, ber. aus der Bildungswärme des PbCl₂. P. GÜNFHER (*Z. Elektrochem.* 23, (1917) 199).

b¹) *Bildung und Darstellung in Kleinen.* α) *Amorph.* — 1. An der Luft bis zum Verdampfen erhitztes Pb verbrennt mit weißem Licht zu PbO: *Bleiblumen, Flores Plumbi.* Das aus fein kristallinischem PbO bei gelinder Wärme durch H zu zarten Metallfittern reduzierte Pb, das sich bei gewöhnlicher Temp. an der Luft nicht verändert, entzündet sich beim Erhitzen und verbrennt unter schwachem Glühen zu PbO. WINKELBLECH. An der Luft geschm. Pb überzieht sich mit einer grauen Haut und verwandelt sich bei beständiger Erneuerung der Oberfläche gänzlich in *Bleiasche*, ein gelbgraues pulvriges Gemenge von Pb und PbO, das bei längerem Erhitzen an der Luft vollständig in PbO übergeht. Ein technisches Prod., das durch heftiges Rühren von geschm. Pb in einem Luftstrom entsteht, ist brann bis gelb und kann 4 bis 7% Metall enthalten. C. A. KLEIN (*J. Oil Colour Chem. Assoc.* 2, No. 8, 1; *J. Soc. Chem. Ind.* 38, (1919) A., 471). — 2. Bei

gewöhnlicher Temp. behält das Pb an trockner Luft seinen Glanz; an feuchter wird es matt, mit zunächst gelbbrauner, dann blauer und grauer Färbung. v. BONSDORFF (*Pogg.* 41, (1837) 305). Pb bildet mit sehr O-reichem W. ein grünlichgelbes Pulver von PbO. Man füllt einen starkwandigen ausgedämpften Rundkolben mit Bleispänen und mit W. vom Leitvermögen 1.2×10^{-6} , leitet CO₂-freien O bis zur Sättigung des W. ein, schüttelt anhaltend heftig und wiederholt das Einleiten von O von Zeit zu Zeit. Der zunächst braune Ueberzug löst sich beim Schütteln als sandiges grünlichgelbes Pulver ab. Enthält wenig PbCO₃. Mit O-ärmerem W. entstehen Hydroxyde. M. PLEISSNER (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 26, (1907) 393). — 3. Man elektrolysiert verd. H₂SO₄ mit höchstens 2 Volt, POLLAK (*D. R.-P.* 97 821 (1897)), verd. H₂SO₄, D. 1.0212, unter Zusatz von Oxalsäure, Glukose u. a., L. LEJEUNE (*D. R.-P.* 150 620 (1902)); *C.-B. Accumul.* 5, (1904) 100); 1‰ige Alkali- oder Erdalkalihydroxydls. nicht zu lange, C. LUCKOW jr. (*Engl. P.* 24 960 (1899)); *C.-B. Accumul.* 2, (1901) 65); 20‰ige Na₂HPO₄-Lsg. mit weniger als 2.6 Volt 24 bis 36 Stdn. bei 80° mit Pb-Anode. F. FISCHER (*Z. Elektrochem.* 16, (1910) 356). s. a. s. 131. — 4. Aus Pb und Wasserdampf bei Weißglut. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 62, (1836) 363). Bei Rotglut wird das W. nicht zers. BONSDORFF. — 5. Aus Pb, das in Zement lagert, bei Zutritt von Feuchtigkeit. [Vgl. s. 106.] KOHLMAYER (*Chem. Ztg.* 36, 993; *C.-B.* 1912, II, 1498). — 6. Pb wird von Kohlenwasserstoffen bei kapillarer Verstopfung ziemlich schnell oxydiert: Bleispäne von etwa 1 mm Dicke gehen in 8 Wochen unter Petroleum gänzlich in gelbes PbO über. Dieses löst sich in Petroleum, färbt es schön gelb und setzt an der Glaswand kleine gelbe Kugeln ab. J. SCHIEL (*Ber.* 12, (1879) 507). — 7. Bleihydroxyd zerfällt durch stärkere Glühhitze in geschm. gelbes PbO und in [2.4‰, DUMAS] O. [Aeltere Angabe.] Aus Hydroxyd bei 130° in der Leere. Man kocht die Lsg. von zweimal umkrist. Pb(NO₃)₂ in h. W. mit etwas Schwammblei und PbCl₂ 30 Min., filtriert, fällt mit HCl, dekantiert, wäscht gut, laugt fünfmal mit konz. Na₂CO₃-Lsg., saugt kräftig ab, löst den Rückstand in Essigsäure, versetzt mit etwas LiC₂H₃O₂, fällt mit KOH, wäscht bis zum Verschwinden des Li-Spektrums, trocknet bei 130° in der Leere, zerreibt, trocknet wieder und wiederholt dies, bis kein W. mehr abgegeben wird. Mit wenig PbCO₃ verunreinigtes gleichförmiges hellgelbes Pulver aus großen glänzenden Körnern. J. MILBAUER (*Chem. Ztg.* 33, (1909) 513). Bleihydroxyd wird in schm. NaOH eingetragen und der Nd. mit W. gewaschen. CALVERT (*Compt. rend.* 16, (1843) 1361). — 8. KOH-Lsg. von D. 1.48 wird mit Pb(OH)₂ gesättigt. CALVERT. — 9. Aus PbJ₂ durch NO₂ rein. V. THOMAS (*Compt. rend.* 126, (1898) 1349). — 10. Aus Pb₃O₄ [s. a. bei diesem] bei 530° bis 580°, T. CARNELLI u. J. WALKER (*J. Chem. Soc.* 53, 59; *J. B.* 1888, 458); bei 521° bis 580° unter Evakuieren. Unter 521° ist die Zers. unvollständig. W. REINDERS u. L. HAMBURGER (*Z. anorg. Chem.* 89, (1914) 79). — 11. Aus PbO₂ [s. a. bei diesem] bei 800° bis 820°. WL. MOSTOWITSCH (*Metall.* 4, (1907) 648). Wird eine dünne Schicht PbO₂ in eine flache Porzellanschale gebracht und diese auf einen Dreifuß mit einen Bunsenbrenner erhitzt, so bedeckt sich nach einigen Minuten der heißeste Teil der Schale mit gelben PbO; der Teil, der sich unmittelbar über dem Dreifuß befindet, mit rotem Pb₃O₄, während in den kälteren inneren Teilen der Schale das braune PbO₂ unverändert bleibt. J. E. MACKENZIE (*Chem. N.* 99, 146; *C.-B.* 1909, I, 1381). — 12. Aus Pb(NO₃)₂: Reines Pb(NO₃)₂ dissoziiert bei 357° vollständig in PbO und Stickstoffoxyde. H. C. COOPER, L. I. SHAW u. N. E. LOOMIS (*Ber.* 42, 3991; *C.-B.* 1909, II, 1914). Krist. Pb(NO₃)₂ wird in einem mit einem Brei von basischem Bleinitrat ausgestrichenen Platintiegel gelinde geglüht. BERZELIUS. — 13. Wird eine Mischung von trockenem und reinem CO und trockenem CO₂ durch Kalkmilch geleitet, die in einem Pb-Gefäß enthalten ist, so scheidet sich an der Metallfläche ein Ueberzug von

rotem PbO ab, wahrscheinlich infolge Reduktion von PbCO_3 durch CO. G. GORE (*Chem. N.* 48, 295; *C.-B.* 1894, 373). — 14. Aus reinem Bleiweiß durch Glühen. [Aeltere Angabe.] — 15. Aus dreibasischem Acetat. Das normale wird wenig zers. J. RIBAN (*Compt. rend.* 93, (1881) 1141; *Bull. soc. chim.* [2] 38, (1882) 158). — 16. PbC_2O_4 wird bei Luftzutritt geglüht. [Aeltere Angabe.] — 17. Bleinitrat-oxalat, das aus 15%ig. Bleinitratlsg. durch gesättigte 3% HNO_3 enthaltende Oxalsäurelsg. gefällt ist, wird nach dem Trocknen unter Dunkelrotglut geglüht, ein Viertel der M. mit HNO_3 durchfeuchtet, mit dem Rest gemischt und die ganze M. nochmals geglüht. Sehr fein und rein; besonders zum Aufschließen von Silikaten geeignet. A. LECLÈRE (*Compt. rend.* 125, (1897) 893).

β) *Kristallinisch.* — 1. Durch Zusammenbringen von Pb mit W. und Luft auf dem Boden eines mit W. gefüllten Bleigefäßes bilden sich zuerst weiße Flocken von wasserhaltigem $\text{Pb}(\text{HCO}_3)_2$, dann glänzende graue Kristalle von PbO, teils schuppig, dem Glimmer ähnlich, teils in Rhombendodekaedern mit Würfelflächen. Sie werden beim Erhitzen undurchsichtig und orange, ohne an Glanz und an Gew. zu verlieren. YORKE (*Phil. Mag.* [3] 5, (1834) 280). — 2. Auf mit Kupferdraht umwundenem Pb in einer Lsg. von SiO_2 oder Al_2O_3 in KOH oder NaOH in grünlichen durchsichtigen Kristallen. BECQUEREL (*Compt. rend.* 34, 29; *J. B.* 1852, 7). — 3. Durch ruhiges Abkühlen von geschm. PbO. [S. a. im Abschnitt b²) und c¹.] Die schneller abgekühlte Bleiglätte gesteht zu einer aus Kristall-schuppen bestehenden M., während der auf dem Treibherde bleibende Teil zuweilen kristallisiert. Bleiweiß, das auf Cu-Blech oder einer anderen nicht reduzierenden Unterlage durch die Lötrohrspitze geschm. wird, krist. beim Erkalten schuppig, doch schießen meist aus dem Innern Kristalle hervor, die in der Hitze hyazinrot, dann schwefelgelb und durchscheinend, nach völligem Erkalten undurchsichtig und matt sind. Dieses Umschmelzen und Kristallisieren läßt sich oft wiederholen. MARX (*J. prakt. Chem.* 3, (1834) 217). — 4. Schm. von PbO mit KOH. Wird 1 Teil PbO mit 4 bis 5 T. KOH im Silbertiegel bei anfangender Glut kürzere Zeit geschm. und die Schmelze mit W. ausgezogen, so bleibt PbO in Würfeln und quadratischen Tafeln zurück. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* 51, (1832) 510). So entsteht rotes PbO neben PbO_2 . L. MICHEL (*Bull. soc. franç. minér.* 13, (1890) 86). Durch Schmelzen mit NaOH wird amorphes Oxyd erhalten [s. S. 183]. — 5. Durch Behandlung von PbO oder Hydroxyd mit wss. KOH oder NaOH. Aus der h. gesättigten und den Winter hindurch in einer verschlossenen Flasche sich selbst überlassenen Lsg. des PbO in wss. NaOH krist. PbO in weißen durchscheinenden Rhombendodekaedern, HOUTON-LABILLARDIÈRE (*J. Pharm.* 3, (1817) 335), in Rhombenoktaedern mit denselben Winkeln wie die beim Schm. erhaltenen Kristalle. MITSCHERLICH. Mit PbO gesättigte sd. konz. KOH gibt beim Erkalten gelbe, denen der Bleiglätte ähnliche Schuppen. Ist die Lsg. weniger mit PbO gesättigt, oder hat sie den Ueberschuß daran in Schuppen abgesetzt, so entstehen erst nach völligem Abkühlen rote Schuppen, die in verd. Essigsäure völlig l., also frei von Mennige sind. Werden die roten Schuppen erhitzt, so färben sie sich beim Erkalten gelb. Daher gibt es auch manche rote Glätte, die völlig frei von Mennige und Cu_2O ist. MITSCHERLICH (*J. prakt. Chem.* 19, (1840) 451). Bei Ggw. höherer Oxyde (z. B. in Laugen, die aus Bleiglanz oder basischem Bleisulfat erhalten sind) werden diese durch Schwammblei red. A. G. FELL (*D. R.-P.* 123 222, 30. 8. 1900; *C.-B.* 1901, II, 795). Mit $\text{Pb}(\text{OH})_2$ gesättigte sd. wss. NaOH von 40° bis 41° B \acute{e} gibt beim Erkalten rosenrote Würfel von PbO. Sie liefern ein pomeranzengelbes Pulver, das dem der Bleiglätte ähnlich ist; werden bei ungefähr 400° schwarz, nehmen an Vol. zu, verknistern unter Verlust von 0,1% W. und färben sich unter Beibehaltung ihrer Gestalt bei dunklem Glühen schwefelgelb. Im noch roten Zu-stande lösen sie sich schwer in verd. oder konz. HNO_3 . CALVERT. Kocht man $\text{Pb}(\text{OH})_2$ mit weniger wss. Alkali-hydroxyd, als zur Lsg. nötig ist, so verwandelt sich der ungel. bleibende Teil in Kristalle von PbO. Die Lsg. gibt beim Abdampfen andere, die sich von jenen durch leichtere Löslichkeit in, selbst verd., Alkalihydroxyden unterscheiden. FRÉMY (*J. Pharm. Chim.* [3] 3, (1843) 30). Durch Kochen von $3\text{PbO}, \text{H}_2\text{O}$ mit gesättigter KOH-Lsg. bilden sich tief rosa gefärbte Würfel

von D^o. 9.3757; mit sd. Lsgg. von KOH bei 13 g K₂O auf 100 g W. grünlichgelbe voluminöse leichte Blättchen von D^o. 9.1699, bei 23 g schwefelgelbe Kristalle von D^o. 9.2089, bei 30 g kleine kompakte bräunlichgelbe Nadeln von D^o. 9.8835. Bei mehrtägiger Einw. von KOH, deren Konz. allmählich auf 40% gebracht wird, entstehen bei 15° sich fettig anfühlende große glänzende Lamellen, die grünlichgraue blätterige harte kompakte MM. von D^o. 9.5605 bilden. Gießt man 40%ig. KOH plötzlich auf 3PbO, H₂O, so bilden sich hell gelblichgraue, dünnere und viel kleinere Blättchen von D^o. 9.3399. Die durch Erhitzen von überschüssigem Bleihydroxyd bis zu seiner vollständigen Entwässerung mit 18.5%ig. KOH erhaltene Lsg. liefert beim Abkühlen fast schwarze grüne lange glänzende Nadeln von D^o. 9.4223, die aus kleinen Kristallen zusammengesetzt sind. Aus der Mutterlauge scheiden sich beim Konz. in der Leere gelblichgrüne Blättchen ab, die den erwähnten von D^o. 9.3399 ähneln. Wird die 18.5%ige KOH weniger hoch erhitzt, sodaß sie sich mit Pb sättigt, ohne daß der Ueberschuß an 3PbO, H₂O vollständig zers. wird, so erscheinen nach einigen Kristallen des Hydrats honiggelbe, um einen Punkt angeordnete durchscheinende, lichtempfindliche Nadeln. A. DITTE (*Compt. rend.* 94, (1882) 1311; *Ann. Chim. Phys.* [5] 28, (1883) 127). — 6. Aus Pb₃HNO₆ durch Erhitzen bis auf 170° und Schütteln des entstandenen Pb₆N₂O₁₁ im Stöpselzylinder mit wss. NaOH (1:10 bis 20) entsteht rotes PbO. A. GEUTHER (*Ann.* 219, (1883) 60). — 7. Aus Bleisalz und überschüssigem NH₃, Alkali- oder Erdalkalihydroxyd durch Licht oder Wärme: Man kocht Pb(NO₃)₂-Lsg. mit 40 bis 50%ig. NaOH in großem Ueberschuß. Lebhaft rote, dann rothraune Blättchen. REINDERS u. HAMBURGER (80). Bleizuckerlsg. im Gemisch mit überschüss. NH₃ gibt im Sonnenlicht nach einigen Tagen olivengrüne sehr harte Kristalle. TÜNNERMANN (*Kastn. Arch.* 19, (1830) 339). Man übersättigt Bleizuckerlsg. mit so viel NH₃, daß sich der Nd. wieder löst, filtriert vom etwa entstandenen PbCO₃ ab und läßt auf das Filtrat in einer verschlossenen Flasche das Sonnenlicht wirken. Nach einigen Stunden entstehen durchsichtige Kristalle, die anfangs farblos, dann gelblich und gelbgrau sind. Ihr Pulver ist weiß, wird aber bei längerem Reiben dunkelbraunrot. BEHRENS (*J. Pharm. Chim.* [3] 4, (1843) 18). Aus 4 Vol. bei 30° gesättigte Bleizuckerlsg., die mit 100 Vol. sd. W. und dann mit 45 Vol. wss. NH₃ gemischt ist, setzen sich in 1/2 Min. viele gelbweiße, sehr zarte, silberglänzende, zu Büscheln vereinigte rhomboidale Blättchen ab. Sie verlieren beim Glühen kein W. und bleiben durchsichtig. Man kocht 100 Vol. bei 15° bis 16° gesättigter Lsg. von 2PbO, Pb(C₂H₃O₂)₂, H₂O mit 50 Vol. W., fügt ein Gemisch von 20 Vol. Wasser von 80° und 30 T. wss. NH₃ zu und erhitzt im Wasserbade. In 1 Min. scheiden sich Kristalle von PbO ab, frei von Pb(OH)₂, das wegen der höheren Temp. nicht sogleich, sondern erst beim weiteren Abkühlen entsteht. PAYEN (*Ann. Chim. Phys.* [3] 66, (1862) 51; [4] 8, (1866) 302; *J. B.* 1866, 234). Werden die sd. Lsgg. von 2 Mol. Bleizucker und 3 Mol. KOH in der 10fachen Menge W. gemischt, so erhält man rotgelbe, metallglänzende zarte Flittern. WINKELBLECH. Durch Eintragen von PbSO₄ in sd. wss. NaOH. Aus NaOH von D. 1.25 schießen blaß gelbrote äußerst feine Kristallschuppen von PbO, aus konzentrierter etwas größere dunkelrote Kristalle an. WICHMANN (*Polyt. C.-B.* 1860, 411). Alkalihydroxyde und Ba(OH)₂ fallen aus Bleisalzen in der Wärme PbO, in der Kälte Hydrate [s. unter B.]. Aus Pb(NO₃)₂ und Ba(OH)₂ entsteht ein nitrathaltiger Nd. (offenbar basisches Nitrat), der sich auch durch längere Behandlung mit sd. W. nicht vollständig reinigen läßt. Bleiacetat und Ba(OH)₂ liefern ein reines Oxyd.: Man gibt 36 ccm sd. Pb(C₂H₃O₂)₂-Lsg. (50:300 T. W.) in 150 ccm sd. 4%ige Ba(OH)₂-Lsg. in so kleinen Mengen, daß das Kochen nicht unterbrochen wird, und wäscht die graugelben metallisch glänzenden Schuppen mehrfach mit sd. W. Beim Zerreiben liefern die Schuppen ein grüngelbes

Pulver, das sich beim Erhitzen orange-gelb färbt. M. PLEISSNER (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 26, (1907) 394). Wird zu starkem auf 88° erhitztem Kalkwasser unter Schütteln so lange Bleizuckerlsg. getropft, bis sich Kristallschuppen zeigen und dann noch etwas von der Bleizuckerlsg. zugesetzt, so vermehren sich die Schuppen beim Erkalten schnell. Nach dem Trocknen sind sie gelbweiß, silberglänzend und fühlen sich wie Talk an. Sie röten sich zwar (ohne Gewichtsverlust) beim Glühen, zeigen aber nach dem Erkalten die frühere Farbe, Form und den früheren Glanz. BRENDECKE (*Repert.* 55, (1836) 318). Aus festen Bleiverbindungen: Langsames Erhitzen eines Breis aus $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ mit der doppelten Menge 50% ig. NaOH auf 160° liefert rote mkr. Kristalle. Bei Verwendung der gleichen Menge NaOH und Erhitzen auf 150° wird das rote PbO amorph. V. ZOTIER (*Bull. soc. chim.* [4] 21, (1917) 246). Mengt man die Pulver aeq. Mengen $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ innig durch Schütteln und läßt stehen, so wird die M. bald feucht, ballt sich zusammen und bildet kristallinisches gelbes PbO, das nach 1 Monat in rotes übergeht. $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ liefern fast ausschließlich gelbes. N. KROMER (*Pharm. Z. Rußl.* 34, (1895) 534). — 8. Aus $3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [Näheres und Literatur dort] im Sonnenlicht, schneller und vollständiger beim Erhitzen. — 9. Aus $2\text{PbO} \cdot \text{PbCl}_2$ durch KOH. Setzt man zu der Aufschwemmung von $2\text{PbO} \cdot \text{PbCl}_2$ in W. allmählich wss. KOH, so färbt es sich, wenn das Cl in KCl übergeführt ist, grau und verwandelt sich schließlich in gelblichgraue Blättchen von PbO. DITTE (131).

b²) *Darstellung im Großen.* a) *Auf trockenem Wege.* — 1. Zur Darst. von *Massicot* (amorphem PbO) erhitzt man Pb auf einem flachen Herde unter beständigem Abziehen der Haut von PbO [s. a. S. 182] so lange in sehr schwacher Glut, bis die anfangs erhaltene Bleiasche zum größten Teil in das gelbe PbO verwandelt ist, und trennt dieses vom Pb durch Mahlen und Schlämmen. Auch [vgl. unter b¹)] durch vorsichtiges Erhitzen von $\text{Pb}(\text{OH})_2$ oder $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ sowie durch Erhitzen von PbSO_4 mit wss. NaOH oder von Bleiweiß. KALKOW bei F. ULLMANN (*Enzykl. techn. Chem., Berlin u. Wien* 1915, II, 697). — 2. *Bleiglätte* (kristallinisches PbO) entsteht beim Abtreiben des Au und Ag enthaltenden Werkbleis. Das PbO, das meist durch SiO_2 , Fe_2O_3 , CuO, Cu_2O , Sb_2O_3 und andere Oxyde verunreinigt ist, kommt zum Schmelzen [Bedingungen für dessen Unterhaltung: R. H. BRADFORD (*J. Ind. Eng. Chem.* 1, 181; *C.-B.* 1909, II, 1282)] und erstarrt zu einer schuppigen glänzenden M., die bald mehr gelblich, *Silberglätte*, *Argyritis*, bald mehr rötlich, *Goldglätte*, *Chrysit*, ist. Durch Digerieren der geschlämmten Bleiglätte mit wss. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ läßt sich ihr CuO völlig entziehen. BISCHOF (*Schw.* 64, (1832) 65). Das Sb_2O_3 bleibt beim Auflösen der Glätte in sd. HNO_3 zurück und läßt sich dann in HCl lösen. ANTHON (*Repert.* 58, (1837) 387). — 3. Man oxydiert geschm. Werkblei im basisch ausgefütterten Konverter durch Luft oder O, die am Boden durch Düsen zugeführt werden. Die Reaktionswärme hält nicht nur das Pb, sondern auch die Bleiglätte während des Verf. flüssig. H. A. HÜNCKE (*Eng. Min. J.* 54, (1892) 606; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* 52, (1913) 115; *Ber.* 26, (1893) Ref., 108). Ein mit Scheidewänden und Flügeln versehener Trichter führt die mitgerissenen größeren Teile in den Schmelzraum zurück. W. ECKFORD (*D. R.-P.* 265 641, 8. 11. 1912). Öfen in England: A. SALMONY (*Chem. Ztg.* 31, (1907) 955). — 4. Wird (bei Verarbeitung von Melasse erhaltenes) Bleisaccharat an der Luft erhitzt, so entsteht zunächst Pb, das sich dann oxydiert. Man brennt bei so niedriger Temp. vor, daß das Pb nicht schm., und glüht erst dann stärker. Das PbO ist rein schwefelgelb und besonders wirksam gegen Zuckerkohl. A. WOHL (*D. R.-P.* 90 307, 21. 5. 1895). — 5. Durch Oxydation von Bleidampf mit Luft-wasserdampfgemisch: Man erhitzt das aus der Oxydationskammer entweichende Gemisch von Metall, Metalloxydstaub und Gasen auf seinem Wege in die Absetzkammer oder den Ofen so lange auf eine unter dem

Schmp. des PbO liegende Temp., bis das gesamte Pb oxydiert ist. Das PbO ist frei von Pb und geschm. PbO und eignet sich daher zur Weiterverarbeitung auf Mennige und Bleiweiß. Vollständig 1., bis auf einige nichtmetallische Verunreinigungen, in Bleiessig. LINDGENS & SÖHNE u. BERGMANN & SIMONS (*D. R.-P.* 228 729, 2. 3. 1909; *C.-B.* 1910, II, 1578). Man überhitzt das Luftdampfgemisch und verteilt das geschm. Pb durch ein Rührwerk fein in einem hohen geschlossenen Kessel. BERGMANN & SIMONS u. LINDGENS & SÖHNE (*D. R.-P.* 229 245, 12. 12. 1909). Man schleudert das Pb durch senkrecht oder schräg auf die Oberfläche der Schmelze wirkende Rührschaufeln gegen die Wände des Kessels. LINDGENS & SÖHNE u. BERGMANN & SIMONS (*D. R.-P.* 266 348, 17. 1. 1913). Das schnell umlaufende Rührwerk schlägt auf die Oberfläche der Schmelze. E. BARTHELMESS (*D. R.-P.* 292 695, 11. 12. 1913; *C.-B.* 1916, II, 208). — 6. Man trägt in dünne Tafeln gegossenes Pb nach und nach in kleinem Ueberschuß in geschm. NaNO_3 (bei etwa 330°) ein, kocht (20 Min.), bis die gelbe Schmelze braun geworden ist, und laugt das NaNO_2 aus. M. LIEBIG D. J. (*Z. angew. Chem.* 17, (1904) 1673). — 7. Aus S- und Se-Mineralien beim Erhitzen. Zunächst spaltet sich S oder Se bzw. SeO_2 ab. Dann entsteht bei höherer Temp. an der Luft PbO als gelbliches, an den Rändern blauweißes, leicht abfallendes Sublimat. J. JOLY (*Phil. Mag.* [6] 27, (1914) 1). — 8. Man erhitzt ein Gemenge von Bleiglanz mit CaO unter Luftzutritt auf etwa 700° und läßt ohne Unterbrechung der Luftzufuhr auf etwa 500° abkühlen. Bei dieser Temp. tritt ohne weitere Wärmezufuhr eine sehr energische Oxydation des PbS zu PbO ein. TH. HUNTINGTON u. F. HEBERLEIN (*D. R.-P.* 95 601, 28. 2. 1897; *J. B.* 1898, 755; *C.-B.* 1898, I, 648). — 9. Das durch Rösten von Bleiglanz erhaltene Gemisch von PbO und PbSO_4 oder letzteres allein wird mit der äq. Menge Alkali-, Erdalkali-, Magnesium- oder Zinkcarbonat erhitzt und das Sulfat durch Schlämmen oder Lösen entfernt. W. S. KILPATRICK (*Engl. P.* 23 548, 21. 12. 1892). — 10. Ein Gemisch von PbSO_4 und stark überschüssigem NaNO_3 wird bis zur beginnenden Rotglut erhitzt. R. KAYSER (*D. R.-P.* 99 531, 4. 2. 1898; *J. B.* 1898, 765; *C.-B.* 1899, I, 79). Bleirauch wird mit Na_2CO_3 oder NaOH geröstet und die M. ausgewaschen. Man kann auch aus dem Bleirauch durch Kochen mit Na_2CO_3 - oder NaOH-Lsg. As und Sb lösen und das ausgewaschene Gemenge von Pb(OH)_2 und PbCO_3 rösten. G. T. LEWIS (*Dingl.* 248, 220; *C.-B.* 1883, 557). — 11. Man erhitzt Pb-Pulver mit Ca_2PbO_4 oder setzt letzteres zu geschm. Pb unter gehörigem Durchrühren. G. KASSNER (*D. R.-P.* 82 985, 5. 12. 1894; *C.-B.* 1895, II, 1061).

β) *Auf nassem Wege.* — 1. Man schüttelt gekörntes Pb mit W. unter Lufteinleiten, trennt den oxydierten Anteil und wiederholt mit dem nichtoxydierten das Verf. unter Einleiten eines oxydierenden Gases. BENFIELD (*Franz. P.* 252 903; *Monit. scient.* [4] 11, 48; *J. B.* 1897, 921). — 2. Man laugt mit einer Lsg. von Zucker oder zuckerhaltigen Stoffen (Melasse) oxydhaltige Erze in Ggw. von CaO, NaOH oder anderen Alkali- oder Erdalkalioxyden und scheidet das PbO aus der geklärten Fl., z. B. durch Dialyse oder durch Fällungsmittel, ab. J. BABÉ u. W. WITTER (*D. R.-P.* 198 072, 4. 9. 1906; *C.-B.* 1908, I, 1863). — 3. Basisches Bleicarbonat geht durch überschüssiges wss. KOH, NaOH oder Ca(OH)_2 leicht in schwefelgelbes PbO über. A. WOHL (*D. R.-P.* 96 544, 12. 7. 1895). — 4. Zur Wiedergewinnung von PbO aus den Bleisaccharaten des Sättigungsschlammes mischt man diesen mit Mennige, PbCO_3 oder anderen Verb., die beim Glühen PbO liefern. Dieser Zusatz macht den Schlamm durch Aufsaugung von W. formfähig und macht die organischen Stoffe, die Reduktion von Pb bewirken würden, dadurch unschädlich, daß dem zu brennenden Schlamm nutzbarer O zugeführt wird. G. KASSNER (*D. R.-P.* 97 481, 19. 12. 1896; *J. B.* 1898, 764; *C.-B.* 1898, II, 463).

γ) *Auf vereinigttem trockenem und nassem Wege.* — Man erhitzt Bleiglanz mit PbO unter Luftzutritt, mischt das abgekühlte basische Bleisulfat mit Alkalihydroxyden, erhitzt nochmals, löst das Alkalisulfat, laugt die Blei-

oxyde mit h. Alkalihydroxyd-Lsgg. aus und bringt die h. Lsg. mit schwammigem Pb in Berührung, um sämtliche Bleioxyde zu auskristallisierbarem PbO zu reduzieren. A. G. FELL (*D. R.-P.* 123 222, 30. 8. 1900; *C.-B.* 1901, II, 795).

c) *Eigenschaften.* c¹) *Arten.* — S. a. unter b). — Man unterscheidet hauptsächlich gelbes und rotes PbO. Das erstere wird als *Silberglätte*, das letztere als *Goldglätte* bezeichnet. Nach (7) unter b¹, β) [s. 185] gelbweiß, PAYEN; graugelbe metallglänzende Schuppen von grüngelbem Pulver, PLEISSNER; olivengrün, TÜNNEERMANN; bei kurzem Kochen lebhaft rote, bei längerem rotbraune Blättchen. REINDERS u. HAMBURGER. Durch schnelles Abkühlen von geschm. PbO erhält man die gelbe Abart; oft auch große grünlichgelbe durchsichtige Blätter. S. HILPERT u. P. WEILLER (*Ber.* 42, (1909) 2969). Nach (2) unter b¹, α) grüngelbes sandiges Pulver, kompakt braun. PLEISSNER. Der Unterschied zwischen der gelben und der roten Abänderung liegt in einer durch die Temp. der Darst. und die Schnelligkeit des Abkühlens bedingten Verschiedenheit der Struktur. Die rote ist spez. leichter als die gelbe und wird am reichlichsten bei langsamer Abkühlung erhalten. LEBLANC (*J. Pharm. Chim.* [3] 8, (1845) 181; *Berz. J. B.* 26, (1847) 193). Auf nassem Wege [s. Darst. 5 unter b¹, β)] entsteht entweder rotes PbO in kleinen stark glänzenden Würfeln mit wenig entwickelten Oktaederflächen bzw. in quadratischen dünnen Tafeln oder von Hellgelb bis Schwarzgrün in allen Tönen gefärbtes in Blättchen, die einem länglichen Rhombus ähneln, und, wenn dünn, durchsichtig sind. Alle Abarten werden beim Erhitzen allmählich (die rote erst bei Dunkelrotglut) dunkelrot, umso mehr, je höher die Temp. wird, beim Erkalten schwefelgelb, wobei die D. wächst. DITTE (130, 128). — Das *gelbe PbO* ist schwefelgelb. A. GEUTHER (*Ann.* 219, (1883) 60). Die rein hellgelbe Farbe geht bei längerem Stehen in ein unmitttelbares Sonnenlicht in eine etwas stumpfere über. R. RUER (*Z. anorg. Chem.* 50, (1906) 269). Wird durch Druck oder anhaltendes Reiben gelbrot [gelbbraun, RUER]. Die durch Zers. von 2PbO.N₂O₈ in der Hitze erhaltenen rein gelben Stücke zeigen diese Farbenänderung sehr auffallend und schön an der Schnittfläche, wenn man sie mit dem Messer beschneidet. Wird gelbes PbO sehr vorsichtig ohne Anwendung starken Druckes im Achatmörser zerrieben, so erhält man zunächst ein mehr gelbes Pulver, das beim stärkeren und längeren Reiben immer mehr gelbrot wird, bis es schließlich die gleiche Farbe zeigt wie das Pulver vom roten PbO. GEUTHER. Die Wrkg. des Reibens und des Druckes beruht wahrscheinlich auf der Beschleunigung einer Umwandlung, die von selbst vor sich gehen kann, deren Geschwindigkeit unter gewöhnlichen Verhältnissen jedoch praktisch Null ist. RUER. Das gelbe rhombische ist unterhalb etwa 105° unbeständiger als das rote tetragonale. Darüber kehren sich die Verhältnisse um. Das kristallinische stellt also noch nicht den stabilsten Zustand dar. GEUTHER (63). Vgl. dazu W. BÖRTGER (*Z. physik. Chem.* 46, (1903) 580). Das gelbe PbO bleibt beim Erwärmen auf 200° völlig unverändert; wird bei 280° bis 300° oberflächlich bräunlich, infolge der Aufnahme von O. Dann bleibt beim Behandeln mit Essigsäure ein Teil als brännliche lockere M. (PbO₂) zurück. GEUTHER. Das hellgelbe PbO ist bei gewöhnlicher Temp. instabil, da es eine größere Löslichkeit im W. [s. Abschnitt c³, δ)] besitzt als das nach GEUTHER durch Einw. von konz. wss. NaOH auf Pb(OH)₂ dargestellte rote Oxyd. RUER. — Das *rote PbO* ist dunkel messing-, eisenoxyd- oder hell granatroth, je nachdem es ein feineres, mehr unkristallinisches, oder ein dichtes feinkristallinisches Pulver, oder große blätterige Kristalle von starkem Glanz darstellt. Das rote PbO wandelt sich in gelbes um, wenn es bis nahe zum Schmp. erhitzt oder geschm. wird. GEUTHER. Der Farbenwechsel beim Erhitzen vollzieht sich bei dem auf nassem Wege erhaltenen roten PbO schwieriger und langsamer als

bei dem durch Reiben erzeugten gelbbraunen. Letzteres wird beim Erhitzen auf 620° ziemlich schnell rein gelb, bei 640° schon in höchstens einigen Minuten. Das mit NaOH dargestellte rote PbO ist dagegen nach 3-stündigem Erhitzen auf 620° und folgendem Erkalten noch rot, wenn die Farbe auch etwas heller und stumpfer als die ursprüngliche ist; auch nach einstündigem Erhitzen auf 640° nach dem Erkalten noch rot. Es muß etwa $\frac{1}{2}$ Stunde auf 720° erhitzt werden, damit es nach dem Erkalten hellgelb wird. RUER. Die rote Abänderung geht bei 540° sehr langsam in die stabile über. REINDERS u. HAMBURGER.

c^2) *Physikalische Eigenschaften.* — Der kristallinische PbO ist dimorph. Er krist. als gelbes rhombisch, als rotes tetragonal. Der Grund für die Dimorphie ist in seiner Polymorphie zu suchen: gelbes $(\text{PbO})_3$, rotes $(\text{PbO})_6$ [vgl. dazu G. KASSNER (*Arch. Pharm.* 228, (1890) 177)]. A. GEUTHER (*Ann.* 219, (1883) 66). Es krist. in rhombischen Oktaedern, gleichviel ob es auf trockenem oder nassem Wege dargestellt wird. MITSCHERLICH (*Pogg.* 49, (1840) 403). Auf Ofenbruch wurden Oktaeder mit einer Kante von $112^{\circ} 20'$, einer zweiten fast gleichen Grades und einer dritten von $98^{\circ} 30'$ bis $45'$ beobachtet. RAMMELSBERG (*Krystallogr. Chem.*, 30). Rhombische Tafeln beim Abtreiben des Au und Ag enthaltenden Werkbleies. — Rhombisch bipyramidal. 0,6706:1:0,9764. Fast rechtwinkelige Tafelchen von a{100}, am Rande o{111}, s{455}, t{233}. (111):(100) = $43^{\circ} 50'$; (455):(100) = $50^{\circ} 12'$; (233):(100) = $55^{\circ} 13'$. NORDENSKIÖLD (*Pogg.* 114, (1861) 620). Vgl. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipz. 1906, I, 72). S. a. HAUSMANN (*Nachr. Götting.* 1855, 40; *J. B.* 1855, 397); (Harzer Glätte) GRAILICH (*Ber. Wien. Akad.* 28, 282; *J. B.* 1861, 279). Rotes (unreines, durch Schm. von $3\text{PbO}, \text{H}_2\text{O}$ mit KOH) bildet scheinbar quadratische Tafelchen; tetragonal; Kombination von {001}, {110}, {100}; viele Kristalle stabförmig, die seitlichen Säulenflächen wie ein Sägeblatt mit Zähnen versehen. D. LUEDECKE (*Z. Kryst.* 8, (1884) 82). Ueber Kristalle vgl. a. b^1, β). Optisch negativ [nach 4. unter b^1, β)]. MICHEL. — D. des gelben, naß dargestellten 9.28 bis 9.36, GEUTHER; D.²⁰ 9.50; des gelben, trocken dargestellten 9.52. RUER. D. des roten, naß dargestellten 8.74 bis 9.126, GEUTHER; D.²⁰ 9.28. RUER. D.⁰ des naß dargestellten [s. 5. unter b^1, β], S. 185] 9.1699 bis 9.8835. Die D. 9.1699 der grünlichen sehr leichten Blättchen wird nach dem Erhitzen auf 160° 9.4342 unter Uebergehen der Farbe in Citronengelb. DITE (130, 129). D.²⁰ des geschm. und fein gepulverten 9.514; spez. Vol. 0.105. E. J. KOHLMAYER (*Met. Erz* 10, (1913) 489). D. 9.2092, KARSTEN; 9.277, HERPATH; 9.361, FILHOL; nach dem Schmelzen 9.50, P. BOULLAY; Hüttenprod. krist. 8.02, GRAILICH (*Ber. Wien. Akad.* 28, 282; *J. B.* 1861, 279); natürliches aus Mexiko 7.83 bis 7.98, PUGH; D.³⁰ 9.363. PLAYFAIR u. JOULE. — Aus der Aufschwemmung in W. läßt sich PbO vollständig in die Grenzschicht mit der zweiten Fl. bringen beim Schütteln mit Paraffinöl, Amylalkohol und Bzl., während bei CCl_4 und Ae. ein Teil in W. bleibt. Auch die Ueberführung aus der Aufschwemmung in Paraffinöl in die Grenzschicht ist unvollkommen. W. REINDERS (*Chem. Weehbl.* 10, 700; C.-B. 1913, II, 1098). — Läßt sich zu glatten Körpern pressen, während die Oxyde im allgemeinen pulverige geben. T. VON HAGEN (*Z. Elektrochem.* 25, (1919) 375). — Kubische Wärmeausdehnung: Konstante für PbO zur Berechnung des Ausdehnungskoeffizienten der Gläser $3\alpha = 4.2 \times 10^{-7}$ mm für 1° , M. MAYER u. B. HAVAS (*Sprechsaal* 44, (1911) 207), für ungekühlte Gläser; für gut gekühlte 3, der von WINKELMANN u. SCHOTT ermittelte Wert. J. WOLF (*Sprechsaal* 44, (1911) 627). Spez. (und Mol.-)Wärme im Mittel bei der mittleren abs. Temp. 331° 0.05078 (11.34), 417° 0.0523 (11.66), A. MAGNUS (*Physikal. Z.* 14, (1913) 9); nach A. S. RUSSELL (*Physikal. Z.* 13, (1912) 59):

| | | | | | |
|-------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| t° | — 80.3 | — 74.5 | — 73.9 | + 1.8 | + 2 |
| c | 0.0348 | 0.0461 | 0.0459 | 0.0520 | 0.0517 |
| C | 7.75 | 10.26 | 10.26 | 11.57 | 11.57 |

Spez. Wärme bei tiefen Temp.: W. NERNST u. F. SCHWERS (*Ber. Berl. Akad.* 1914, 355). Mol.-Wärme 5.7. GOLDSTEIN (*Wied. Ann. Beibl.* 7, (1887) 360). — Sintert stark

bei 830°. KOHLMAYER (452). Schm. bei Rotglut und erstarrt beim Erkalten zu einer aus Kristallschuppen bestehenden M., nach MARX unter Ausdehnung. Ggw. von SiO₂ vermindert diese, HILPERT u. WEILLER, und veranlaßt das Erstarrten zu einem Glase. FUCHS (*Schw.* 67 (1833) 429); BIEWEND (*J. prakt. Chem.* 23, (1841) 250). Ebenso wirkt das Schmelzen im irdenen Tiegel. D. des Glases 8.01. LE ROYER u. DEMAS. Das Glas ist durchsichtig und gelb, bei Ggw. von metallischem Pb (oder Pb₂O) grün. PROUST. [S. a. unter Pb und Si.] — Schmp. 835° (chemisch rein von KAHLBAUM), RUER; 906° (von MERCK), F. O. DOELTZ u. WL. MOSTOWITSCH (*Metall.* 4, (1907) 289); wohl zu hoch, DOELTZ (*Metall.* 4, (1907) 649); 883° (von MERCK), 883.5° (aus nmkrist. Pb(NO₃)₂, über elektrolytisches PbO₂), WL. MOSTOWITSCH (*Metall.* 4, (1907) 648); um 900°, F. O. DOELTZ u. C. A. GRAUMANN (*Metall.* 3, (1906) 408; *C.-B.* 1907, I, 1391); 888°, H. C. COOPER, L. J. SHAW u. N. E. LOOMIS (*Ber.* 42, 3991; *C.-B.* 1909, II, 1914); 776°, HILPERT u. WEILLER; 879°, SCHENCK u. RASSBACH; 875° (mögliche Unterkühlung 2°). J. C. J. CUNNINGHAM (*Z. anorg. Chem.* 89, (1914) 49). Das Tropfengewicht des geschm. beim Schmp. beträgt 161 (W. bei 0° = 100). S. MOTYLEWSKI (*Z. anorg. Chem.* 38, 410; *C.-B.* 1904, I, 854). Durch Zusatz von SiO₂ wird der Schmp. stark erniedrigt. HILPERT u. WEILLER; COOPER, SHAW u. LOOMIS. Die erstarrende Schmelze erfährt eine mit starker Vermehrung des Vol. verbundene Umwandlung, SCHENCK u. RASSBACH, die z. B. bei 850° bis 870° sich in einem deutlichen Knall äußert, KOHLMAYER (452), nicht bei Ggw. von wenig SiO₂. HILPERT u. WEILLER. Verlangsamungen treten in den Erhitzungskurven (bei 420° bis 450° und 620° bis 700° und 750°) sowie in den Abkühlungskurven (am stärksten bei 650° und 560°) auf. Der weitere unruhige Verlauf der letzteren (bei 650° bis 595°, 500° bis 430°, 400° bis 220°, 190° bis 150°) ist der B. und dem Zerfall höherer Bleioxyde zuzuschreiben. Diese Eigenschaft bleibt, wenn PbO andere Oxyde gel. enthält. Bei 876° bis 885° (Unterkühlungen 6° bis 22°) krist. beim Abkühlen Blätter. KOHLMAYER (452). — Sdp. 870°, W. R. MOTT (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 34, (1919) 266); sicher viel höher. F. P. DEWEY (*Am. Inst. Min. Eng.; Chem. Met. Engng.* 22, (1920) 801). Verflüchtigt sich in Weißglut, nach FOURNET (*Ann. Chim. Phys.* 55, (1833) 414) nicht so leicht wie Pb. Verdampf schon bei kaum sichtbarer Rotglut, T. W. HOGG (*J. Soc. Chem. Ind.* 8, (1889) 684); bei 800°, beträchtlich (6.4%), wenn die Oberfläche groß ist, bei 900°, DOELTZ u. GRAUMANN; bei kleinem Verhältnis der Oberfläche zur M. selbst bei 1170° ziemlich wenig (1.5%), immer stärker mit wachsender Temp. KOHLMAYER (452). Beim Einfrühen von Bleigläsern verflüchtigt sich ein Teil des Pb als PbO. M. STOERMER (*Chem.-Ztg.* 25, 818; *C.-B.* 1901, II, 972). Ebenso verflüchtigt sich unter gewissen Bedingungen beim Brennen PbO aus mit Bleiglasn überzogenen Kapseln und wandert zu Porzellantellern ohne Bleiglasur in der Kapsel. W. THOMASON (*J. Soc. Chem. Ind.* 23, 469; *C.-B.* 1904, II, 620). Der Dampfdruck des PbO wird durch SiO₂ und Fe₂O₃ stark herabgesetzt, durch Al₂O₃ anscheinend nicht. Deshalb ist wohl Spinellmasse (3MgO, Al₂O₃) gegen PbO-Dämpfe widerstandsfähig. KOHLMAYER (449). — Optische Eigenschaften des rhombischen: TERNIER (*Bull. soc. franç. minér.* 18, (1895) 376). PbO hat ein Emissionsspektrum mit glatter Kurve außer einer Depression bei 3.3 μ; bei 5.5 μ ist wahrscheinlich eine Emissionsbande. W. W. COBLENTZ (*Bull. Bur. Stand.* 5, (1908) 176). — Elektrische Leitfähigkeit des reinen 5; mit Zusatz von CuO 10, von Al₂O₃ 10, von Bi₂O₃ 15, von CdO 6, von MgO 12. C. FRITSCH (*Wied. Ann.* 60, (1897) 300). DE. 25.90, CH. B. THWING (*Z. physik. Chem.* 14, (1894) 286); bei —197.4° 78.5; —184.8° 90.0; —159.2° bis —128.3° 93.0. J. DEWAR u. J. A. FLEMING (*Proc. Roy. Soc.* 61, (1897) 245). — PbO in Gasketten: W. D. TREADWELL (*Z. Elektrochem.* 22, (1916) 414). — Photoelektrischer Effekt: Ultraviolettes Licht bewirkt die Aussendung el. Ladungen, deren Menge nach 25 Min. Bestrahlung um 60% abnimmt. B. A. DIMA (*Compt. rend.* 157, (1913) 591).

c³) *Chemisches Verhalten.* α) *Einwirkung von Licht und Wärme.* — S. a. unter c¹) [S. 188]. — Geht bei dauernder jahrelanger Einw. von Sonnenlicht und Luft annähernd in Mennige über, G. KASSNER (*Arch. Pharm.* 241, (1903) 696; *C.-B.* 1904, I, 251), wenn eine geringe Menge Feuchtigkeit vorhanden ist; nicht bei Ggw. von P₂O₅. Als Zwischenverb. entsteht wohl PbO₂. G. KASSNER (*Arch. Pharm.* 249, 22; *C.-B.* 1911, I, 1041). Sonnenlicht färbt die honiggelben Nadeln [s. Darst. 5. unter b¹, β), S. 185] in der Fl., in der sie sich gebildet haben, allmählich grünlich, zuletzt fast schwarz. DIRTE (128). Das durch Reiben des gelben PbO entstandene gelblichbraune (Farbe des käuflichen) wird nach längerem Erhitzen auf über 620° beim Erkalten wieder hellgelb. Das gelbe ist bei gewöhnlicher Temp. unstabil, über 620° (vielleicht auch schon bei tieferer Temp.) stabil. RUER. Nach A. GEUTHER (*Ann.* 219, (1883) 58, 60) wird mit unter 105° sd. wss. NaOH oder KOH nur gelbes, mit bei 110° bis 130° sd. nur rotes erhalten. Nach RUER jedoch ist die B. des gelben bzw. roten PbO nur von der Konz. der Lauge abhängig. In zugeschm. Röhren mit 7.10%iger NaOH auf 150° erhitzt, bleibt gelbes PbO gelb und rotes rot. RUER. Beständig bis über 815°. T. CARNELLY u. J. WALKER (*J. Chem. Soc.* 53, 59; *J. B.* 1888, 458). Bei 1750° unverändert. A. A. READ (*J. Chem. Soc.* 65, 313; *J. B.* 1894, 5). Das Gleichgewicht $2\text{PbO} \rightleftharpoons \text{Pb}_2 + \text{O}_2$ liegt unter Atm.-Druck bei etwa 2075°. W. STAHL (*Metall.* 4, (1907) 690).

β) *Oxydation.* — [s. a. unter Pb₃O₄.] — O wird von gelbem PbO anfänglich sehr schnell aufgenommen, von rotem sehr langsam und nur bei großem Ueberdruck merklich. W. REINDERS u. L. HAMBURGER (*Z. anorg. Chem.* 89, (1914) 79). Die Oxydation des hellgelben PbO an der Luft zu Mennige wird durch die Ggw. geringer Beimengungen katalytisch beschleunigt. Günstigste Temp. für die Oxydation zu Mennige 470°. Das durch Reiben des gelben PbO erhaltene gelbbraune weist nach etwa 1 stündigem Erhitzen auf 470° reichliche Mengen Pb₃O₄ auf, das hellgelbe nur ganz geringe Spuren. Käufliche (gelbbraune) Bleiglätte wird beim Erhitzen auf 620° und bei langsamem Abkühlen im elektrischen Ofen unter Uebergang der Farbe von Hellgelb in Hellrot reichlich in Mennige umgewandelt. Beim Erkaltenlassen im Exsikkator auf gewöhnliche Weise bleibt die Farbe hellgelb. RUER. O wird je nach Darst. und Vorgeschichte des PbO verschieden schnell aufgenommen: Bei 530° sehr langsam von PbO, das durch Umkristallisieren von 3PbO.H₂O aus sd. 10%ig. NaOH erhalten ist, auch von rotem PbO, schnell von bei 400° aus PbCO₃ gewonnenem und frisch aus Mennige bereitetem. Langes Erhitzen auf hohe Temp. vermindert die Wirksamkeit sehr stark, wohl durch Zusammensintern der kleinen Körner. REINDERS u. HAMBURGER (80). PbO nimmt an der Luft Gase in größeren Mengen auf und gibt sie an die teilweise Leere langsam ab. Durch Glühen werden die Gase ausgetrieben. An der Luft geglühtes und gleich darauf in eine gute Leere gebrachtes PbO gibt keine merkliche Gasmenge ab. Wird frisch geglühtes zitronengelbes PbO mit O unter geringem Druck zusammengebracht, so nimmt es an den leuchtenden Stellen der Glimmentladung schokoladenbraune Färbung durch B. von PbO₂ an. Im dunklen Raume verändert sich die Farbe nicht. Temperaturerhöhung befördert die Umfärbung. E. WARBURG (*Wied. Ann.* 54, 727; *J. B.* 1895, 288). Erhitzen mit O im Rohr (1 Std.) unter 12 Atm. Druck auf 480° liefert Mennige. J. MILBAUER (*Chem. Ztg.* 40, (1916) 587). Mit steigender Temp. werden bis etwa 500° unter 100 Atm. O-Druck wachsende Mengen O aufgenommen (bis 3.9% wirksamer) unter B. von Pb₃O₅ [s. dieses]. F. FISCHER u. H. PLOETZE (*Z. anorg. Chem.* 75, (1912) 18). — Gibt selbst im O-Strom nur wenig Ozon. O. BRUNCK (*Z. anorg. Chem.* 10, 222; *J. B.* 1895, 472).

γ) *Reduktion*. — [S. a. S. 26 u. 27.] — Bei hohen Temp. scheinen sich niedrige Oxyde zu bilden. G. H. BAILEY u. W. P. HOPKINS (*Chem. N.* 61, (1890) 117). Selbstreduktion zu Pb bei 800° (2 Std., Quarzglasrohr) in der Leere des Kathodenlichts. F. DAMM u. F. KRAFFT (*Ber.* 40, (1907) 4775). — H reduziert zu Pb₂O [S. 181] oder zu Pb; zu Pb bei 310° bis 311°, W. MÜLLER (*Fogg.* 136, (1869) 51); merklich von 240° ab, S. HILPERT u. P. WEILLER (*Ber.* 42, 2969; *C.-B.* 1909, II, 1533); von 290° bis 300° ab unter Graufärbung (Pb₂O). Bei 410° sammelt sich das Pb zu kleinen Tropfen. WL. MOSTOWITSCH (*Metall.* 4, (1907) 654). Zn und HCl reduzieren, namentlich bei Ggw. von Pt, schnell und vollständig. H. MENNICKE (*Z. öffentl. Chem.* 6, (1900) 227). Auch durch äußern el. Strom entw. H red. bei gewöhnlicher Temp. [S. unter IV, C, b².] Dunkle el. Entladung (bei 10 mm Hg) in H reduziert PbO halb so schnell wie PbO₂. A. DE HEMPTINNE (*Bull. Acad. Belg.* 1919, 249; *C.-B.* 1920, I, 487). — P im Ueberschuß in der Lsg. in etwas Bzl. gibt in der Lsg. von PbO in KOH beim Erhitzen einen schwarzen Nd. mit 93 bis 99% Pb. Er schm. beim Erhitzen in H zusammen, ohne PH, zu entwickeln. A. OPPENHEIM (*Ber.* 5, (1872) 979; *C.-B.* 1873, 113). PCl₃ reduziert damit befeuchtetes PbO beim unmittelbaren Erhitzen über der Lampe unter heftiger Einw., Erglühen und Flammerscheinung zum großen Teil. Bei 160° reagiert ein Gemenge beider Stoffe nicht. A. MICHAELIS (*Jenaische Z.* 7, 110; *J. prakt. Chem.* [2] 4, 449; *J. B.* 1871, 247). — B reduziert bei gelindem Erwärmen unter Erglühen. H. MOISSAN (*Compt. rend.* 114, 636; *J. B.* 1892, 636). CaB₆ und PbO wirken bei Rotglut heftig aufeinander ein. H. MOISSAN u. P. WILLIAMS (*Compt. rend.* 125, 629; *J. B.* 1897, 790). — C reduziert sehr leicht unter Aufschäumen vor dem Lötrohr, [ältere Angabe]; bei 415°, C. R. A. WRIGHT u. A. P. LUFF (*J. Chem. Soc.* 33, 1; *J. B.* 1878, 234); bei 500° in 30 Min. nicht merklich, bei 530° in 15 Min. etwas, bei 600° in 30 Min. stark (Zuckerkohle). F. O. DOELTZ u. C. A. GRAUMANN (*Metall.* 4, (1907) 421). Reduktion im Hempel'schen Ofen unter Anlehnung an die Verhältnisse in der Praxis: R. LÜPKE (*Z. physik.-chem. Unterr.* 6, (1893) 176). Die Rk. ist umkehrbar. Bei hoher Temp. kann CO gespart werden und C neue Mengen PbO reduzieren. C. G. BAERT (*Chem. Weekbl.* 45, 985; *C.-B.* 1908, II, 980). — CO reduziert leicht, STAMMER, und völlig, E. BELL (*Chem. N.* 23, 258; *J. B.* 1871, 265); in schwacher Glühhitze [ältere Angabe]; bei 160° bis 185°, WRIGHT u. LUFF; nicht weit über 100°, wenn das PbO krist. durch Fällen von Bleizucker mit KOH in der Hitze erhalten ist. WINKELBLECH. Geschwindigkeit der Reduktion: BRISLER. [S. unter Pb₂O, S. 181.] — K und Na reduzieren etwa über ihren Schmp. unter lebhaftem Erglühen zu Metall. LIEBIG. Das durch Verreiben mit anderen festen Körpern in ein höchst feines Pulver verwandelte Na reduziert ohne Wärmezufuhr unter Erglühen. M. ROSENFELD (*Ber.* 23, 3147; *J. B.* 1890, 674). Außer dem durch Na bewirkten Leuchten tritt keine Phosphoreszenz auf. J. A. WILKINSON (*J. Phys. Chem.* 13, (1909) 708). — CaC₂ reduziert überschüssiges PbO unter Lichterscheinung und B. von CaO. CaC₂ im Ueberschuß erzeugt unter Entw. von CO₂ Pb-Ca-Legierungen von wechselnder Zus. H. N. WARREN (*Chem. N.* 75, 2; *J. B.* 1897, 763). Legierungen entstehen nicht. H. MOISSAN (*Compt. rend.* 125, 839; *J. B.* 1897, 653). Weiteres s. S. 26. — Mg und Al s. S. 26. — Al₄C₃ reagiert bei Rotglut langsam. Bei etwas höherer Temp. tritt plötzlich Rk. unter Erglühen ein. Es entwickelt sich CO₂ und wenig CO. Das Prod. kann nicht zu einem Barren zusammengeschr. werden. Als Flußmittel ist Kryolith geeignet. J. N. PRING (*Proc. Chem. Soc.* 21, 230; *J. Chem. Soc.* 87, 1530; *C.-B.* 1905, II, 1714). — Si reduziert mit der gleichen Heftigkeit wie Kohle. Bei überschüssigem Si entsteht ein spröder König von Bleisilicid. Eine Mischung von Si, Al und PbO explodiert beim Erhitzen mit größter Heftigkeit, vielleicht

noch stärker als Knallsilber. Erhitzt man eine kleine Menge des Gemisches auf einem Ziegelsteine mit dem Lötrohr, so schm. die M. gewöhnlich sehr schnell und explodiert nach kurzer Zeit mit heller Flamme und unter umfangreicher Dampftentw. Die Oberfläche der Unterlage wird dabei zerrissen wie durch die Explosion von NCl_3 . H. N. WARREN (*Chem. N.* 64, 75; *J. B.* 1891, 466). $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}$ reduziert bei höherer Temp. zu Blei. E. LAY (*Ueber Silicium-Stickstoff-Wasserstoff-Verbb., Dissert., München* [Techn. Hochsch.] 1910, 58). — Sb reduziert zu Metall. [Ältere Angabe.] — Ag reduziert; s. S. 26. — Reduktion durch Formaldehyd s. S. 144.

δ) *Löslichkeit.* In Wasser. — Unl. in Wasser. TUNNERMANN (*Kastn. Arch.* 19, (1830) 338); BRENDENCKE (*Repert.* 53, (1831) 155, 313); SIEBOLD (*Repert.* 53, (1831) 174); HERBERGER (*Repert.* 55, (1831) 55). Löslichkeit in W. von 18° , die mit steigender Hydratisierung zunimmt, 0.31 Millimole (64 mg) Pb in 1 l, entsprechend 19.5×10^{-6} spez. Leitvermögen. Molares 62.9. Dissoziationsgrad 28% , -konstante 3.41×10^{-5} , wenn in der Lsg. Zerfall von $\text{Pb}(\text{OH})_2$ in $\text{Pb}(\text{OH})^+ + (\text{OH})^-$ [s. unter $3\text{PbO}, \text{H}_2\text{O}$] angenommen wird. Durch Einw. von O-haltigem W. auf Pb erhaltene Lsgg. (ohne Bodenkörper) haben bei 0.077 (0.103, 0.271) Millimolen Pb/l oder bei 16.0 (21.4, 56.1) mg Pb die spez. Leitfähigkeiten 5.0 (6.7, 17.2), die molaren 64.7 (64.7, 63.4), die Dissoziationsgrade 28.9 (28.9, 28.3), die Dissoziationskonstanten 0.91 (1.21, 3.03). M. PLEISSNER (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 26, (1907) 393, 395, 399). Die Löslichkeit des gelben PbO ist nahezu doppelt so groß wie die des nach GEUTHER dargestellten roten. Sie beträgt bei 22° für ersteres und für das käufliche und durch Reiben erzeugte gelbbraune 1.00 bis 1.12×10^{-4} g-Aeq. in 1 l gegenüber 0.56×10^{-4} für das rote (entsprechend einer Leitfähigkeit der Lsgg. von 25.54 bis 28.56×10^{-6} gegen 14.35×10^{-6}). R. RUER (*Z. anorg. Chem.* 50, (1906) 273). Löslichkeit bei 19.96° je nach der Darst. 0.80 bis 1.22×10^{-4} g-Aeq. in 1 l Ionenkonz., 1.15 bis 1.85×10^{-4} Gesamtkonz., oder 1.28 bis 2.6×10^{-2} g/l; oder 1 g ist enthalten in 78.1 bis 48.5 l Lsg. Leitvermögen der gesättigten Lsg. 19.7 bis 29.94×10^{-6} . W. BÖTTGER (*Z. physik. Chem.* 46, 521; *Habilitationschr., Leipz.* 1903; *Jahrb. Elektrochem.* 10, (1903) 245). Die von RUER und von BÖTTGER aus den Leitfähigkeiten ber. Löslichkeiten sind wegen der mangelnden genauen Kenntnis der chem. Natur des Elektrolyten unzuverlässig. Die von A. BINEAU (*Compt. rend.* 41, (1855) 509) ermittelte der gefällten Verb. (0.64 Millimole Pb oder 143 mg PbO) kommt wohl dem Bleihydroxyd zu. PLEISSNER (402). — In Säuren. — Ll. in HNO_3 , wl. in H_2SO_4 und HCl. CO_2 wirkt auf die Löslichkeit wie auf die von Pb in O-haltigem W. [s. 96]. CLOWES. Wasserfreie Essigsäure verbindet sich mit PbO unmittelbar. Die in nahezu ber. Menge entstehenden Salze kristallisieren nach der Entfernung des Säureüberschusses mit den bekannten Eigenschaften. J. BÉCHAMP (*Compt. rend.* 85, 799; *C.-B.* 1877, 802). Unl. in verd. und konz. HFl. A. JAEGER (*Z. anorg. Chem.* 27, (1901) 22).

In gelösten Alkaliverbindungen. — L. in h. wss. KOH zu einer gelben nicht kristallisierenden Fl. KASTNER (*Schw.* 5, (1812) 575). Wird eine gewisse Menge PbO in W. aufgeschwemmt und wenig KOH zugesetzt, unter der Vorsicht, daß das PbO niemals mit einer zu konz. Fl. in Berührung kommt, so wächst zunächst der Gehalt der Fl. an PbO regelmäßig mit der Konz. der KOH, aber bald ändert sich die Erscheinung. Bei 25° z. B. nimmt das Gew. der gel. PbO bei einer Konz. des KOH von 3:10 ein wenig ab, steigt bald wieder mit zunehmender Konz. bis 4:10, nimmt schnell ab und steigt darauf wieder. A. DITTE (*Compt. rend.* 94, (1882) 1310). [s. a. unter B, a), S. 199.] Die Löslichkeit in NaOH, Na_2CO_3 und K_2CO_3 entspricht der in KOH. L. in verd. NaOH als NaHPbO_2 , in konz. als Na_2PbO_2 . E. BERL u. G. AUSTERWEIL (*Z. Elektrochem.* 13, (1907) 167). Ueber das Verhalten der alkal. Lsgg. s. bei den Alkaliplumbiten. Bei Einw. von Alkalichloriden,

-bromiden und -jodiden nimmt die Alkalihydroxyd-Konz. zu vom Chlorid zum Bromid zum Jodid. JAEGER. Es bilden sich schließlich folgende Menge Alkalihydroxyd in %:

| 0.1 n.-Lsgg. | 25° | 50° | 79° | 99.5° |
|--------------|-------|-------|-------|-------|
| HCl | 33.60 | 36.80 | 41.62 | 56.08 |
| NaCl | 33.50 | 36.80 | 41.61 | 56.20 |
| KBr | 80.00 | 79.20 | 77.60 | 76.40 |
| NaBr | 80.10 | 79.30 | 77.75 | 76.35 |
| KJ | 85.10 | 84.00 | 83.40 | 82.90 |
| NaJ | 85.00 | 83.80 | 83.50 | 82.86 |

Ihren Grund hat die Lage des Gleichgewichtszustandes in der äußerst geringfügigen elektrolytischen Dissoziation der Bleihaloidoide. W. BERSCH (*Z. physik. Chem.* 8, 383; *J. B.* 1891, 56). — Die normalen K-, Na-, Rb- und Li-Salze organischer Säuren reagieren mit PbO, wenn die Säure zweibasisch ist und 2 oder $n \times 2$ alkoh. OH-Gruppen enthält, wie Wein-, Schleim- und Zuckersäure. Dagegen nehmen beim Kochen mit PbO kein Pb oder nur Spuren davon auf die normalen K-Salze der Essig-, Propion-, Milch-, Glycerin-, Bernstein-, Malon-, Aepfel- und Citronensäure. Erhitzt man überschüssiges PbO mit normalem Kaliumtartrat, so geht anfangs 1 Mol. PbO, bei fortgesetztem Kochen bis $1\frac{1}{4}$ Mol. auf 1 Mol. $K_2H_4C_4O_6$ in Lsg. Die stark alkal. reagierende Lsg. gibt beim Eindampfen und Ausziehen mit A. freies Alkali an diesen ab. 1 Mol. PbO spaltet 1 Mol. KOH ab. Aus der h. mit PbO gesättigten Lsg. von $K_2H_4C_4O_6$ setzt sich beim Erkalten $2PbO, PbH_4C_4O_6$ ab. Leitet man in das Filtrat H_2S oder CO_2 , so fällt das gesamte Pb aus, und es hinterbleibt eine neutrale Lsg. von Kaliumtartrat. L. KAHLBERG u. H. W. HILLYER (*Am. Chem. J.* 16, 94; *J. B.* 1894, 667). Die Lsg. enthält wahrscheinlich $(KPbH_3C_4O_6)_2$. Ähnlich verhalten sich Lithium- und Natriumtartrat. In verd. Lsgg. wird die Rechtsdrehung durch steigende Mengen PbO immer kleiner und geht durch Null in Linksdrehung über. In konz. Lsgg. wächst sie beim K-Salz zunächst und nimmt dann ab; sie wächst stetig beim Na- und fällt stetig beim Li-Salz. L. KAHLBERG (*Z. physik. Chem.* 17, 574; *C.-B.* 1895, II, 705). Aus $(NH_4)_2C_4H_4O_6$ -Lsg. wird NH_3 frei gemacht; das entstehende Bleisalz ist l. in NH_3 . Kaliumäthyltartrat wird durch PbO verseift; das gebildete Salz löst sich erst auf Zusatz von 1 Mol. KOH. KAHLBERG u. HILLYER. Bei Einw. von 0.1 n. KSCN findet man schließlich bei 25° 35.50 % KOH, bei 50° 44.10 %; bei der von NaSCN 35.20 und 44.00 % NaOH. BERSCH.

In Erdalkali- und Erdmetallsalzlösungen. — L. in sd. $BaCl_2$ zu Bleioxychlorid; in sd. $SrCl_2$ zu $SrCl_2, 2PbO, 5H_2O$; in sd. konz. $CaCl_2$ zu $CaO, CaCl_2, 2PbO, 4H_2O$. G. ANDRÉ (*Compt. rend.* 104, 359; *J. B.* 1887, 545). — $MgCl_2$ -Lsg. löst reichliche Mengen PbO. Beim Erkalten scheiden sich keine Kristalle ab. ANDRÉ. Die Löslichkeit nimmt mit der Temp. und der Konz. zu. Filtriert man h. und setzt k. W. zu, so fällt sämtliches gel. Pb als amorphes $3PbO, PbCl_2, H_2O$. A. VOIGT (*Chem. Ztg.* 13, 695; *C.-B.* 1889, II, 246). L. in sd. konz. $MgCl_2$ -Lsg., D. 1.32, bis zu 50 g in 1 l unter B. von $Mg_2PbCl_6, 13H_2O$, das beim Erkalten krist. H. HOF (*Chem.-Ztg.* 33, (1909) 1077); HOF u. B. RINCK (*D. R.-P.* 227389, 13. 10. 1909). L. in h. $Mg(C_2H_3O_2)_2$ -Lsg. in Mengen, die von deren Konz. und der Dauer des Erhitzens abhängen. 10 % ige Lsg. löst beim Erhitzen schnell; auf 100 T. bleiben 6 T. PbO auch beim Erkalten gel.; wesentlich mehr scheiden sich als $2PbO, Pb(C_2H_3O_2)_2$ [s. dieses] ab. Konz. Lsgg., die mit viel PbO erhitzt sind, geben schon in der Hitze eine bedeutende Abscheidung und erstarren oft butterartig; erst Zusatz von W. löst. KUBEL (*Arch. Pharm.* 230, (1892): 175). Es entsteht $Mg(C_2H_3O_2)_2, Pb(OH)_2$. B. KOSMANN (*Arch. Pharm.* 230, (1892) 352).

In andern Metallsalzlösungen. — H. MnCl₂-Lsg. bildet PbCl₂. Beim Eingießen der Mutterlauge in viel W. entsteht PbO, PbCl₂, 1.5H₂O. G. ANDRÉ (*Compt. rend.* 106, 854; *J. B.* 1888, 614). — L. in ZnCl₂-Lsg., O. UNGER (*D. R.-P.* 171467, 8. 3. 1904); swl. in h. Nach längerer Berührung und gelindem Kochen erhält man beim Erkalten der Fl. feine stark glänzende Nadeln, deren Zus. größtenteils einer Verb. von 3ZnO, ZnCl₂ mit ZnCl₂, PbO entspricht. ANDRÉ. — L. in Pb(C₂H₃O₂)₂-Lsg. (Unterschied von Pb₃O₄), D. WOODMAN (*J. Am. Chem. Soc.* 19, (1897) 339), zu PbO, 2Pb(C₂H₃O₂)₂ und 2PbO, Pb(C₂H₃O₂)₂ [ältere Angabe]; zu letzterem nicht bei Darst. des officinellen Bleiessigs. KUBEL (179).

Löslichkeit in organischen Stoffen. — s. S. 197.

Löslichkeit in Schmelzen. — Gut l. in schm. NaOH. Dadurch wird die anodische Polarisierbarkeit von C in NaOH nicht beeinflusst. P. BECHTEREFF (*Z. Elektrochem.* 17, (1911) 864). Wl. in NaCl. O. SCHOTT (*Beiträge zur Kenntnis der unorg. Schmelzverb., Braunschweig* 1881; *Z. Kryst.* 5, (1881) 611); H. HOUBEN (*Metall.* 9, (1912) 592; *Sprechsaal* 46, (1913) 38). Beim Erkalten der Schmelze scheidet sich PbO in Tropfen ab. SCHOTT.

ε) *Sonstiges Verhalten.* — Gegen Schwefel und seine Verbindungen. — Erhitzen mit S verwandelt teilweise in PbS unter Entw. von SO₂, [ältere Angabe]; mit S und W. im zugeschm. Rohr in PbS und PbSO₄ unter Entbindung von 15.8 Kal. auf 1 Mol. PbO. J. R. SENDRENS (*Compt. rend.* 104, 58; *J. B.* 1887, 393). NH₄SH bildet PbS und NH₃, E. PRIWOZNIK (*Ber.* 6, (1873) 1291), F. ISAMBERT (*Compt. rend.* 100, 857; *J. B.* 1885, 409); CS₂ gut krist. PbS und SO₂ sowie CO₂. A. GAUTIER (*Compt. rend.* 107, 911; *J. B.* 1888, 536). — Metallsulfide werden beim Zusammenschm. mit überschüssigem PbO zerstört, teils unter B. von Sulfat, wie BaS, teils unter Verflüchtigung von SO₂, wie die der Schwermetalle. Entweder vereinigt sich das Metall der Sulfide mit dem Pb, oder es schmilzt als Oxyd mit einem Teil der PbO zusammen, während sich reines Pb abscheidet. Bei weniger PbO entsteht neben dem Pb auch PbS, und es bleibt ein Teil des anderen Metallsulfids unzers., der mit dem Metalloxyd und mit dem übrigen PbO zu Schlacke oder einem Glase zusammenschm. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 39, (1828) 244). Ein inniges Gemenge von CaS und PbO färbt sich schon bei gewöhnlicher Temp. mit der Zeit hellgrau durch B. von PbS. Beim Erhitzen kommt es zum Glühen. Die M. wird beim Erkalten grau bis grauschwarz. Erhitzt man sie (Abrösten des PbS) weiter, so verflüchtigt sich etwas SO₂, und es bilden sich PbO und CaSO₄. P. RICHTER (*Chem. Ztg.* 32, 632; *C.-B.* 1908, II, 835). — SO₂ bildet PbS und PbSO₄, R. SCHENCK u. W. RASSBACH (*Ber.* 40, (1907) 2185), bringt PbO bei beginnender Rotglut zum schwachen Aufglühen unter B. von PbS und PbSO₄, schließlich (nach 3 Wochen) von reinem PbSO₄, das sublimiert und sich in dem heißern Teil des Rohrs (PbS im kältern) absetzt. Daneben entstehen (wohl aus Pb und SO₂) S und SO₃ in kleinen Mengen. D. LL. HAMMICK (*J. Chem. Soc.* 111, (1917) 383). SO₂ bildet mit schm. PbO basische Sulfate. R. SCHENCK (*Physik. Chem. der Metalle, Halle* 1909, 179). — Festes SO₃ wirkt auf erhitztes PbO unter weißem Leuchten. J. A. WILKINSON (*J. Phys. Chem.* 13, (1909) 707). [S. a. unter PbSO₄.] — (NH₄)₂S₂O₈ liefert PbO₂. A. SEYEWETZ u. P. TRAWITZ (*Compt. rend.* 137, 130; *Bull. soc. chim.* [3] 29, 868; *C.-B.* 1903, II, 546).

Gegen Halogene und ihre Verbindungen. — [S. a. Abschnitt δ.)] — Trocknes Cl führt beim Erhitzen sehr leicht und vollständig in PbCl₂ über. WEBER (*Pogg.* 112, 619; *J. B.* 1861, 148). Bei der Einw. eines Gemenges von Cl und Luft entstehen Pb₁₂O₄Cl₂₁ und Pb₈OCl₁₆. Reines Cl gibt Pb₄OCl₇. C. F. CROSS u. S. SUGUIRA (*J. Chem. Soc.* 33, 405; *J. B.* 1878, 290). Wss. Cl bzw. Br bilden PbO₂ und PbCl₂ bzw. PbBr₂. LÖWIG. In CCl₄ gel. Cl

reagiert bei 100° unter B. von PbO₂ und PbCl₂. A. MICHAEL u. A. MURPHY jr. (*Am. Chem. J.* 44, 365; *C.-B.* 1910, II, 1865). Br liefert in Ggw. von Luft graues Pb₄O₂Br₅, sonst hellbraunes kristallinisches Pb₂O₂Br₁₁; J und Luft gelbes Pb₆O₃J₂, D. 7.81; reines J orangegelbes Pb₆O₆J₄. CROSS u. SUGUIRA. — Beim Verreiben mit NH₄Cl entstehen NH₃ und PbCl₂. W. OECHSNER DE CONINCK u. L. ARZALIER (*Bull. Acad. Belg.* 1907, 713). Die bei gewöhnlicher Temp. langsame Rk. zwischen NH₄Cl und PbO ist von einem Verbrauch von 12.9 Kal. begleitet. Trotzdem wächst in der Leere der Gasdruck langsam und hört bei 15° erst auf, wenn der atm. Druck nahezu erreicht ist. Trotz der B. eines von der Wärmeentw. von 3.3 Kal. begleiteten Oxychlorids bleibt die Rk. endothermisch. F. ISAMBERT (*Compt. rend.* 100, 857; *J. B.* 1885, 409). Bei Einw. von PbO auf NH₄Cl beträgt der NH₃-Druck nach ISAMBERT (*Compt. rend.* 102, (1886) 1313):

| | | | | | | |
|--------|------|------|------|------|-----|------|
| bei t° | 17.5 | 24.2 | 29.7 | 36.3 | 42 | 48.9 |
| mm Hg | 296 | 377 | 469 | 599 | 733 | 926 |

NaCl wird in Ggw. von W. in NaOH umgesetzt, SCHEELE; namentlich in verdünnteren Lsgg. In diesen ist (OH)⁻:Cl⁻ bei 18° 1.02, 48° 0.75, 74° 0.58. E. BERL u. G. AUSTERWEIL (*Z. Elektrochem.* 13, (1907) 165). Das verriebene Gemenge mit NH₄Br bzw. NH₄J liefert unter starkem Druck PbBr₂ bzw. PbJ₂. OECHNER DE CONINCK u. ARZALIER (*Bull. Acad. Belg.* 1907, 800). Mit KJ reagiert PbO langsamer als PbCl₂ [s. dieses]. E. P. PERMAN (*Chem. N.* 88, 197; *C.-B.* 1903, II, 1101). — KClO₃ liefert unterhalb seiner normalen Zersetzungstemp. KCl und PbO₂. G. L. FOWLER u. J. GRANT (*J. Chem. Soc.* 57, 272; *J. B.* 1890, 446).

Gegen Phosphor-, Bor- und Kohlenstoffverbindungen. — Erhitzen mit überschüssiger H₃PO₄ bildet Bleitetrametaphosphat. FLEITMANN (*Pogg.* 78, 353; *J. B.* 1849, 241). — Mit B₂O₃ im Schmelzfluß entstehen bei höherer Temp. klare homogene Schmelzen. Beim Abkühlen tritt Entmischung ein unter Emulsionsbildung. Das Verhalten gleicht dem von Phenol und Wasser. W. GUERTLER (*Z. anorg. Chem.* 40, 225; *C.-B.* 1904, II, 399). — Von CO₂ werden in der Kälte nicht viel, bei 100° nur Spuren aufgenommen. M. DENNSTEDT u. F. HASSLER (*Z. anal. Chem.* 42, 417; *C.-B.* 1903, II, 634). S. a. RENTZSCH u. FÖRSTER (*J. prakt. Chem.* 81, (1860) 180; 82, (1861) 317).

Gegen Metallverbindungen. — Bei der Einw. von Na₂O₂ auf mit W. zu einem Brei angerührten PbO entsteht weißes kristallinisches Na₂PbO₃·4H₂O. M. HOEHNEL (*Arch. Pharm.* 232, 223; *J. B.* 1894, 522). — Wird ein Gemisch von SiO₂ und PbO einige Zeit auf Rotglut erhitzt, so findet Verb. statt, ohne daß das Gemisch fl. wird. T. W. HOGG (*Rep. Brit. Assoc.; J. Soc. Chem. Ind.* 8, (1889) 684). Zusammenschmelzen von PbO mit Bergkristall in mol. Verhältnissen liefert bei 700° bis 800° Silikate. Diese sind Lsgg. von PbO im Bleiglas. Die Löslichkeit der PbO im Glase wächst mit der Temp. Beim Abkühlen scheidet sich das PbO allmählich aus unter Entbindung von Wärme. WL. MOSTOWITSCH (*Metall.* 4, (1907) 647; *C.-B.* 1908, I, 494). Quarzglas wird von den Dämpfen stark angegriffen. F. DAMM u. F. KRAFFT (*Ber.* 40, (1907) 4775). Silikate lassen sich mit PbO aufschließen. R. CANAVAL (*Z. prakt. Geol.* 18, (1910) 460; *C.-B.* 1911, I, 756). Die Schmelzbarkeit des Glases wird durch 4 bis 8% PbO proportional der Menge erleichtert. V. VESELY (*Arch. physik. Chem. d. Glases u. d. keram. Massen* 1, 33; *C.-B.* 1912, II, 1853). Die Silikate des Glases werden von geschm. PbO schon unterhalb der sichtbaren Rotglut stark angegriffen. Schreibt man mit PbO auf einer Glasplatte und erhitzt letztere, so zeigt sich nach ungefähr 1 Stde. das Glas an den bedeckten Stellen deutlich angegriffen. Bei ausgesprochener Rot-

glut sehen die Stellen wie beim Ätzen mit trockenem KFl aus. Eine kaum zur sichtbaren Rotglut erhitzte Glasplatte ist außerordentlich empfindlich gegen die geringste (durch die empfindlichste Wage nicht nachweisbare) Spur von PbO. Zeichnet man auf einer Glasplatte oder einem Pt-Blech mit PbO, legt darüber so dicht wie möglich eine polierte Glasplatte, ohne daß eine eigentliche Berührung stattfindet, und erhitzt auf sichtbare Rotglut wenigstens 1 Stde., so erhält man auf der oberen Platte die verkehrte Zeichnung der unteren. HOGG. Die Lsg. greift Glas an, bei längerem Schütteln bei 25° und 40° so stark, daß es wie durch HFl geätzt erscheint. PLEISSNER (395). Feuerfeste Steine werden von PbO-Dämpfen stark angegriffen [hüttenmännische Erfahrung]; Spinellmassen (3MgO, Al₂O₃) wenig. [S. a. unter c²], S. 190.] KOHLMEYER (449). — Alund, Asbest, Porzellan, Fe, Ni, Ag werden von schm. PbO schnell angegriffen. J. C. J. CUNNINGHAM (*Z. anorg. Chem.* 89, (1914) 48). — Cr(OH)₃ liefert beim Erhitzen im Rohr PbCrO₄ [s. dieses]. J. MILBAUER (*Chem. Ztg.* 40, (1916) 587). — CoO gibt bei 1100° bis 1300° keine Verb. J. A. HEDVALL (*Z. anorg. Chem.* 93, (1915) 316). — Geschm. PbO löst 3 bis 6% Ag, das als Ag₂O zugesetzt wird. Sein Schmp. sinkt dadurch um 45° auf 840°. E. J. KOHLMEYER (*Chem. Ztg.* 36, (1912) 1079). Enthält der Fluß viel PbO, so wird bei der Ansiedeprobe weniger Ag gef. als bei kleineren Mengen. K. WILLIAMS (*J. Ind. Eng. Chem.* 2, (1910) 406; *C.-B.* 1911, I, 847). — Pt wird bei 1000° bis 1175° etwas gel. (bis 3%), E. J. KOHLMEYER (*Met. Erz* 10, (1913) 451); von schm. PbO langsam angegriffen. CUNNINGHAM.

Gegen organische Stoffe. — [In alphabetischer Anordnung.] — Benzoylierte Cyanhydrine: Die Verseifung durch Essigsäure wird durch Bleioxyde verhindert. J. ALOY u. CH. RABAUT (*Bull. soc. chim.* [4] 19, (1916) 44). — Dextrin wird aus der Lsg. durch PbO adsorbiert. M. LACHAUD (*Bull. soc. chim.* [3] 15, (1896) 1105; *J. B.* 1897, 190). — Fette: PbO verseift die Ester und bildet Bleiseifen. So mit direkten Dampfe auch im großen darstellbar. Durch Kochen mit H₂SO₄ entstehen eine oberste Fettsäureschicht, eine mittlere von Cl-freier Glycerinlsg. und eine unterste von PbSO₄. W. SCHRAUTH (*Seifensieder-Ztg.* 35, 441; *C.-B.* 1908, I, 1910). — Fluoren gibt mit erhitztem PbO 2 Kohlenwasserstoffe von der Zus. C₁₃H₇ und C₁₃H₈. C. DE LA HARPE u. W. A. VAN DORP (*Ber.* 8, 1048; *C.-B.* 1875, 661). — Formaldehyd verbindet sich beim Schütteln seiner wss. Lsg. mit Bleiglätte. H. FRANZEN u. L. HAUCK (*J. prakt. Chem.* [2] 21, (1915) 261). Glycerin, wss., FRÉMY (*Ann. Chim.* 63, (1817) 25), auch wasserfreies, PELOUZE (*Ann. Chim. Phys.* 63, (1836) 19; *Ann.* 19, (1836) 210), löst PbO, sodaß es Bleisig nicht fällt. FRÉMY. Ein durch Verreiben von PbO mit Glycerin erhaltener Brei erstarrt schnell an der Luft, HIRZEL, ebenso schnell unter W. und andern Fl., O. ROST (*Chem.-techn. Repert.* 1879, I, 145), zu einer steinharten M. Diese wird von NH₃ kaum merklich, von KOH merklich, von konz. HNO₃, konz. und verd. HCl fast nicht angegriffen. Das Verkiten besorgt die Verb. PbO.C₃H₈O₂ [s. a. unter 3PbO.H₂O]. TH. MORAWSKY (*J. prakt. Chem.* [2] 22, (1880) 401; *Dingl.* 235, (1880) 213). Diese bildet sich beim Verreiben in anscheinend rhombischen Kristallen, die sich strahlenförmig zusammenlagern. Die B. ist bei sehr feinem PbO in 24 Std. bei gewöhnlicher Temp., in 1 Std. bei 80° beendet. H. E. MERWIN (*J. Ind. Eng. Chem.* 9, (1917) 390; *C.-B.* 1918, I, 310). Solche Verbb. können zur Abscheidung des Glycerins aus Fl. dienen; werden durch H₂S, H₂SO₄, CO₂ (*D. R.-P.* 303 805, 17. 6. 1917) oder durch Erhitzen mit W. unter Druck (*D. R.-P.* 305 174, 6. 7. 1917) oder durch NaOH (*D. R.-P.* 305 175, 25. 9. 1917) zers. FARBENFABRIKEN VOIM. FRIEDR. BAYER & Co. — Glykol liefert einer schmiegsamen, schnell erhärtenden Kitt. TH. GOLDSCHMIDT A.-G. (*D. R.-P.* 302 852, 15. 4. 1917). — Kautschuk: PbO beschleunigt die Heißvulkanisation, weil in den PbO enthaltenden Mischungen infolge der Rk. zwischen PbO und H₂S (aus S und den Harzen oder anderen Verunreinigungen) eine höhere Temp. herrscht als in den Kautschukmischungen mit anderen Stoffen. E. SEIDL (*Gummi-Ztg.* 25, 710, 748; *C.-B.* 1911, I, 1321). Ein Teil der bei Ggw. von PbO entwickelten Würme wird zum Vulkanisieren ver-

braucht und gelangt nicht zur Wahrnehmung. C. O. WEBER (*Gunmi-Ztg.* 16, (1902) 564). Andere Erklärungen der Wrkg. zusammenfassend bei D. F. TWISS (*J. Soc. Chem. Ind.* 36, (1917) 786). — Lackmus: Gerötetes Lackmus wird von PbO gebläut. BRENDECKE. — Leinöl: Sein Vermögen, O aufzunehmen, wird durch Kochen mit geringen Mengen PbO bedeutend beschleunigt. Bereits nach 20 Std. zeigen 50 behandelte Leinöle die höchste O-Aufnahme. W. LIPPERT (*Z. angew. Chem.* 1897, 363). — Pflanzenfasern: PbO wird in alkal. Lsg. von Pflanzenfasern aufgenommen und ist dann mit W. nicht fortzuspülen. A. BONNET (*Compt. rend.* 121, 700; *J. B.* 1895, 197). — Phenol liefert beim Anreiben mit PbO eine Paste, die allmählich zu einer harten M. wird. PETERS. Sd. liefert eine sehr dicke Fl., die durch 1 Tropfen A. zu einer weißen M. (etwas l. in sd. A.) erstarrt. LAURENT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 3, (1841) 195; *J. prakt. Chem.* 25 (1842) 401). Sie enthält PbO, C_6H_6O . CALVERT (*Z. Chem.* [2] 1, (1865) 531). Dieselbe Verb. und $3PbO, 4C_6H_6O$ lassen sich durch Eingießen von $Pb(C_2H_3O_2)_2$ in überschüssige Phenollsg. erhalten. RUNGE (*Pogg.* 32, (1834) 308). Phenol (1 T.) und PbO ($1\frac{1}{2}$ bis 2 T.) geben bei mäßigem Erhitzen Phenolblei, bei stärkerem Spaltung. C. GRAEBE (*Ber.* 7, 396; *C.-B.* 1874, 311). — Zuckerslg. liefert swl. Saccharate, je nach der Art des PbO mit sehr verschiedener Leichtigkeit. Das rote PbO (also etwa die rote Bleiglätte des Handels) wirkt gepulvert nur sehr langsam, am besten bei 80° bis 90° ; das gelbe PbO (erhalten aus Bleiglätte durch Erhitzen auf etwa 600° und schnelles Abkühlen; weiche, poröse, schwefelgelbe M.) weit schneller und vollkommener; es fällt schon bei gewöhnlicher Temp. In der Praxis arbeitet man mit einem Gemisch von rotem und gelbem PbO und erwärmt auf 80° bis 90° in 50%ig. Zuckerslg. A. WOHL (*Monit. scient.* [4] 10, 766; *J. B.* 1896, 1014; *D. R.-P.* 90507, 21. 5. 1895; 92919 bis 92921, 30. 5. 1894; *C.-B.* 1897, I, 1138; II, 926). Auch von den auf nassem Wege erhaltenen Arten ist lediglich die schwefelgelbe praktisch zur Entzuckerung verwendbar. A. WOHL (*D. R.-P.* 96 544, 12. 7. 1895; *C.-B.* 1898, II, 458). Die Löslichkeit des unreinen wird durch Alkali- oder Erdalkalioxyde erhöht. Ans der Lsg. ist das PbO (ZnO bleibt ungel.) durch Dialyse oder Fällungsmittel abscheidbar. J. BABÉ u. W. WITTER (*D. R.-P.* 198 072, 4. 9. 1906). — [S. a. S. 161 u. S. 163.]

c⁴) Zusammensetzung:

| | BERTHIER. | | DÖBEREINER. | | VAUQUELIN. | | J. DAVY. | | BERZELIUS. | | BUCHHOLZ. | |
|-----|-----------|--------|-------------|--------|------------|--------|----------|--------|------------|--------|-----------|--------|
| Pb | 207 | 92.82 | 93.3 | 93.02 | 93 | 92.85 | 92.828 | 92.59 | 92.59 | 92.59 | 92.59 | 92.59 |
| O | 16 | 7.18 | 6.7 | 6.98 | 7 | 7.15 | 7.172 | 7.41 | 7.41 | 7.41 | 7.41 | 7.41 |
| PbO | 223 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100 | 100.00 | 100.000 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |

Nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator über Natronkalk nach (2) unter b¹, a) 91.3, 91.1% Pb (ber. 92.82); nach (7) unter b¹, β) 92.7 Pb (0.17 H₂O). PLEISSNER (393, 395). Durch Schm. von $3PbO, H_2O$ mit KOH von GEUTHNER erhaltenes rotes krist. PbO enthält in 3 Proben 0.7, 1.5 u. 1.2% K₂O; 2.9, 5.5, 7.5 PbO₂. O. LUEDECKE (*Z. Kryst.* 8, (1884) 82).

Natürliche Bleiglätte ans Mexico mit 92.40% PbO, 1.38 CO₂, 4.85 Fe₂O₃, 0.14 SiO₂, 1.23 S und Verlust. PUGH. — Mercks PbO ist 99.2%ig, durch etwas SiO₂ und Fe verunreinigt, W. L. MOSTOWITSCH (*Metall.* 4, (1907) 648; „pro analysi“ enthält etwas (0.9%) CO₂. E. J. KOHLMAYER (*Met. Erz* 10, (1913) 452). — Technische Bleiglätte kann Pb₃O₄. J. GAUDIN (*J. Pharm. Chim.* [6] 6, 28; *C.-B.* 1897, II, 427); Ag, Au und Pt, F. MICHEL, J. LOEWY (*Chem. Ztg.* 39, 6, 287; *C.-B.* 1915, I, 337, 1252) enthalten. In 12 Proben gef. metallisches Pb, Fe, Cu, Carbonate. J. ST. REMINGTON u. R. F. HARTLEY (*Pharm. J.* [4] 28, (1909) 670). Verunreinigt durch CaSO₄. SCHLAGDENHAUFFEN (*J. Pharm. Chim.* [5] 3, (1874) 397). Zum Füllen von Akkumulatoren gittern bestimmte Glätte darf höchstens 0.006% Cl enthalten. M. LIEBIG d. J. (*Z. angew. Chem.* 17, (1904) 1674). Bräunlichgelbes PbO des Handels verdankt seine Farbe nicht der Beimengung eines höhern Oxyds, sondern der Ggw. einer andern Abart. R. RÜER (*Z. anorg. Chem.* 50, (1906) 267).

B. Wasserhaltig. a) Allgemeines. — Bei Zusetzen von $Pb(C_2H_3O_2)_2$ -Lsg. zu NH₃, NaOH oder Ba(OH)₂ entsteht zunächst wohl Pb(OH)₂, das aber beim Abscheiden aus der Lsg. zerfällt in das weniger l. Pb₃O₂(OH)₂ (in

der Kälte) oder in PbO (in der Hitze). In dem System $\text{PbO} + \text{H}_2\text{O}$ ist bei 100° nur PbO als Bodenkörper beständig. Der Uebergang von $\text{Pb}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ darin kann auch bei tiefern Temp. durch Belichtung, durch Uebersättigung der Lsg. mit O, vielleicht auch noch durch andere Mittel ausgelöst werden. M. PLEISSNER (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 26, (1907) 398). — Tropft man bei 25° wss. KOH in W., in dem gefälltes Bleihydroxyd aufgeschwemmt ist, derart, daß dieses nie in Berührung mit konz. KOH kommt, und schüttelt, so löst sich das Bleihydroxyd anfangs in wachsender Menge mit zunehmender Konz. an KOH als $\text{PbO}, \text{H}_2\text{O}$. Bei etwa 250 g K_2O in 1 l W. nimmt die Löslichkeit plötzlich vorübergehend ab, weil dem $\text{PbO}, \text{H}_2\text{O}$ W. entzogen wird. Sie steigt dann wieder regelmäßig, aber weniger schnell als im Anfang, indem $3\text{PbO}, \text{H}_2\text{O}$ in Lsg. geht, das in der Aufschwemmung in durchsichtigen mkr. Kristallen erscheint. Bei etwa 400 g K_2O in 1000 g W. tritt ein zweiter plötzlicher Abfall in der Kurve ein, dem ein weiterer allmählicher Anstieg folgt. Mit diesem Abfall ist ein Gelblichgrauwerden des Bleihydroxyds und der Verlust des sämtlichen H_2O verbunden, sodaß sich zuletzt PbO löst. Dieses bildet sich auch bei mehrtätigem Stehen der Aufschwemmung in 40% ig. KOH und in einigen Min., wenn man plötzlich 40% ige KOH mit dem in wenig W. verteilten $\text{Pb}(\text{OH})_2$ mischt, wegen der geringen Temp.-Erhöhung. Aehnliche Erscheinungen treten beim Zusetzen von KOH zu Bleisalzen auf. $3\text{PbO}, \text{H}_2\text{O}$ erscheint in mkr. Kristallen umso besser, je konzentrierter die Lsg. an KOH wird, wenn die Konz. nicht gegen 380 g K_2O auf 1 l W. bei 18° übersteigt. [Ueber Verwendung höherer Temp. s. unter b); s. a. unter PbO, S. 193.] A. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] 28, (1883) 123, 126 [II]).

b) $6\text{PbO}, \text{H}_2\text{O}$. [?] — Als Hydroplumbit in sehr kleinen, vielleicht hexagonalen Kristallen auf Bleiglanz und Cerussit aus Leadhills (oder Cumberland). — Man läßt den aus $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ durch NH_3 fallenden Nd. sehr lange unter W. stehen. — Rhombische Kristalle. M. F. HEDDLE (*Miner. Mag.* 8, (1889) 200; *Am. J. sci.* (Sill.) [3] 38, (1889) 250).

c) $3\text{PbO}, \text{H}_2\text{O}$. *Bzw.* $\text{Pb}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$. — 1. Aus blankem Pb, das der Wrkg. von reinem W. und CO_2 -freier Luft ausgesetzt ist, in weißen Flocken. BONSOROFF. [S. a. S. 95 u. unter f.)] W., das sehr reich an O ist, bildet grünlichgelbes PbO . PLEISSNER. — 2. α) Man tröpfelt Bleizuckerlsg. in überschüssiges NH_3 , bis der Nd. bleibend wird, wäscht aus und trocknet bei gelinder Wärme. TUNNERMANN (*Kastn. Arch.* 19, (1830) 338). β) Ebenso aus $2\text{PbO}, \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$. Waschen bei Luftabschluß; Trocknen in der Leere bei 15° . PAYEN (*Ann. Chim. Phys.* 66, (1837) 49; *J. prakt. Chem.* 12, (1837) 484). — 3. Man mischt 100 Vol. der bei 15° bis 16° gesättigten Lsg. des krist. $2\text{PbO}, \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ in einer verschließbaren Flasche mit 50 Vol. ausgekochtem und erkaltetem W. sowie mit einem Gemenge von 20 Vol. NH_3 und 30 Vol. ausgekochtem W. und läßt bei 20° bis 25° stehen. PAYEN (*Ann. Chim. Phys.* [4] 8, (1866) 302). — 4. Man fällt $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ oder ein anderes Bleisalz durch KOH oder NaOH, MITSCHERLICH; kocht den Nd. nach dem Abgießen der Fl. noch längere Zeit mit KOH und trocknet bei 100° . MULDER (*J. prakt. Chem.* 19, (1840) 79). [S. a. unter a.)] Selbst überschüssiges KOH fällt, auch in der Wärme, aus $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ oder Bleiacetat basisches Salz. WINKELBLECH. Ziemlich CO_2 -frei, wenn man umkrist. $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ in CO_2 -freiem W. löst, etwas von dieser Lsg. mit NaOH mehrere Tage stehen läßt, schnell durch Asbest filtriert, das Filtrat mit der übrigen $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. mischt und den Nd. mit CO_2 -freiem W. wäscht. R. F. JACKSON (*J. Am. Chem. Soc.* 36, (1914) 2347; *J. Franklin Inst.* 178, (1915) 492). Gleichgewichtskonstante für

$$\frac{[\text{PbCl}_2][\text{KOH}]_2}{[\text{KCl}]_2} = 0.00076 \text{ bzw. } 0.00071, \text{ für } \frac{[\text{Bleisalz}][\text{NH}_3]_2}{[\text{NH}_4\text{-Salz}]_2} = 0.0081 \text{ bzw. } 0.0087,$$

beim Fällen mit Methylamin 0.0066. W. HERZ (*Z. anorg. Chem.* 68, 421; *C.-B.* 1910, II, 1869). In der Kälte außer durch Alkalihydroxyde auch durch $\text{Ba}(\text{OH})_{27}$, sonst wie PbO [s. 185], aus $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. Aus $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ fällt durch $\text{Ba}(\text{OH})_2$ weißes käsiges Nitrat (mit 84.4% Pb), aus PbCl_2 gelbes Bleioxychlorid. PLEISSNER (396). — 5. Man elektrolysiert Alkalisalzlsg. [s. a. S. 135 u. bei Bleiweiß] zwischen Pb-Anode und Pt-Kathode unter Umrühren. R. LORENZ (*Z. anorg. Chem.* 12, (1896) 436; *J. B.* 1897, 710). Damit sich an der Kathode nicht Bleischwamm abscheidet und beim Abfallen das Hydroxyd verunreinigt, wird eine Kathode aus einem Oxyd (z. B. CuO) genommen. W. HARTMANN (*D. R.-P.* 139068, 21. 10. 1900; *C.-B.* 1903, I, 545). Oder man setzt bei der Elektrolyse 15%ig. $\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ -Lsg. zwischen die Elektroden nicht völlig bis zum Boden der Zelle reichende isolierende Wände. H. SJÖGERN (*D. R.-P.* 152227, 30. 7. 1903; *C.-B.* 1904, II, 574). — 6. Bleihüttenrauch wird in einer wagerecht liegenden Kugelmühle mit konz. NaOH -Lsg. gemahlen. S. HUGHES (*J. Ind. Eng. Chem.* 4, 262; *C.-B.* 1912, II, 391). — 7. Man erhitzt die Aufschwemmung gleicher Mol. PbSO_4 und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in W. unter Rühren, bis die Fl. neutral reagiert und schlämmt das CaSO_4 ab. W. B. PRIEST (*Engl. P.* 17145, 8. 9. 1894; *C.-B.* 1896, I, 1148). — 8. Man elektrolysiert NaNO_3 -Lsg. bei niedriger Spannung (1 bis 6 Volt) unter Einhüllen der Kathode mit einer Anode aus Bleiglanz, der in reduzierender Atm. geschm. und in Stäbe gegossen worden ist. TH. G. TIMBY (*Am. P.* 1056382; *Met. Chem. Engng.* 11, (1913) 292; *Glückauf* 51, (1915) 1218). — 9. Durch Einw. von wasserhaltigem PbO_2 [Näheres dort] auf wss. J-Lsg. Die Rk. verläuft sehr langsam und liefert eine mit PbCO_3 verunreinigte Verb. A. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] 24, (1881) 240 [I]). — 10. In Kristallen [s. a. unter a)]: Man sättigt mit gefällttem Bleihydroxyd eine Lsg. von 100 bis 300 g K_2O in 1000 g W., die umso höher erhitzt ist, je verd. sie ist, und filtriert heiß. DITTE (II, 126).

Weißes Pulver. U. Mk. nach (1) eisähnliche Kristalle. Die Flächenkristalle, die sich namentlich an der Oberfläche des W. bilden, sind eine Art Uebergang zu den langsam entstehenden Vollkristallen. M. TRAUBE-MENGARINI u. A. SCALA (*Z. Chem. Ind. Koll.* 6, (1910) 240). Nach (2, α) wasserhelle vierseitige Säulen, nach (2, β) durch Vereinigung von 4 Oktaedern gebildete Sternchen, nach (3) regelmäßige stark lichtbrechende Oktaeder, PAYEN; nach (9) durchsichtige Flitter, DITTE (I, 240); nach (10) weiße durchsichtige hexagonale Prismen, in denen häufig 3 Flächen viel mehr als die parallelen entwickelt sind; D^0 7.592 (ber. 7.559, wenn $\text{PbO} = 9.1699$). DITTE (II, 126). Kann in bestimmten Kristallen, die von Nadeln zu anscheinend schiefen Würfeln wechseln, gefällt werden. Die Größe nimmt zu mit der Verd. der Lsgg. und der Temp. (0.001 mm Durchmesser aus n. Lsg. bei 20°; 0.007 aus n/4. Lsg. bei 20°, 0.015 bei 70°, 0.037 aus n/16. Lsg. bei 20° und 60°). R. ST. OWENS (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 25, (1914) 481; *J. Phys. Chem.* 18, (1914) 461). — Reagiert alkal. gegen Lackmus, BERZELIUS (*Pogg.* 25, (1832) 396); auch Phenolphthalein und Jodeosin. Letzteres gibt beim Neutralisieren mit HCl einen schärfern Farbumschlag als die beiden erstern. PLEISSNER (388). Ist etwas schwächer basisch als $\text{Mg}(\text{OH})_{27}$, W. BILTZ u. FR. ZIMMERMANN (*Ber.* 40, (1907) 4979); stärker basisch als $\text{Zn}(\text{OH})_2$ und $\text{Be}(\text{OH})_2$. Die basische Konstante des schwächeren $[\text{OH}]'$ ist 3090×10^{-11} . J. K. WOOD (*J. Chem. Soc.* 97, 878; *C.-B.* 1910, II, 189). — Sonnenlicht führt im zugeschm. Rohr in W. an den getroffenen Stellen, 3stündiges Erhitzen auf 100° im Rohr vollständig in orange-gelbe Flitter von PbO über. PLEISSNER (398). Sonnenlicht färbt allmählich, viel langsamer als das honiggelbe PbO [s. 191]. DITTE (II, 128). — Behält noch etwas über 100° sein H_2O und seine Farbe. MITSCHERLICH. Die Abgabe von H_2O beginnt bei 130° und wird bei 145° vollständig. PAYEN (*J. prakt. Chem.* 17, (1839) 197). —

Ll. in beträchtlicher Menge in h. und k. Wasser. J. SEHNAL (*Compt. rend.* 148, 1394; *C.-B.* 1909, II, 586). Löslichkeit bei 18° 0.4 Millimole Pb/l, KOHLRAUSCH (*Ber. Berl. Akad.* 1897, 90); 0.45 (93.3 mg = 100.5 mg PbO), ber. aus 27.3 spez. Leitvermögen ($\kappa \times 10^6$), PLEISSNER (397, 402); bei 19.96°, ber. aus dem spez. Leitvermögen 29.9, 0.092 Millimole Pb oder 20.6 mg PbO/l. W. BÖTTGER (*Z. physik. Chem.* 46, (1903) 521). Die Berechnung liefert wegen der unzureichenden Kenntnis der Natur des ternären Elektrolyten unzuverlässige Ergebnisse. PLEISSNER (402). Ionenlöslichkeit 1×10^{-4} . BILTZ u. ZIMMERMANN. Kristalle unl. in Wasser. TRAUBE-MENGARINI u. SCALA. — Ist gleichzeitig Base und Säure. Das mol. Leitvermögen bei 18° ergibt folgende Dissoziation nach I. $\text{Pb}(\text{OH})^+ + \text{OH}^-$ bzw. II. $\text{Pb}^{++} + 2\text{OH}^-$:

| | | | | | | |
|------------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| | mg Pb/l | 93.3 | 106.0 | 111.4 | 124.4 | 131.4 |
| | Millimole/l | 0.450 | 0.512 | 0.538 | 0.601 | 0.633 |
| | μ | 60.5 | 60.3 | 59.1 | 57.6 | 57.6 |
| Dissoziationsgrad % | I. | 27.0 | 26.9 | 26.4 | 25.7 | 25.7 |
| | | 12.9 | 12.8 | 12.5 | 12.2 | 12.2 |
| Dissoziationskonstante | $\frac{K \times 10^6}{K \times 10^{10}}$ I. | 4.50 | 5.07 | 5.10 | 5.35 | 5.62 |
| | II. | 20.0 | 25.2 | 25.3 | 29.9 | 33.4 |

[Vgl. unter PbO, S. 193.] Der größte Teil des $\text{Pb}(\text{OH})_2$ zerfällt also nach $\text{Pb}(\text{OH})^+ + \text{OH}^-$. Bleihydroxyd ist im wesentlichen einwertige Base mit der ungefähren Dissoziationskonstanten 4×10^{-5} , also von der Stärke des NH_4OH . Die Schätzung des Dissoziationsgrades von Böttger zu 66 bis 70% ist falsch. PLEISSNER (399). Die Dissoziation ist in einer 0.262 Millimol/l Bleihydroxyd enthaltenden Lsg. vollständig. E. BERL u. G. AUSTERWEIL (*Z. Elektrochem.* 13, (1907) 169). — Kochen mit konz. wss. KOH entwässert. BÖTTGER. L. in wss. Alkali- und Erdalkalihydroxyden zu *Plumbiten*. In gesättigten Lsgg. in Alkali-hydroxyden sind auf 1 Pb 8.5 OH^- , wenn das Bleihydroxyd frisch gefällt, 8.8 OH^- , wenn es getrocknet ist. W. Herz (*Z. anorg. Chem.* 28, (1901) 474). In überschüssigem, aber nicht übermäßig konz. KOH entsteht $\text{Pb}(\text{OH})(\text{OK})$. G. CARRARA u. G. B. VESPIGNANI (*Gazz. chim. ital.* 30, (1900), II, 62). [Weiteres über die Lsgg. s. unter Pb u. K sowie Na.] — Na_2S_5 bildet PbS und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; Na_2S_4 außerdem freies NaOH. H. BÖTTGER (*Ann.* 223, 342; *J. B.* 1884, 378). $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ kann nur durch sekundäre Einw. von S auf NaOH entstehen. A. GEUTHER (*Ann.* 226, 232; *J. B.* 1884, 378). — L. in Säuren zu den entsprechenden Salzen. [S. unter diesen die Neutralisationswärmen.] — HF1 löst das gefällte nur, wenn sie schwach ist. A. JAEGER (*Z. anorg. Chem.* 27, (1901) 22). — Alkalichloride werden unter B. von $5\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{PbCl}_2$ fast quantitativ zu Hydroxyden umgesetzt, zweckmäßig in verd. Lsg. (150 T. KCl oder 120 T. NaCl), die mit dem Hydroxyd (1500 T.) unter Rühren in schwaches Kochen gebracht wird. J. KERSTEN (*D. R.-P.* 255 688, 31. 10. 1911). Kochen mit konz. Erdalkalichloridlsg. bildet $\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{PbO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{PbO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. [S. diese.] ANDRÉ (*Compt. rend.* 104, (1887) 359). — J wird adsorbiert; KJ umgesetzt. [Näheres unter den Bleioxyjodiden und unter Pb und K.] — Glas wird, stark bei längerem Schütteln bei 25° und 40°, angegriffen. PLEISSNER (395). — Beim Durchtränken mit AgNO_3 -Lsg. (0.1 n.) werden Spuren von AgOH gefällt, die schwach violettbraun färben, mehr $\text{Hg}(\text{OH})_2$ unter Gelbrotfärbung aus 0.1 mol.-n. $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg., die in 1 l 5 ccm konz. HNO_3 enthält. BILTZ u. ZIMMERMANN. — Mit hydroxylhaltigen organischen Stoffen (wie Wein-, Aepfel- und Milchsäure, Glycerin, Rohrzucker) entstehen komplexe Verb. In diesen ist die Pb^{++} -Konz. sehr klein. L. KAHLBERG (*Z. physik. Chem.* 17, (1895) 577). Glycerin bildet [vgl. a. PbO, S. 197] die Verb. $\text{Pb}_3\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ in feinen Nadeln. Man mischt die h. Lsg. von 22 g Bleizucker [Bleiessig liefert $\text{Pb}_3(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2$ und $\text{PbO} \cdot 4\text{Pb} \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$] in 250 ccm W. mit 20 g Glycerin und 15 g KOH. TH. MORAWSKI

(*J. prakt. Chem.* [2] 22, (1880) 406). Man trägt 500 g Bleihydroxyd (bei 100° getrocknet; durch Eingießen von w. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. in stark überschüssiges w. NH_3) in 1 kg sd. 85%ig. Glycerin ein, rührt um, kühlt die dünnfl. M. in Eiswasser und gießt 2.5 l eiskalten A. zu. E. FISCHER u. V. TAFEL (*Ber.* 21, (1888) 2635). Formaldehyd verbindet sich beim Schütteln seiner wss. Lsg. mit frisch gefälltem Bleihydroxyd zu $\text{C}_5\text{H}_{16}\text{O}_{14}\text{Pb}_6$. H. FRANZEN u. L. HAUCK (*J. prakt. Chem.* [2] 91, (1915) 261). [S. a. S. 144.]

| | | | TÜNNERMANN.
(2, a) | PAYEN.
(3) | MITSCHERLICH.
(4) | MULDER.
(4) |
|------------------------|-----|--------|-----------------------|---------------|----------------------|----------------|
| 3PbO | 669 | 97.38 | 96.07 | 97.35 | 96.5 | 97.31 |
| H ₂ O | 18 | 2.62 | 3.93 | 2.65 | 3.5 | 2.69 |
| 3PbO, H ₂ O | 687 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.0 | 100.00 |

Nach (4), im Vakuumexsikkator über H_2SO_4 getrocknet, NaOH-Fällung gef. 89.7% Pb, Ba(OH)₂-Fällung gef. 89.5% Pb, 3.18 H₂O (ber. 90.39, 2.63, sodaß noch 0.5% Feuchtigkeit anhaftet; für e) ber. 89.22, 3.88). PLEISSNER.

d) 2PbO, H₂O. — 1. Durch Fällen von Bleiacetat mit KOH. SCHAFFNER (*Ann.* 51, (1844) 175). — 2. Man setzt die durch Kochen von PbO mit konz. KOH erhaltene Lsg., nachdem sich aus ihr PbO [S. 184] abgeschieden hat, in einem kleinen Becherglas einige Wochen der Luft aus, sodaß langsam CO₂ absorbiert wird. C. LUEDEKING (*Am. Chem. J.* 13, (1891) 120; *Chem. N.* 63, (1891) 279). — Farblose, durchsichtige, stark lichtbrechende und glänzende Kristalle, tetragonal, kurz, dick, Prisma mit Pyramide (1:1:0.824; Winkel 101°). An der Luft bald undurchsichtig unter B. von PbCO₃. Wie hier, so ändert sich auch die Gestalt nicht beim Erhitzen, bei dem PbO entsteht. LUEDEKING. — Gef. 96.40% PbO, 3.60 H₂O (ber. 96.12, 3.88). SCHAFFNER. Die Unters. ergibt die Zus. in vollkommener Reinheit. LUEDEKING.

e) PbO, H₂O, bzw. Pb(OH)₂. — Ist eine sehr schwache Säure. Nur in den *Plumbiten* MeHPbO₂ bekannt. — S. S. 95 u. unter a) und c).

f) *Wäßrige Lösungen und kolloides Bleihydroxyd.* — Blankes Pb liefert in Ggw. von W. und CO₂-freier Luft eine Lsg. von PbO, die Lackmus bläut, Curcuma schwach rötet, durch H₂S gebräunt und durch H₂SO₄ und mehrere Salze weiß gefällt wird. Sie entsteht auch in der Leere. Der Luft-O wirkt schnell auf das gel. Pb ein. Das W. wird nach vorübergehender Trübung wieder vollständig klar. Der weiße Nd. wird nicht am Pb selbst, sondern eine kleine Strecke davon sichtbar. Der dazwischen liegende „tote“ Raum dürfte von kolloider Lsg. erfüllt sein. [Einzelheiten siehe S. 95.] In einer verd. Lsg. von Elektrolyten, z. B. einer 0.25%ig. Lsg. von KNO₃, bildet sich eine erheblich dickere weißliche Schicht auf dem Pb als in dest. W. Neben den sechseckigen Kristallen entsteht ein amorphes Gerinsel, das Spuren des Elektrolyten zu enthalten scheint. In einer konzentrierteren Lsg. vermehrt sich der anfangs gebildete Nd. nicht. Andere Salze, wie Na₂SO₄ und NaCl, hemmen die B. des Nd. schon in weit kleineren Mengen. Ggw. von viel CO₂ kann die Form der Kristalle stark abändern und die kleinern wieder lösen. M. TRAUBE-MENGARINI u. A. SCALA (*Atti dei Linc.* [5] 19, II, 505; *Z. Chem. Ind. Koll.* 6, 246; *C.-B.* 1910, II, 14; 1911, I, 281). — Beim Aufsteigen in Filtrierpapier adsorbiert dieses Bleihydroxyd vor andern Lösungsbestandteilen. V. KOHLSCHÜTTER mit E. FISCHMANN (*Ann.* 387, (1912) 116). — Durch Thoriumnitrat peptonisiertes Bleihydroxyd: Man fügt bei der Darst. von Th(NO₃)₄ überschüssiges Bleihydroxyd oder PbCO₃ hinzu, wodurch Th(OH)₄ fällt, während Pb(NO₃)₂ in Lsg. bleibt, und scheidet aus der (ohne Ueberschuß) an Hydroxyd gesättigten Lsg. durch Konz. und Zusatz von A. Pb(NO₃)₂ aus. Die so bleibende kolloide Lsg. von saurer Rk. (Trockenrückstand kleine glänzende, glasartige Lamellen, ll. in W. und A.), gibt die Rkk. des Pb und nicht die typischer Kolloide. B. SZILARD (*J. Chim. Phys.* 5, (1907) 636; *C.-B.* 1908, I, 798).

III. Blei(2)(4)-oxyde, Plumboplumbioxyde. A. Allgemeines. —

1. Durch Entziehung von O entsteht aus PbO₂ nicht Pb₃O₄, sondern es bilden sich feste Lsgg., deren Zus. bei 361° zwischen PbO₂ und PbO_{1.36} (PbO_{1.33} bei 381°) wechseln kann, und die gegenüber Mennige metastabil sind. PbO_{1.47} ist olivengrün bis bronze, die Farbe der andern Oxyde braungelb, heller mit abnehmendem O-Gehalt. W. REINDERS u. L. HAMBURGER (*Z. anorg. Chem.* 89, (1914) 83). — 2. Die Darst. durch Zers. von PbO₂ oder durch Anlagerung von O an PbO gibt nicht so gleichförmige Prodd. wie die nasse nach WICKELBLECH [s. Pb₃O₄]. Man setzt zu Pb(C₂H₂O₂)₂ NaOH bis zum Wiederlösen des Nd. und oxydiert mit NaClO. Die Farbe der Prodd. schwankt, je nach der Menge des benutzten NaClO, von gelb (1.41 bis 1.52 At. O) bis braun (1.52 bis 1.71 At. O). Die der gelben Oxyde bleibt ungeändert bei k. Waschen und Trocknen bei Zimmertemp. im Vakuumexsikkator; wird braun durch sd. W. und Trocknen bei 100°. REINDERS u. HAMBURGER (91).

B. Pb₄O₆ [?] — Ist ein Bestandteil der Mennige des Handels. [Vgl. S. 211.] A. P. WEST (*Philippine J. Sci.* [A] 8, (1913) 429; *C.-B.* 1914, II, 508; *Chem. Abstr.* 8, (1914) 3125). Die meisten Handelsorten entsprechen dieser Formel, MULDER (*Scheikund. Onderzoek.* 5, 410; *J. prakt. Chem.* 50, (1850) 438), wenn beigemengtes PbO durch längeres Digerieren mit w. 10 bis 12% ig. Pb(NO₃)₂-Lsg. entfernt worden ist. J. LOEWE (*Dingl.* 271, (1889) 116). Diese Zus. hatten zufällig in einem Mennige-Brennofen entstandene rote Kristalle. HOUTON-LABILLARDIÈRE (*Ann. Chim. Phys.* 35, (1827) 96). — Gef. 25.4 bis 25.7% PbO₂. LOEWE. — S. a. S. 210. — Konstitution s. bei G. KASSNER (*Arch. Pharm.* 228, (1890) 177).

C. Pb₃O₄. *Mennige, Minium, rotes Bleioxyd, Rotblei, Bleiperoxydul.* Bzw. *Bleiorthoplumbat.* Pb₂(PbO₄). — Schon im frühen Altertum bekannt und benutzt. [Vgl. S. 2.] — Möglicherweise PbO und PbO₂ in fester Lsg. C. A. KLEIN (*J. Oil Colour Chem. Assoc.* 2, Nr. 8, 1; *J. Soc. Chem. Ind.* 38, (1919) A. 471). — Konstitution:
$$\text{Pb} \begin{cases} \text{O-Pb:O} \\ | \\ \text{O-Pb:O} \end{cases}$$
 L. MARINO (*Gazz. chim. ital.* 39, (1909) I, 639; *Z. anorg. Chem.* 62, (1909) 173); PbO₂ = Pb = O₂Pb. KASSNER (176). — Als Bleiorthoplumbat auch von A. HUTCHINSON u. W. POLLARD (*J. Chem. Soc.* 69, (1896) 226) betrachtet.

a) *Vorkommen.* — In der Natur, oft noch in der Form des weißen Bleispat oder Bleiglanzes, aus dem es sich bildete. Vgl. NÖGGERATH (*Z. d. Geol. Ges.* 6, (1855) 693). Entsteht vielleicht besonders in Ggw. ozonreicher Luft. MILBAUER (V, 588). Auf Bleiglanz in amorphen Kugeln sitzende Mennige auf einer Halde der Grube Silberleithen bei Biberwier (Tirol) ist aus PbS wohl durch Verwitterung zu PbCO₃ und Pb(OH)₂·2PbCO₃, Uebergang des letztern bei höherer Temp. in PbO und dessen Einwirkung auf PbCO₂ entstanden. E. DITTLER (*C.-B. Miner.* 1916, 521).

b) *Bildung und Darstellung.* b¹) *Im Kleinen.* — 1. Man streut Bleispäne auf W. und stellt, lose bedeckt, monatelang hin. Nach vorausgegangener B. von Bleihydroxyden und wasserhaltigem basischem Carbonat entsteht Mennige, besonders auf den der Luft ausgesetzten Flächen des Pb. Ebenso zeigen sich Zeichnungen mit Pb auf Papier nach 20 Jahren gerötet. V. BONSDORFF (*Pogg.* 41, (1837) 313). Vgl. NÖGGERATH (*Jahrb. Miner.* 1847, Heft 1; *J. B.* 1847/48, 1160); LEVOL (*Ann. Chim. Phys.* [3] 42, 196; *J. B.* 1854, 361; *J. Pharm. Chim.* [3] 34, 358; *J. B.* 1859, 187). So konnte, vielleicht weil die Stadtluft im Gegensatz zur Seeluft zu schwer oxydierte, nur basisches Bleicarbonat erhalten werden. MILBAUER (V, 588). Bildete sich [vgl. S. 106] aus Pb, das in Zement lagerte, neben PbO bei Zutritt von Feuchtigkeit. KOHLMAYER (*Chem. Ztg.* 36, (1912) 993). — 2. Schwammblei (elektrolytisch erhalten) wird am besten bei 450° bis 470° in ausgezeichnete, tief rote Mennige übergeführt, langsamer als geschm. Pb, langsamer als nicht geschm. PbO, der Schwamm aus alk. Bade schneller als der aus essigsäurem. Der Schwamm kann durch wiederholtes Befeuchten mit W. und Erhitzen auf 50° bis 60° teilweise in Pb(OH)₂ und PbCO₃ übergeführt werden. Gewöhnliches und

zerstäubtes Pb lassen sich (gegen 450°) in einem Arbeitsgange nur in den feinsten Teilen vollständig in Pb₃O₄ verwandeln. O. W. BROWN u. A. R. NEES (*J. Ind. Eng. Chem.* 4, (1912) 870). — 3. Na₂O₂ reagiert mit geschm. Pb sehr heftig. Die Rk.-Wärme schm. die kirschrote Masse. J. A. WILKINSON (*J. Phys. Chem.* 13, (1909) 705). — 4. Durch Zn gefälltes und ausgewaschenes Pb bedeckt sich in einem lufthaltigen Kolben unter den Einfluß von Dämpfen des wss. NH₃ bald mit einem rötlich-gelben Ueberzug von PbCO₃ und Mennige. SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* 74, 323; *J. B.* 1858, 186).

5. Durch gleichzeitige Einw. von Licht und O auf PbO bei gewöhnlicher Temp. wird, wenn W. wenigstens in Spuren zugegen ist, PbO zu Plumbaten oxydiert, die sich bei langer Einw. in der Zus. der Mennige nähern. Vermutlich wird der Luft-O durch das Licht ionisiert, und seine freien At. lagern sich an PbO an; wesentlich verschieden von der Autoxydation. [S. a. unter PbO, S. 191.] G. KASSNER (*Arch. Pharm.* 241, (1903) 696). Durch ozonisierte Luft färbt sich mit KOH oder NaOH befeuchtetes Pb(OH)₂ oder PbCO₃ zunächst hellgelb (Verb. D.?), dann mennigerot. Die M. liefert alle für Peroxyde kennzeichnenden Rkk. Wird statt KOH W. genommen, so entstehen braune, nach der Mitte zu dunklere bis schwarze Ueberzüge. J. MILBAURR (*Chem. Ztg.* 38, (1914) 588 [V]). — 6. Bei längerem dunklen Glühen des PbO an der Luft [ältere Angabe]; beim Erhitzen auf 450°. JACQUELAIN (*Compt. chim.* 1851, 1; *J. prakt. Chem.* 53, (1851) 151). Bildungswärme aus PbO und O bei 550° [I] 35 926 (35 954) cal., bei 17° 33 504 (ber. aus den Dissoziationsdrucken). W. REINDERS u. L. HAMBURGER (*Z. anorg. Chem.* 89, (1914) 82). Das Gleichgewicht $3\text{PbO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{Pb}_3\text{O}_4$ ist von der Menge des PbO unabhängig. Die Rk. (im O- und Luftstrom in einem um die wagerechte Achse gedrehten Rohr) verläuft zuerst am schnellsten und ist unabhängig von einem O-Ueber-schuß, wenig abhängig von einem Feuchtigkeitsgehalt. J. MILBAUER (*Chem. Ztg.* 33, (1909) 522 [I]). Bei 450° nimmt im O-Luftstrom der Gehalt des Endprod. an Pb₃O₄ mit dem O-Gehalt zu. J. MILBAUER (*Chem. Ztg.* 34, (1910) 1342 [II]). [S. a. unter b².] Die Oxydation von PbO [s. a. bei diesem, s. 191] beginnt schon bei gewöhnlicher Temp., verläuft bei 240° unter meßbarer Aufnahme von O, steigt von 320° bis 450° langsam an unter B. hell- bis dunkelbrauner (Pb₂O₃?), wie roter Prodd., während über 450° (3 Std.) immer Mennige erhalten wird. Ein scheinbares Maximum liegt bei 550°. Aus reinem PbO [über das Verhalten von technischem s. LIBBIG unter b²] entsteht bei 480° in 3 Std. in O 19.9% Pb₃O₄, in solchem, der mit 20% N oder CO₂-freier Luft gemischt ist, 11.1%, in 40% ig. 2.8%, in 20% ig. 0.3%. MILBAUER (I, 522). Die Oxydation des PbO an der Luft verläuft am schnellsten bei 500° (allotrope Umwandlung bei 580°). Ueber 550° kann bei 150 mm Pb₃O₄ nicht entstehen, weil die Dissoziationsspannung des festen Pb₃O₄ höher als 1 Atm. ist [vgl. S. 208/9]. Zwischen 636° und 830° kann O beim Erhitzen unter Atmosphärendruck von festem PbO nicht aufgenommen werden. Schm. aber bei 830° das PbO, so löst es Pb₃O₄, wobei sich dessen Dissoziations-spannung fast proportional der Verd. erniedrigt, bis die Dampfspannung des fl. Gemisches 1 Atm. beträgt. Beim Abkühlen scheidet sich festes Pb₃O₄ aus, nimmt plötzlich eine Spannung von 30 Atm. an und zers. sich. H. LE CHATELIER (*Bull. soc. chim.* [3] 17, (1897) 791). Die günstigste Temp. ist 450° bis 470°. Gelbe Bleiglätte oxydiert sich viel langsamer als rote. Dasselbe gilt von nicht geschm. gegenüber „sublimierter“. Vorbehandlung mit W. oder verd. Tannin-, weniger mit Leim-Lsg. setzt die Schnelligkeit der Oxydation wesentlich herab. Auch D. und scheinbare D. werden etwas beeinflusst. BROWN u. NEES (869, 876). Der Gleichgewichtszustand ist vom Teildruck des O abhängig. Der O geht wohl in feste Lsg. mit PbO. Vorwärmen des Gases hat wenig Einfluß auf die B. von Pb₃O₄. Verunreinigungen des PbO setzen meist die Rk.-Geschwindigkeit

schwach, steigende Mengen SiO₂ stark herab. Aehnlich wie SiO₂ wirkt fein zerriebener Carborund nach dem Ausglühen, umgekehrt grobkörniger. MILBAUER (I, 950). Die Rk.-Geschwindigkeit wird durch Erhöhung des Drucks beschleunigt, J. MILBAUER (*Chem. Ztg.* 36, (1912) 1484 [III]), sodaß z. B. bei 460° in 1 Std. statt 1.2% Pb₃O₄ ohne Druck 60.2% bei 12 Atm. erhalten werden. J. MILBAUER (*Chem. Ztg.* 37, (1913) 97 [IV]). Sie wächst mit der Temp. ständig. Praktisch ist die Temp. durch Verringerung der Ausbeute über 460° begrenzt. MILBAUER (IV, 97). [S. a. unter b².] Aus dem PbO bildet sich zunächst ein höheres Oxyd (Pb₅O₈). Denn erhitzt man PbO unter 100 Atm. O-Druck auf 330°, so ist die Farbe der M. je nach der Entfernung von der Heizstelle gelb, dunkelbraun, rot. Bei 530° entsteht unter 100 Atm. Pb₃O₄ (gef. 2.3% wirksamer O, ber. 2.34). F. FISCHER u. H. PLOETZE (*Z. anorg. Chem.* 75, (1912) 18). Nach dem Verf. von JACQUELAIN erhält man aus technischem PbO ein Prod. mit 89% Pb₃O₄. Noch langsamer (in 30 Stdn. und mehr) wird reines PbO oxydiert; schneller feines, aus PbCO₃ oder Bleiweiß erhaltenes. Die Temp. darf, besonders gegen Ende, nicht über 470° steigen. Schneller arbeitet man bei ihr mit O unter Druck. Man erhitzt mit einem Fletcher-Rundbrenner eine sehr flache Pt-Schale auf beginnende Rotglut, breitet auf ihr PbCO₃ aus, rührt, kocht, wenn (manchmal erst nach einigen Stdn.) der Pb₃O₄-Gehalt nicht mehr zunimmt, mehrmals mit 10%ig. Pb(C₂H₃O₂)₂-Lsg. aus, dekantiert w., filtriert und wäscht mit h. W. nach. Reines Pb₃O₄. Verf. etwas langwierig. MILBAUER (V, 477).

7. Für die Darst. aus 3PbO, H₂O ist die beste Temp. etwa 450°. Dem Hydroxyd von der Darst. durch Elektrolyse von NaNO₃-Lsg. anhaftendes Nitrat verzögert die Oxydation; Lagern an der Luft beschleunigt sie, weil sich teilweise Carbonat bildet. BROWN u. NEES (870, 876). — 8. Als Ausgangsstoff ist PbCO₃ dem PbO vorzuziehen, wohl weil es ein besonders feines und lockeres PbO liefert. Die Bildungsgeschwindigkeit des Pb₃O₄ aus PbCO₃ ist vielfach größer als die aus PbO. MILBAUER (I, 960). Man erhält in 3 Std. die Höchstausbeute an Pb₃O₄ (90%), während mit reinem kristallinen PbO der Gleichgewichtszustand nach 8 Std. noch nicht erreicht ist. MILBAUER (II, 1341). Die günstigste Temp. für die Darst. aus Bleiweiß ist 425° bis 430°. Das Gleichgewicht bei 425° entspricht über 34% PbO₂, bei 450° 32.7%. BROWN u. NEES (869). Aus amorphem PbCO₃ gegen 300° (in einem Bade aus KNO₃ und NaNO₃) in Kristallen. L. MICHEL (*Bull. soc. franç. minér.* 13, (1890) 56). Ein geeignetes Ausgangsprod. erhält man beim Zerstäuben und Oxydieren von geschm. Pb in dünnem Strahl durch einen CO₂ und Essigsäure enthaltenden Wasserdampfstrahl. G. JANSEN (*D. R.-P.* 291564, 5. 3. 1911). — 9. Man erhitzt PbO mit Pb(NO₃)₂. ALSBURG (*Am. P.* 431026). Die B. von Pb₃O₄ erfolgt erst nach Zers. des Pb(NO₃)₂, wodurch die M. ungemein porös verteilt wird. MILBAUER (V, 479). — 10. Man erhitzt 4 T. PbO (aus Bleiweiß) mit 1 T. KClO₃ und 8 T. NaNO₃ (zum Flüssigmachen) in einem Ag- oder Pt-Tiegel, wobei zunächst PbO₂ entsteht, das bei weiterem Erhitzen bis zur Dunkelrotglut unter Abnahme des Aufblähens und unter Verdickung der M. in Mennige übergeht, läßt, wenn die Mennige am Rande des Tiegels sich zu zers. anfängt, erkalten und kocht mit KOH-haltigem W. aus. LEVOL (*Ann. Chim. Phys.* 75, (1840) 108; *J. prakt. Chem.* 22, (1841) 38). PbO und KClO₃ liefern nur gegen 470° reines Pb₃O₄, darunter Gemenge mit PbO₂, darüber mit viel PbO, das durch Pb(C₂H₃O₂)₂ oder KOH zu entfernen ist. KBrO₃ verhält sich ähnlich. KJO₃ liefert kein Pb₃O₄. PbO kann durch höhere Oxyde ersetzt werden. MILBAUER (V, 478). — 11. 100%ige Mennige entsteht, wenn man ein Oxyd PbO_x mit x > 1.33 auf 420° oder höher erhitzt und die Dissoziation durch höhern O-Druck erschwert, z. B. aus PbO₂ bei 440° und 2 Atm. O-Druck. REINDERS u. HAMBURGER (89). — 12. Aus der h. Lsg. von Pb₅O₇ in nicht zu viel KOH beim Erkalten. BRAUNER (*Ber. Böhm. Ges.* 1885, 295; *Z. anorg. Chem.* 7, (1894) 2). Als sehr wirksamer Katalysator führt konz. KOH schon bei

Siedehitze Pb₅O₇ fast augenblicklich in Mennige über. REINDERS u. HAMBURGER (89). Man kocht a) konz. KOH mit einer 13% Pb₅O₇·3H₂O enthaltenden wss. Paste, dekantiert, wäscht mit h. W. und trocknet bei 110° bis zum gleich bleibenden Gew., oder verwendet b) die Lsg. von 30 g KOH in 10 ccm W. Die letztere h. Lsg. verwandelt das Pb₅O₇ schon vor dem Lösen sofort in Pb₃O₄. Verdünntere KOH-Lsgg. (1 bis 40%) liefern braune Pulver, 1%ige nach dem Waschen mit h. W. mit 2.31% wirksamem O (ber. 2.33), 10%ige mit 2.45%; 80%ige KOH-Lsg. gibt ein braunrotes Prod. MILBAUER (V, 567). — 13. PbO₂ verliert bei 240° O, ein Gemenge mit PbO nimmt etwas über 240° O auf. JACQUELAIN. Erhitzt man in einer flachen Porzellanschale eine dünne Schicht PbO₂ auf einem Dreifuß mit einem Bunsenbrenner, so entsteht nach einigen Minuten auf dem Teil der Schale, der sich unmittelbar über dem Dreifuß befindet, Pb₃O₄. [S. a. PbO, S. 183.] J. E. MACKENZIE (*Chem. N.* 99, 146; *C.-B.* 1909, I, 1381). Ein Gemenge von 2 Mol. PbO und 1 Mol. PbO₂ entwickelt bei 450° in verschlossenen Glasröhren wenig O und wird schön rot; ist dann völlig l. in KOH und in Eisessig. Das Gemenge wird beim Liegen plötzlich von selbst gelb und völlig unl. in KOH. Nach der Behandlung mit wss. KOH zeigt es die Zus. Pb₃O₄. JACQUELAIN (*Compt. rend.* 31, (1850) 626). — 14. Aus PbO₂ und KNO₃. Man erhitzt in einem geräumigen Porzellantiegel 50 g KNO₃ langsam auf 339°, taucht in die Schmelze in einem unten geschlossenen Glasröhrchen etwas umkrüst. PbCl₂ (Schmp. 484°), trägt in Anteilen unter fleißigem Rühren PbO₂ ein, erhitzt weiter bis zum Aufhören der O-Entw. und bis zum Schm. des PbCl₂, gießt in eine Porzellan- oder besser Pt-Schale, laugt nach dem Erkalten mit h. W., wäscht bis zum Verschwinden die HNO₃-Rk. und trocknet bei 110°. Reines Pb₃O₄. KBrO₃ und KJO₂ sind nicht branchbar. MILBAUER (V, 559). — 15. Wird eine Lsg. von Kaliumplumbat in eine Lsg. von PbO in KOH gegossen, so entsteht ein gelber Nd. [s. unter E, b)], der beim Erhitzen W. abgibt und sich in Pb₃O₄ verwandelt. E. FRÉMY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 12, (1844) 499). Die KOH muß konz., PbO : PbO₂ = 3 : 2 [vgl. Darst. 12.] sein. Mit steigender Verd. der KOH wird der Nd. umso branner und nähert sich in seiner Zus. umso mehr Pb₂O₃. Das Verf. ist nicht bequem und nicht angenehm. MILBAUER (III, 566). Man trägt ein gut gepulvertes Gemisch von 13 g PbO und 10 g PbO₂ (3 : 2 Mol.) in Anteilen in eine sd. Lsg. von 150 bis 200 g KOH [100 g im Original wohl Druckfehler] in 100 ccm W. ein, kocht noch einige Min. und zerreibt das ausgeschiedene Prod. einigemale mit W. Läßt man erkalten, so bilden sich übereinander 3 Schichten, die durch Schlämmen zu trennen sind: Eine rote mit 2.4% wirksamem O, eine purpurrote mit 2.3 und fast von wirksamem O freies gelbes kristallinisches Hydroxyd. Mit 100 und 20 T. KOH in 100 W. wird eine Lsg. erhalten, aus der Pb₃O₄ krist. Mit sd. KOH entsteht aus dem Gemenge 2 PbO : 1 PbO₂ bei 300 g KOH in 100 W. eine rotbraune M. mit 2.32% wirksamem O, oder beim Erkalten der abgegossenen Lsg. eine purpurrote mit 2.36% wirksamem O; bei 150 g eine purpurrote, bei 200 g eine rostbranne, bei 350 g eine rote, bei 600 g eine hellrote; aus dem Gemenge 1 PbO : 1 PbO₂ bei 300 g KOH ein grünes kristallinisches Prod. [s. unter F., S. 213], bei 200 g eine kräftige kaffeebranne Lsg.; aus dem Gemenge 1 PbO : 2 PbO₂ bei 300 g KOH eine trübe olivengrüne Lsg. und ein grünbranner Absatz; aus dem Gemenge 5 PbO : 2 PbO₂ bei 300 g KOH eine trübe grüne Lsg. und eine geringe Menge eines roten und grünen Nd. Auch beim Verreiben von PbO₂ mit k. gesättigter KOH oder von 1 Mol. PbO₂ mit 1 Mol. PbO entsteht, ehe die M. in K₂PbO₄ übergeht, Pb₃O₄, wohl nach K₄PbO₄ + 2K₂PbO₂ + 4H₂O = Pb₃O₄ + 8KOH. MILBAUER (V, 587). — 16. Man kocht PbO₂ mit wss. Kaliumplumbit oder 1 T. PbO₂ mit 5 T. Pb(NO₃)₂ und so viel wss. KOH oder NaOH, daß sich das gefällte Pb(OH)₂ wieder löst, bis ein braunrotes Gemenge von Mennige und wenig PbO₂ entstanden ist, und digeriert dieses nach dem Waschen mit verd. Oxalsäure. [Hier kann sich Bleioxalat beimengen.] Auf diese Art wird eine dunkler rote Mennige erhalten, die aber beim Reiben mit W. heller wird und dieselbe Zus. hat. LEVOL. Die Verf. liefern nur unter bestimmten Bedingungen gute Ergebnisse. Das Gemisch von Pb₃O₄ und PbO₂ entsteht nicht. Oxalsäure ist zur Reinigung unbranchbar, weil sie auch in der Kälte Pb₃O₄ angreift. MILBAUER (V, 560). —

17. Aus Ca₃PbO₄ durch Kochen mit 20 oder 10%ig. KOH und danach mit Pb(C₂H₃O₂)₂ oder Phenol, durch 10%ige Zuckerslg. und andere Extraktionsmittel für PbO und CaO praktisch nicht darstellbar. MILBAUER (III, 560).

b²) *Darstellung im Großen.* — Hierbei handelt es sich entweder um die Erzeugung der gewöhnlichen Mennige, der Kristallmennige, oder um die der lockeren, helleren und feurigeren Orangemennige (*Pariser Rot, Goldzinnober*). — [S. a. unter b¹.]

a) *Darstellung von Kristallmennige.* — Bei den Römern durch andauerndes Erhitzen von Bleiweiß an der Luft. Ueber das englische Verf. der Darst. aus Pb bzw. PbO berichtet LUNGE. Vgl. MILBAUER (II, 1341). — 1. Man erhält entweder auf dem flachen Herde des Flammofens oder in Muffelöfen oder in Pfannenöfen mit mechanischen Rühr- und Wendewerken, unter öfterem Umrühren 24 Stdn. lang und länger fein gepulvertes Massicot (oder Bleiglätte) in einer höchstens bis zum dunklen Glühen steigenden Hitze. Die Bleiglätte ist zu dicht und oxydiert sich sehr unvollkommen; auch das Massicot wird nach 8 Feuern, je zu 24 Stdn., noch nicht vollständig in Mennige verwandelt. Das zartere, durch Erhitzen von Bleiweiß erhaltene PbO oxydiert sich [s. a. unter b¹], S. 205] schneller und vollständiger. DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* 49, (1832) 398). Die anfangs geringe Rk.-Geschwindigkeit steigert sich nach einigen Stdn. und sinkt dann langsam bis zu einem bestimmten Höchstgehalt an Pb₃O₄; 100%ig. Mennige ist auf diese Weise nicht zu erhalten. Dasselbe gilt für die Oxydation der aus Erzbleie stammenden Bleiglätte im Luftstrom. Bedeutend schneller oxydiert sich „Nitritglätte“ (aus den Abfällen der KNO₂-Fabrikation), namentlich, wenn man statt der sonst günstigsten Temp. von 450° bis 480° eine von 500° benutzt. Für die Oxydationsgeschwindigkeit ist nur die Herkunft des Materials, nicht die Teilchengröße maßgebend. MILBAUER (II, 1341). Die Ofentemp. soll 300° bis 350° nicht übersteigen. M. LIEBIG d. J. (*Z. angew. Chem.* 17, (1904) 1674). Einfluß von Beimengungen zu PbO: 0.1% KOH liefert ein lebhafter gefärbtes Prod. mit 2% O mehr (bezogen auf Pb₃O₄). Ag₂O verdreifacht die Ausbeute bei größerer Menge (3.2%) und niedriger Temp. (250° bis 300° (27% statt 9% Pb₃O₄)) und beeinflusst den Farbton nicht ungünstig. Fe und Cu beschleunigen nicht und verschlechtern bei größeren Mengen die Farbe. ZnO und Sb₂O₅ verringern die Ausbeute an Pb₃O₄. Bi₂O₃ (bis 2.4%) setzt sie unbedeutend herab und verunreinigt die Farbe durch einen Ton ins Braune. J. MILBAUER (*Chem. Ztg.* 39, (1915) 858). Bi-Gehalt stört. O. HERTING (*Chem. Ztg.* 27, (1903) 923). — 2. Steigert man zur Erhöhung der Rk.-Geschwindigkeit die Temp. über die für die Ausbeute an Pb₃O₄ günstigste von 460°, läßt sie dann auf diese sinken und erhitzt weiter bei ihr, so wird das Verf. abgekürzt. Man erhält z. B. im Luftstrom bei 460° ein Prod. mit 89.9% Pb₃O₄ in 30 Stdn., ein fast gleiches (87.6%) in 9 Stdn., wenn man 4 Stdn. auf 500° und nach Sinken der Temp. auf 460° bei dieser noch 5 Stdn. erhitzt. MILBAUER (IV, 97). — 3. Man erhitzt auf 460° unter Druck, MILBAUER (III, 1436; IV, 97), in eisernen Röhren, wodurch im Luftstrom ein Prod. mit 60% Pb₃O₄, statt in 15 Stdn. bei normalem Druck, in 1 Std. bei 12 Atm., in wenigen Minuten in reinem O erhalten wird. RHEINISCHE MASCHINENFABRIK (*D. R.-P.* 247371, 15. 6. 1911). — 4. Man erhitzt PbO oder (basische) Bleisalze mit Alkalinitrat oder -Carbonat oder einem Gemenge (z. B. 1.894 T. reines trocknes PbSO₄, 0.143 NaNO₃ und 0.665 Na₂CO₃) auf dunkle Rotglut in Ggw. eines Ueberschusses von NaNO₃, zieht die zinnoberfarbene M. mit W. aus, dekantiert und trocknet. CH. L. P. BURTON (*Engl. P.* 1350, 6. 5. 1862; *Pract. Mech. J.* 1863, 266; *Dingl.* 167, (1863) 361). [Die Angabe von MILBAUER, daß das *Engl. P.* von J. H. JOHNSON herrühre, ist ein Irrtum. Dieser war der englische Vertreter oder Anwalt des Anmelders. PETERS.] So läßt sich, wenn kein Ausziehen mit Pb(C₂H₃O₂)₂ folgt, reines Pb₃O₄ nicht darstellen. Die Rk. ist umkehrbar und schreitet sehr langsam fort unter Erhöhung der Geschwindigkeit bis 540°. Das Alkalicarbonat erhöht in geringer Menge den Schmp., in großer so, daß kein Pb₃O₄ mehr entsteht; begünstigt die Ausbeute nicht. MILBAUER (V, 477).

β) *Darstellung von Orangemennige.* — Man erhitzt PbCO₃ oder Bleiweiß [nach dem Trommelverf. erhaltenes, LIEBIG] unter Luftzutritt in eisernen Oefen mit Rührwerk. Benutzt man PbSO₄, so wird NaNO₃ oder Na₂CO₃ zugesetzt und das gebildete NaNO₂ oder Na₂SO₄ ausgelaugt. KALKOW bei F. ULLMANN (*Encyklop. techn. Chem., Berlin u. Wien 1915, II, 702*).

γ) *Reinigung.* — Um die käufliche Mennige von beigemengtem PbO zu befreien, wird sie wiederholt mit Pb(C₂H₃O₂)₂-Lsg. digeriert, DUMAS, zweimal 1 Std. mit 20% ig. Lsg. und der Rückstand ebenso einmal, MILBATER (III, 478); mit k. sehr verd. Essigsäure, BERZELIUS, DALTON; mit verd. HNO₃, MULDERER. Nach PHILLIPS werden auf 100 T. Mennige höchstens 144 T. starke Essigsäure, mit viel W. verd., verwendet, da mehr Säure braunes PbO₂ bildet. Dies tritt jedoch nach DUMAS bei der Reinigung auch durch die verdünnteste Essigsäure jedesmal ein, noch ehe das freie PbO völlig entzogen ist. Ist zu bestätigen. Verd. HNO₃ ist unbrauchbar, weil PbO₃ entsteht. Die von LÖWE (*Dingl. 271, (1859) 472*) empfohlenes Pb(NO₂)₂-Lsg. arbeitet nicht schneller als Pb(C₂H₃O₂)₂, führt in den Nd. schwer zu entfernendes basisches Nitrat ein und löst keine andern Verunreinigungen. MILBAUER (V, 478). Man kocht mit sehr verd. KOH, LEVOL; besser zweimal (25 und 5 Min.) mit 100% ig. Lsg. Die Reinigung erfolgt schneller als durch Pb(C₂H₃O₂)₂, entfernt auch PbSO₄ und PbCO₃, nicht aber CaCO₃ und andere Verunreinigungen der technischen Mennige. Langsamer wirkt 10% ige NaC₂H₃O₂-Lsg. 10% ige (NH₄)₂C₂O₄-Lsg. zers. beim Kochen. Dasselbe gilt von Phenol und Oxalsäure. MILBAUER (V, 559).

c) *Eigenschaften.* — Scharlachrotes kristallinisch-körniges Pulver. [Ältere Angabe.] Kristallinisch oder amorph; im erstern Fall von der Form des Ausgangsstoffs. BROWN u. NEES (876). Nach (12) rote oder braune bis braunrote Pulver; aus der h. gesättigten Lsg. von Pb₃O₄ in 300% ig. KOH auch rotbraune mkr. Säulen. MILBAUER (V, 567). Nach (7) amorph, mit leicht fleischfarbenem Ton; D. 8.46 bis 8.93. BROWN u. NEES (876). Nach (8) kleine orangegelbe Prismen, die ziemlich lebhaft auf das polarisierte Licht wirken und nach der Längsachse auslöschen. MICHEL. — D. 8.62, KARSTEN; 8.94, MUSCHENBROEK; 9.032, HERPATH; 8.32 bis 9.16, je nach den physikalischen Eigenschaften und der chem. Zus. des Ausgangsstoffs, der Bildungstemp. und Erhitzungsdauer. Die scheinbare D. hängt hauptsächlich von dem Feinheitsgrade der fertigen Mennige ab und sinkt beim Waschen bis zu einem bestimmten Punkt. Die niedrigste D., 8.32, zeigt ein aus amorphem, im alkal. Bade erhaltenem Bleischwamm dargestelltes Pb₃O₄. BROWN u. NEES (876, 871). — Dielektrizitätskonstante 17.8 (λ = 75 cm). W. SCHMIDT (*Ann. Phys. [4] 11, (1903) 114*). — Erleichtert die Herst. einer feinen und dauerhaften Emulsion von W. und Chloroform beim Schütteln. F. B. HOFMANN (*Z. Biol. 63, 386; C.-B. 1914, I, 1394*). — Bei jedesmaligem Erhitzen zunächst schön rot, dann violett und schwarz, beim Erkalten wieder scharlachrot. [Ältere Angabe.] Bis 530° beständig. T. CARNELLY u. J. WALKER (*J. Chem. Soc. 53, 59; J. B. 1888, 458*). Bleibt unter 100 Atm. O-Druck bei 280° bis 410° unverändert. F. FISCHER u. H. PLOETZE (*Z. anorg. Chem. 75, (1912) 26*). Zerfällt in stärkerer Glut in geschm. PbO und in O [2.4%, DUMAS]. [Ältere Angabe.] Die Abspaltung von O beginnt bei 400°. Bei 480° enantiotrope Umwandlung. Schmp. 830°. H. LE CHATELIER (*Bull. soc. chim. [3] 17, (1897) 791*). In Ggw. von O beginnt die Zers. bei 470° und endet (3 Stdn.) in einem Gleichgewichte; in der Leere bei 530° vollständig zers., bei 550° nach 2 Stdn. Pb₃O₄ kann nicht bestehen in O bei 600°, in der Luft bei 565°, in CO₂ bei 550°. MILBAUER (III, 138). Bei 525 bis 530° bildet sich PbO aus jeder Art Mennige schnell und vollständig. BROWN u. NEES (876). Dissoziation [vgl. a. unter b¹], S. 204] nach H. LE CHATELIER:

| t° | 445 | 500 | 555 | 636 |
|------------------|-----|-----|-----|-----|
| O-Druck in mm Hg | 5 | 60 | 183 | 763 |

[so auch bei J. C. J. CUNNINGHAM (*Z. anorg. Chem.* 89, (1914) 49)]; von 97 bis 99% ig. Mennige nach W. REINDERS u. L. HAMBURGER (*Z. anorg. Chem.* 89, (1914) 77):

| | | | | | | | | |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|----------|-------|-------|
| t° | 444.8 | 455.7 | 484.4 | 508.0 | 511.2 | 531.4 | 537.6 | 551.0 |
| Druck in mm | 8.4 | 13.2 | 30.4 | 70 | 76 | 138.3 | 155 | 242 |
| t° | 558.3 | 574.2 | 588.1 | 594.5 | 600.7 | 607 | | |
| Druck in mm | 270 | 442 | 589 | 688 | 859 | 1045 (?) | | |

Die Dissoziationsdrucke beziehen sich auf die Rk. $Pb_3O_4 \rightleftharpoons 3PbO$ (gelb) + $\frac{1}{2}O_2$ und lassen sich genau ber. nach $\log p = -\frac{35926}{4.571 T} + 11.8976$ oder $\log p = -\frac{32406}{4.571 T} + 1.751 \log T$

+ 0.000216 T + 2.8. REINDERS u. HAMBURGER (81). — Viele oxydierbare Körper liefern bei verschiedenen Temp. PbO. H im Entstehungszustande (Zn und HCl, besonders in Ggw. von Pt) reduziert schnell und quantitativ, H. MENNICKE (*Z. öffentl. Chem.* 6, (1900) 227); sonst bei 230°, C. R. A. WRIGHT u. A. P. LUFF (*J. Chem. Soc.* 33, 1; *J. B.* 1878, 234); bei 310° bis 315° zu Metall, W. MÜLLER (*Pogg.* 136, (1869) 51); bei 250° ohne Zwischen-B. von PbO zu kastanienbraunem Pb₂O, das sofort langsam weiter in Pb übergeht. P. SABATIER u. L. ESPIL (*Compt. rend.* 159, (1914) 137). Elektrol. entw. H reduziert bei gewöhnlicher Temp. zu Metall. PETERS. — Hygroskopizität: C. P. VAN HOEK (*Farbenztg.* 19, (1914) 2017). — Ozonisiert O wenig, vielleicht nur durch B. von PbO₂. O. BRUNCK (*Z. anorg. Chem.* 10, 222; *J. B.* 1895, 472). — KOH (k. gesättigte Lsg.) bildet beim Verreiben K₄PbO₄ und K₂PbO₂. MILBAUER (V, 587). KOH löst beim Kochen zunächst leicht PbO, bei längerem auch PbO₂. O. SEIDEL (*J. prakt. Chem.* [2] 20, (1879) 205). — H₂O₂ reduziert bei Ggw. von HNO₃. P. BECK (*Z. anal. Chem.* 47, (1908) 465). — L. in wasserfreiem Hydrazin (0.01 g in 1 ccm). Die elektrisch schlecht leitende Lsg. setzt an der Kathode einen schwarzen Nd., l. in HCl, ab. T. W. B. WELSH u. H. J. BRODERSON (*J. Am. Chem. Soc.* 37, (1915) 820). Essigsäure Hydrazinacetat-Lsg. führt quantitativ in Pb(C₂H₃O₂)₂ unter N-Entw. über. C. FINZI u. E. RAPUZZI (*Z. anal. Chem.* 52, (1913) 36). Phenylhydrazin reagiert bei gewöhnlicher Temp. nicht, bildet beim Erwärmen Pb₂O. E. PUXEDDU (*Gazz. chim. ital.* 46, (1916) I, 76). Si₂N₃H reduziert beim Erhitzen unter Knistern und glänzender Feuererscheinung teils zu Pb, teils zu Bleioxyd. E. LAY (*Ueber Silicium-Stickstoff-Wasserstoff-Verb., Dissert., München* [Techn. Hochsch.] 1910, 57). NO₂ verwandelt bei gewöhnlicher Temp. in Pb(NO₃)₂, HNO₃ [selbst verd., MILBAUER (III, 478)] in Pb(NO₃)₂ und PbO₂. A. VOGEL (*Kastn. Arch.* 23, (1832) 84). KNO₃ reduziert beim Schm. und Erhitzen auf 485° zu PbO. MILBAUER (V, 477). — Wss. SO₂ führt bei gewöhnlicher Temp. in PbSO₄ über, h. konz. H₂SO₄ in PbSO₄ und O, verd. H₂SO₄ in PbSO₄ und PO₂. VOGEL. — Wl. in HFl. F. FISCHER u. K. THIELE (*Z. anorg. Chem.* 67, (1910) 302). [S. a. unter H₂PbF₆.] — Erhitzen in trockenem Cl wandelt leicht und vollständig in PbCl₂ um. WEBER (*Pogg.* 112, 619; *J. B.* 1861, 148). Fl. Cl wirkt nur bei Ggw. von HCl. A. CLASSEN u. B. ZAHORSKI (*Z. anorg. Chem.* 4, (1893) 102, Fußnote). Wss. Cl oder Br liefert PbCl₂ oder PbBr₂ und PbO₂. Löwig. — Durch wenig HCl entstehen PbCl₂, PbO₂ und H₂O; durch mehr PbCl₂, Cl und H₂O. VOGEL. Konz. HCl bildet nicht PbCl₄, sondern PbCl₃, das mit gelber Farbe gel. bleibt; mit MnCl₂ gesättigte HCl dunkelgrün-schwarz mit gelblichem Stich färbendes MnCl₄. L. L. DE KONINCK (*Bull. Assoc. Belge* 16, 94; *C.-B.* 1902, II, 14). — SOCl₂ im Ueberschuß liefert bei 150° leicht PbCl₂, SO₂Cl₂ und SO₂, außerdem bei 3 Mol.: 1 Mol. Pb₃O₄

noch PbSO_4 . H. B. NORTH u. A. M. HAGEMAN (*J. Am. Chem. Soc.* 35, (1913) 543). — C reduziert bei 330° , CO bei 200° . WRIGHT u. LUFF. — TiCl_3 wird beim Kochen oxydiert. L. MOSER (*Chem. Ztg.* 39, 245; *C.-B.* 1915, I, 1184). — SnCl_2 liefert unter einer Temperaturerhöhung von 13° ein weißes Gemenge von PbCl_2 und SnO_2 . VOGEL. — FeSO_4 wird quantitativ oxydiert. C. RUSSO u. G. SENSI (*Gazz. chim. ital.* 44, (1914) I, 9). — HgNO_3 und Oxalsäure zers. nicht. LEVOL. — Verd. Essigsäure verwandelt langsam in PbO_2 . MILBAUER (V, 478). [S. a. unter d.)] Zur vollständigen Zers. genügen auf 1 g Mennige 10 ccm Essigsäure von $10^\circ + 20$ ccm W. und 30 Min. langes Erhitzen auf dem Wasserbade, H. FORESTIER (*Z. angew. Chem.* 1898, 176); ist etwa die doppelte Menge Essigsäure und $4\frac{1}{2}$ stündiges Erwärmen nötig. C. MARCHESI (*Gazz. chim. ital.* 37, (1907) II, 289). L. in überschüss. Eisessig. BERZELIUS. Dabei geht $\frac{1}{3}$ des Pb in $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4$, der Rest in $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ über. A. COLSON (*Compt. rend.* 136, (1903) 891). Die bei 40° dargestellte Lsg. läßt sich mit A. und Ae.-A. ohne Zers. mischen; W. fällt PbO_2 . JACQUELAIN. Die Lsg. [vgl. a. unter $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4$] scheidet schon bei gewöhnlicher Temp. allmählich, beim Erhitzen schnell PbO_2 ab, ist aber bei etwa -18° beständig. Durch Zusatz der eben nötigen Menge verd. H_2SO_4 entsteht eine nur Pb^{IV} enthaltende bei -18° beständige Lsg. SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* 74, 325; *C.-B.* 1858, 778). Aus der Lsg. fällen Alkalihydroxyde wasserhaltiges Pb_2O_3 , JACQUELAIN; ein gelbrotes Gemisch von PbO und PbO_2 , das Guajak tinktur und KJ-Kleister bläut (letzteres tut Mennige nicht) und sich in Essigsäure wieder zu der ursprünglichen Fl. löst. Die Lsg. entfärbt augenblicklich Indigo tinktur, bläut Guajak tinktur, oxydiert Pb, Cu, Hg und, obwohl etwas langsamer, fein verteiltes Ag, ferner SO_2 , As_2O_3 und PbS (zn PbSO_4), scheidet aus KJ Jod ab, ja scheint es zu HJO_3 zu oxydieren. SCHÖNBEIN. [S. a. Plumbiphosphat, -Acetat und -Arsenat.] — $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ löst aus reiner (34,8% ig.) Mennige sehr wenig PbO_2 , offenbar als Natriumplumbat. A. CHWALA u. H. COLLE (*Z. anal. Chem.* 50, (1911) 227). Unl. in $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. (Unterschied von PbO). D. WOODMAN (*J. Am. Chem. Soc.* 19, (1897) 339). — Unl. (entgegen PbO) in sd. $\text{K}_2\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6$ -Lsg. L. KAHLENBERG u. H. W. HILLYER (*Am. Chem. J.* 16, (1894) 101). L. in Kaliumtartratlg. (n.) ohne O-Entw. Die Drehung der Lsg. wird stärker geändert als durch PbO , ist aber nach dem Fällen des Pb die alte. F. C. KRAUSKOPF (*J. Am. Chem. Soc.* 33, (1911) 943). Ammoniumtartrat, Oxalsäure und Phenol in 10° ig. Lsgg. zers. bei fortgesetztem Kochen. MILBAUER (V, 559). Milchsäure reduziert bei Ggw. von HNO_3 , A. PARTHEIL (*Arch. Pharm.* 245, (1907) 519); auch Formaldehyd [wirkt sehr stürmisch, E. PIESZCZEK (*Pharm. Ztg.* 53, (1908) 87)], während (für Zwecke der Analyse) A., Milchsäure, Oxalsäure [auch PARTHEIL; A. REINSCH (*Ber. Chem. Unters.-Amt Altona* 1906; *C.-B.* 1907, I, 993)] und Zucker [dagegen REINSCH] weniger geeignet sind. J. F. SACHER (*Chem. Ztg.* 32, (1908) 62). — Unl. in Aceton. W. EIDMANN (*Dissertation, Gießen* 1899; *J.-B.* 1889, 69; *C.-B.* 1899, II, 1014).

d) Zusammensetzung:

| | | | BERZELIUS. | DUMAS. | VAUQUELIN. |
|-------------------------|-----|--------|------------|--------|------------|
| 3 Pb | 621 | 90.66 | 90 | 90.63 | 91 |
| 4 O | 64 | 9.34 | 10 | 9.37 | 9 |
| Pb_2O_4 | 685 | 100.00 | 100 | 100.00 | 100 |

Gef. in natürlicher Mennige aus Leadville, Col., (D. 4.59 [?]), 91.39% Pb_2O_4 , 5.08 PbS , 0.28 CaO , 0.41 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (in HCl unl.), 0.80 Fe_2O_3 , 0.52 V_2O_5 , 2.00 SiO_2 . J. D. HAWKINS (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 39, (1890) 42). — Gef. nach (12^a) unter b¹) 2.27% wirksamen O, nach (12^b) 2.32 (ber. 2.33). MILBAUER. — Bei der Behandlung käuflicher Mennige mit k. verd. HNO_3 erhielt LONCHAMP (*Ann. Chim. Phys.* 34, (1827) 105) 16.66% PbO_2 , bei 80° 16.2%; aus in schönen Blättchen krist. [s. Pb_4O_6] HOUTON-LABILLARDIÈRE (*Ann. Chim. Phys.* 35, (1827) 96) 25%; PHILIPPS (*Phil. Mag. J.* 3, (1828) 125) beim Erwärmen mit verd. HNO_3 24.8%, beim Kochen mit mäßig starker Essigsäure 25.8%, während die durch verd. k. Essigsäure gereinigte Mennige mit HNO_3 34% PbO_2 gab. [Vgl. J. LÖWENTHAL (*Z. anal. Chem.* 3, (1864) 176)]. DUMAS erhielt aus Mennige, die ans Bleiweiß durch 3 Feuer dargestellt und dann noch in O mäßig erhitzt war, beim Glühen 2.40% O (ber. 2.34). VLAANDEREN fand in 5 Sorten

käuflicher Mennige 24.8 bis 26.4, im Mittel 25.25% PbO₂. Dagegen erhielt JACQUELAIN aus der nach (13) unter b¹) synthetisch dargestellten Mennige durch Glühen 2.34% O, aus 3 Sorten guter käuflicher Mennige, bei deren Analyse der CO₂-Gehalt berücksichtigt wurde, 2.6%, aus geringeren Sorten 1.33 bis 1.87%. Für Zündholzfabriken bestimmte Mennige enthielt 28 bis 30% PbO₂. LIEBIG. Die Mennige des Handels ist bei weitem nicht 100% ig, W. REINDERS u. L. HAMBURGER (*Z. anorg. Chem.* 89, (1914) 77); enthält höchstens 35.5% PbO₂, C. MARCHESE (*Gazz. chim. ital.* 37, (1907), II, 289). Sie ist ein Gemisch von Pb₃O₄ und PbO, das durch PbSO₄, Pb, SiO₂ usw. verunreinigt ist. E. SZTERKHEERS (*Ann. chim. anal.* 7, (1902) 214). Zulässig ist bis 0.1% Pb. Bei 94% Pb₃O₄ (neben PbO) ist die Mennige gut. W. F. EDWARDS (*Chem. Met. Engng.* 20, (1919) 35). 20 Proben enthielten 8 bis 59% freies PbO. WOODMAN. Mennige des Handels ist ein Gemenge von PbO (5.36 bis 41.36%), Pb₃O₄ (51.85 bis 83.14%) und Pb₂O₃ (6.41 bis 20.37%). A. P. WEST (*Philippine J. Sci.* [A] 8, (1913) 429; *C.-B.* 1914, II, 508; *Chem. Abstr.* 8, (1914) 3125). Sie besteht zum geringsten Teil aus Pb₃O₄, sonst aus PbO (von dem große Mengen zu beanstanden sind) und aus Pb₂O₃ (das die physikalischen Eigenschaften nicht beeinflusst), neben einer geringen Menge Verunreinigungen (PbSO₄, Fe₂O₃, SiO₂). E. E. DUNLAP (*J. Am. Chem. Soc.* 30, (1908) 611). Sie enthält außer freiem PbO noch Fe₂O₃, CuO und Ag₂O; kann mit Fe₂O₃, rotem Bolus und Ziegelmehl verfälscht sein. EDWARDS. Verschiedene Proben waren stark mit Schwerspat verfälscht, REINSCH; gef. 25 bis 65% BaSO₄. LIEBIG. Eine Probe enthielt 50% Pb₃O₄ und 50% rohes BaSO₄ und war mit Anilinrot gefärbt. D. B. DOTT (*Pharm. J.* [4] 27, (1908) 802). Eine als Malerfarbe verkaufte Mennige bestand aus 25% Pb₃O₄, 66.7 Ocker und 8.3 BaSO₄. Der Schwerspat wird auch häufig durch Orange II aufgefärbt. FREISE (*Ann. chim. anal.* 11, (1906) 176). — *Bleiorange* enthält mehr PbO₂ als Mennige, KLEIN; bis zu 33%. LIEBIG.

D. Pb₃O₇·3H₂O. Bzw. 3PbO₂·2PbO₂·3H₂O. — 1. Aus entstehendem PbO₂ und H₂O₂ in alkal. Lsg. Man versetzt Pb(NO₃)₂-Lsg. mit überschüssigem H₂O₂ und nach Filtrieren von PbSO₄ mit KOH. BRAUNER (*Ber. Böhm. Ges.* 1885, 259; *Z. anorg. Chem.* 7, (1894) 2). Man fügt zu 500 ccm 2% ig. Pb(NO₃)₂-Lsg. 100 ccm 3% ig. H₂O₂ und unter Turbinieren sowie nötigenfalls Abkühlen 500 ccm 2% ig. KOH, zerreibt den Nd., dekantiert, zerreibt nochmals, filtriert und wäscht mit k. Wasser. J. MILBAUER (*Chem. Ztg.* 38, (1914) 566). — 2. Entsteht vielleicht, wenn man gleiche Raumteile PbO und KOH unter 100 Atm. O-Druck auf 375° erhitzt und die dunkelrote Schmelze durch W. zers. in Gestalt in der Fl. aufgeschwemmter orangefarbiger Flocken. F. FISCHER u. H. PLOETZE (*Z. anorg. Chem.* 75, (1912) 27). — Orangefarben. BRAUNER. Besteht bei 440° bis 610° nicht. W. REINDERS u. L. HAMBURGER (*Z. anorg. Chem.* 89, (1914) 95). Sehr reaktionsfähig. Wss. KOH verändert in der Kälte nicht, löst in der Wärme. Enthält die Lsg. nicht zu viel KOH, so scheidet sie beim Erkalten Pb₃O₄ [s. a. dieses, S. 205] ab. HF liefert eine nach Fl. riechende Lsg., leichter als Pb₂O₃ und Pb₃O₄. Zur Darst. von Pb(C₂H₃O₂)₄ geeignet. BRAUNER. — S. a. S. 204, 214.

E. Pb₂O₃. *Bleisesquioxid*. — Als *Bleimetaplumbat*, Pb(PbO₃), zu betrachten. A. HUTCHINSON u. W. POLLARD (*J. Chem. Soc.* 69, (1896) 226). — a) *Wasserfrei*. — Konstitution O:Pb—O—Pb:O. MARINO (II, 645 bzw. 178). — 1. Aus PbO₂ bei 350°, H. DEBRAY (*Compt. rend.* 86, (1878) 513); bei 280° bis 290°. T. CARNELLY u. J. WALKER (*J. Chem. Soc.* 53, (1888) 59). [S. 219.] Bei 350° entsteht eine feste Lsg., die beim Erhitzen auf etwas höhere oder niedrigere Temp. weniger oder mehr O enthält. [Vgl. unter A., S. 203.] REINDERS u. HAMBURGER (95). Die durch Erhitzen von PbO im el. Druckofen unter 100 Atm. O-Druck bei 410° bis 480° erhaltenen Prodd. weisen 3.3 bis 3.9% wirksamen O (ber. 3.46) auf. Pb₂O₃ bildet sich nicht, wenn man PbO auf etwa 600° erhitzt und dann im O-Strom auf 350° und tiefer erkalten läßt; auch nicht aus Pb₃O₄ bei 350° unter 100 Atm. O-Druck. F. FISCHER u. H. PLOETZE (*Z. anorg. Chem.* 75, (1912) 16, 19). — 2. NaClO fällt aus Bleisalzen ein rotgelbes Gemenge von Pb₂O₃ und PbCl₂, das sich beim Erwärmen oder längeren Stehen durch B. von PbO₂ bräunt. Frei von PbCl₂: Man übersättigt Pb(NO₃)₂ mit KOH bis zur Wiederauflösung des Nd. und fällt durch [nicht überschüssiges, HAUSMANN (*Ann.* 91, 235; *J. B.* 1854, 361)] NaClO. WINKELBLECH

(Ann. 21, (1837) 21; *J. prakt. Chem.* 10, (1837) 234). Oder man löst den durch etwas überschüssiges KOH aus Bleizucker erhaltenen Nd. nach dem Abgießen der Fl. in wss. KOH, versetzt die klare Lsg. mit NaClO, wäscht und trocknet den gelben Nd. und entfernt das hygroskopisch fest gebundene W. durch langes Trocknen über konz. H₂SO₄ in der Wärme. WINKELBLECH. So entsteht ein Gemenge von PbO und PbO₂. DEBRAY. Diese Auffassung ist wenig gerechtfertigt. [Gründe im Original.] MARINO (II, 643 bzw. 176). Wird selbst in einem trockenen Luftstrom bei 140 bis 150° nicht wasserfrei. HAUSMANN. — 3. Aus Pb(C₂H₃O₂)₂ und Calciumplumbat. M. HÖHNEL (*Arch. Pharm.* 234, (1896) 399). — 4. Aus Pb(ONa)₂ und KMnO₄ (3:1 Mol.) neben MnO₂, von dem es sich scheiden läßt. Man tropft in die h. alkal. KMnO₄-Lsg. die Pb(ONa)₂-Lsg. [Die angesagte nähere Mitteilung ist unterblieben.] H. BOLLENBACH (*Z. anal. Chem.* 46, (1907) 584). — 5. Man gießt die Lsg. des Pb₃O₄ in Essigsäure in stark verd. NH₃, wäscht den wie Fe(OH)₃ gefärbten Nd. mit h. W. und sehr wenig Essigsäure und trocknet bei 100°. JACQUELAIN. — 6. Man löst 30 g Pb₂Se₂O₇ in der kleinst möglichen Menge 15% ig. NaOH unter Vermeidung jeder Erwärmung, filtriert nötigenfalls, fällt mit einer zur völligen Neutralisierung ungenügenden Menge 3% ig. HNO₃, wäscht und preßt auf Filtrierpapier leicht ab. L. MARINO (*Gazz. chim. ital.* 39, (1909), I, 640; *Z. anorg. Chem.* 62, 174 [II]). [Schon kurz angegeben *Atti dei Linc.* [5] 17, (1908), I, 863; *Z. anorg. Chem.* 59, (1908) 456 [II].] — Rotgelbes, zartes, nicht kristallinisches Pulver. WINKELBLECH. Aendert bei 100° die Farbe nicht, wird bei 150° ohne Zers. dunkel. JACQUELAIN. Zieht CO₂ aus der Luft an, ohne die Farbe zu ändern. HAUSMANN. — Beständig bis 360°; bei 360° bis 415° entsteht Pb₃O₄. CARNELLY u. WALKER. Zerfällt beim Glühen in 3.47% O und 96.53 PbO. Oxalsäure und Ameisensäure reduzieren unter Erwärmung zu PbO. HNO₃, H₂SO₄, H₂SiF₆ und Essigsäure zers., meist schon kalt, in Bleisalz und PbO₂. L. in k. HCl zu einer gelben Fl., aus der es Alkali-hydroxyde wieder fallen. Die Fl. zerfällt jedoch in einigen Minuten in PbCl₂ und Cl. WINKELBLECH. Na₂SO₃ färbt anfangs zitronengelb, dann weiß unter B. von PbSO₄ und PbSO₃. W. SCHULZE (*Jenaische Z.* 1, 428; *J. B.* 1864, 270). — S. a. S. 204, 211.

| WINKELBLECH. | | | |
|--------------------------------|-----|--------|--------|
| 2Pb | 414 | 89.65 | 89.64 |
| 30 | 18 | 10.35 | 10.36 |
| Pb ₂ O ₃ | 462 | 100.00 | 100.00 |

b) Wasserhaltig. Pb₂O₃·3H₂O. *Plumbohexaoxyplumbat*. Pb[Pb(OH)₆]. — So auch von L. MARINO (*Z. anorg. Chem.* 62, (1909) 173) aufgefaßt. — Durch Mischen alkal. Lsgg. von Kaliumplumbat und -plumbit (Lösen von PbO in schm. KOH). Trocknen über H₂SO₄. FRÉMY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 12, (1844) 488); O. SEIDEL (*J. prakt. Chem.* 20, (1879) 203). Man fügt zu einer frisch dargestellten und zur Vermeidung der Hydrolyse durch KOH alkal. gemachten K₂Pb(OH)₆-Lsg. eine Lsg. von PbO in KOH und läßt im geschlossenen Gefäße stehen. Waschen; Trocknen über H₂SO₄. Konz. Lsgg. werden mit der Zeit, verd. sofort gefällt. I. BELLUCCI u. N. PARRAVANO (*Atti dei Linc.* [5] 14, (1905) I, 382; *Gazz. chim. ital.* 35, (1905) II, 500; *Z. anorg. Chem.* 50, (1906) 112). — Gelbbrauner Nd., von FRÉMY als wasserhaltiges Pb₃O₄ angesehen, aus sehr verd. Lsgg. sofort, roter körniger aus konzentrierteren nach mehreren Stdn., letzterer auch bei bedeutendem Ueberschuß von Kaliumplumbit. SEIDEL. Orangegelb und amorph. BELLUCCI u. PARRAVANO. — Verändert sich nicht merklich an der Luft. Verliert bei 160 bis 190° unter Braunfärbung 1 Mol. H₂O (gef. 3.5%) (ber. 3.49), SEIDEL, bei 170° 1 Mol. (gef. 3.62%), bei höhern Temp. sämtliches H₂O, aber zusammen mit etwas Sauerstoff. Geht bei Rot-

glut völlig in PbO über. BELLUCCI u. PARRAVANO. Bei Rotglut entweicht kein Sauerstoff. SEIDEL. Sd. wss. KOH löst zunächst PbO , bei längerem Kochen auch PbO_2 . L. in HCl vollständig unter Entw. von Cl , namentlich beim Erwärmen. HNO_3 und Essigsäure scheiden PbO_2 ab. Oxalsäure wird lebhaft zu CO_2 oxydiert, indem PbO zurückbleibt. SEIDEL.

| SEIDEL. | | | | Berechnet | | BELLUCCI u. PARRAVANO.
Gefunden | |
|-------------------|--------|-------|-------|------------------|-------|------------------------------------|-------|
| 2Pb | 80.23 | 80.00 | 80.14 | Pb gesamt | 80.22 | 80.59 | |
| 2O | 6.20 | 6.18 | | Pb ^{II} | 40.11 | | 40.38 |
| O | 3.10 | 3.13 | 3.08 | Pb ^{IV} | 40.11 | | 39.82 |
| 3H ₂ O | 10.47 | 10.33 | | O | 3.18 | | 3.18 |
| | | | | H ₂ O | 10.48 | | 10.03 |
| $Pb_2O_3, 3H_2O$ | 100.00 | 99.64 | | | | | |

Die Zahlen in der zweiten senkrechten Reihe bei Ueberschuß an Kaliumplumbit. Nach dem Erhitzen auf 160° bis 190° gef. 83.00% Pb, 3.19 wirksamen O (ber. für Pb_2O_3 , H_2O 83.13, 3.21). SEIDEL.

F. Grüne Verbindung von unbekannter Zusammensetzung. — Trägt man ein fein gepulvertes Gemenge gleicher Mol. PbO und PbO_2 in die sd. Lsg. von 300 g KOH in 100 W. ein, gießt nach dem Absetzen des Ungel. ab und läßt erkalten, so erstarrt die Fl. kristallinisch unter Abscheidung einer grünen M., die sehr unbeständig ist und mit W. braun wird. Vielleicht ist sie durch Anziehen mit A. rein zu erhalten. Dieselbe Verb. fällt, wenn man die Lsg. von 30 g KOH in 10 W. mit PbO_2 kocht, solange sich etwas löst, und die vom Unl. abgegossene Fl. mit 2 g PbO weiter kocht. J. MILBAUER (*Chem. Ztg.* 38, (1914) 587, 588). [S. a. Verhalten von KOH zu PbO_2 .]

G. Pb_3O_8 . [?] Blei(2)-pyroplumbat. $Pb_2(Pb_3O_8)$. — Ist das zufällige Glied einer Reihe fester Lsgg. W. REINDERS u. L. HAMBURGER (*Z. anorg. Chem.* 89, (1914) 95). — 1. Erhitzen von $PbCO_3$ im el. Druckofen [Beschreibung a. a. O., 1] auf 400° bis 450° bei etwa 100 Atm. O-Druck. In 2 bis 6 Stdn. Weniger geeignet ist fertiges PbO (a. a. O., 17). [S. a. S. 205, 214.] $Pb(OH)_2$ scheint verwendbar zu sein. Zunächst bildet sich wahrscheinlich PbO_2 [S. 219]. Bei Ggw. von Katalysatoren (a. a. O., 27) (Borax, Kaliumborat, K_2CO_3 , KOH , $NaOH$) geht die Oxydation nicht höher. F. FISCHER u. H. PLOETZE (*Z. anorg. Chem.* 75, (1912) 21). — 2. Ebenso aus PbO_2 . Weniger geeignet. Pb_3O_4 bleibt ungeändert. FISCHER u. PLOETZE (24). — Schwarzbraun. Bildet über 500° allmählich Pb_3O_4 . — Gef. nach (1) bei 410° , 440° und 480° je 4.2% wirksamen O, nach (2) bei 440° 4.3, 480° 4.1 (ber. 4.13). FISCHER u. PLOETZE.

IV. PbO_2 . Blei(4)-oxyd, Bleiperoxyd. Bleidioxyd, Plumbioxyd, braunes Bleioxyd, Bleisäureanhydrid. — A. Wasserfrei. — Konstitution s. unter b¹⁾. — Von KURELLA u. SCHEELE entdeckt. — Natürlich als Schwerbleierz oder Plattnerit. Wohl aus Bleiglanz entstanden. J. D. u. E. N. HAWKINS (*Am. J. sci.* (Sill.) [3] 38, (1889) 165).

a) Bildung und Darstellung. — Teilweise als wasserhaltige Verb. [S. a. unter B.] — 1. Aus Pb, namentlich schwammigem, durch elektrol. Oxydation. [Vgl. a. S. 125 u. unter C.] Bei der Elektrolyse von angesäuertem W. zwischen Pb-Elektroden mit dem Strom mehrerer Bunsenelemente setzt sich an der Anode sofort braunes PbO_2 ab. WÖHLER (*Ann.* 146, 263, 375; *J. B.* 1868, 193). Man oxydiert elektrol. Schwammblei, das aus PbO oder $PbSO_4$ durch Kurzschluß mit Fe in verd. H_2SO_4 erhalten worden ist. H. N. WARREN (*Chem. N.* 74, (1896) 144). Man elektrolysiert mit wenig H_2SO_4 versetzte 1.5%ige Lsg. einer Mischung von 99.5% Na_2SO_4 und 0.5% $NaClO_3$ zwischen einer Anode aus Weichblei und einer Kathode aus Hartblei mit 2.8 Volt und 0.2 Amp./qdm unter Zuführen von W. und Luft. C. LUCKOW (*D. R.-P.* 91 707, 4. 12. 1894); W. BORCHERS (*Z. Elektrochem.* 3, (1896/97) 484). Ausbente an PbO_2 bei Verwendung der verschiedensten Elektrolyte: F. PETERS (*C.-B. Accumul.* 2, (1901) 293, 305, 321; 3, (1902) 83, 112, 140, 202, 246; 4,

(1903) 273, 285; 5, (1904) 1, 13, 26, 38); A. ROKOTNITZ (*C.-B. Accumul.* 4, (1903) 213, 227, 237, 251, 251; *Studien über die elektrolyt. B. von Bleisuperoxyd aus metall. Blei*, Dissert., Berlin 1903). [Näheres s. unter IV, C, b), 1.] — 2. Aus PbO und O (im el. Druckofen) nicht zu erhalten. Auch bei niedrigerer Temp. (375°) in Ggw. von Katalysatoren (Alkalihydroxyd oder -borat, K₂CO₃) entstehen unter 100 Atm. O-Druck Prodd. mit höchstens 4.2% wirksamem O (ber. für Pb₃O₄ 4.13). Der gleiche Raumteil KOH liefert eine dunkelrote Schmelze, die mit W. O entwickelt und in der Lsg. orangefarbige Flocken (Pb₃O₇·3H₂O?) abscheidet. Diese entwickeln mit HCl Chlor und liefern nach Behandlung mit Oxalsäurelsg. (um entstehendes PbO₂ unschädlich zu machen) mit Titansäurelsg. PbO₂. F. FISCHER u. H. PLOETZE (*Z. anorg. Chem.* 75, (1912) 27). Aus PbO, Pb₃O₄, PbSO₄ oder PbCO₃, die als Anode dienen oder in einem Elektrolyten aufgeschwemmt sind, durch elektrolytische Oxydation: Auf erstem Wege in den Bleiakкумуляtoren oder Sammlern. Im Anodengerüst PbO oder Pb₃O₄. Elektrolyt 1.5 bzw. 2%ige Lsg. von Na₂SO₄ oder MgSO₄, die schwach mit H₂SO₄ angesäuert ist. Oder im Anodengerüst Bleiweiß, Weißbleierz oder Bleistaub, Elektrolyt schwach alkal. 2%ige Na₂CO₃-Lsg. Oder im Anodengerüst PbSO₄ allein oder im Gemenge mit PbO oder Pb₃O₄, Elektrolyt 1.5%ige Na₂SO₄-Lsg., die während der Elektrolyse nur schwach sauer werden darf. C. LUCKOW (*D. R.-P.* 105143, 4. 9. 1895; *C.-B.* 1900, I, 77). Man breitet PbO auf einer wagerechten Metallanode aus und hängt in verd. H₂SO₄ oder Alkalisulfatlsg. eine Kathode darüber. H. BLUMENBERG d. J. (*D. R.-P.* 109823, 14. 9. 1898; *C.-B.* 1900, II, 151). Man elektrolysiert die Lsg. eines Leichtmetallhaloids (z. B. NaCl) oder des Gemisches mehrerer, in der PbO oder Pb₃O₄ schwebend erhalten wird, zwischen einer Anode aus Pt, C o. ä. und einer Metallkathode, die mit Pergamentpapier oder dichtem Zeug umgeben ist, mit 3 Volt. Umwandlung in äußerst fein verteiltes pulvriges PbO₂ quantitativ innerhalb der aus der Stromstärke zu ber. Zeit. Es bildet sich NaClO, das wohl auf Na₂PbO₂ wirkt. CHEM. FABRIK GRIESHEIM-ELEKTRON (*D. R.-P.* 124512, 22. 3. 1900; *C.-B.* 1901, II, 1101). Zur Verhütung der Abscheidung von Pb an der Kathode wird mit Diaphragma gearbeitet. Der sauer werdenden Anodenfl. wird zeitweise Kathodenfl. zugesetzt. CHEM. FABRIK GRIESHEIM-ELEKTRON (*D. R.-P.* 133379, 19. 6. 1901; *C.-B.* 1902, II, 411). — 3. Aus PbO durch wss. Cl, das auch auf Pb₃O₄ so wirkt, VAUQUELIN, oder wss. Br, oder wss. HClO. BALARD. So stets mit PbCl₂ verunreinigt. A. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] 24, (1881) 241). Aus PbCl₂ durch Cl-W. nur dann, wenn in diesem durch Belichtung HClO entstanden ist. MILLON (*Compt. rend.* 28, 42; *J. B.* 1849, 251). Durch Einw. von Cl auf die sd. alkal. Lsg. von Pb(OH)₂. So schwer rein. A. SEYEWETZ u. P. TRAWITZ (*Bull. soc. chim.* [3] 29, (1903) 456). [S. a. Darst. 15.] — 4. Man kocht PbO, Mennige oder Bleiweiß mit klarer Chlorkalklsg. PUSCHER (*Dingl.* 140, 54; *J. B.* 1856, 395). — 5. Schmelzen von PbO mit KClO₃. GÖBEL (*Schw.* 67, (1833) 77); LIEBIG u. WÖHLER (*Pogg.* 24, (1832) 172). — 6. Man schm. PbO mit KOH [s. a. Darst. 12.]. So neben roten Tafeln von PbO. L. MICHEL (*Bull. soc. franç. minér.* 13, (1890) 86). Man trägt PbO in geschm. NaOH bei möglichst hoher Temp. unter stetem Rühren ein, setzt NaNO₃ zu, kocht mit W. aus, wäscht und trocknet. Das PbO₂ ist nahezu chemisch rein, namentlich frei von Hypochlorit. W. MINOR (*Der Techniker* 16, 80; *Chem. Ztg.* 18, (1894) II, 189). Schm. man Bleiglas mit KOH im Pt-Tiegel, so entstehen PbO₂, K₂PbO₂, Bleisilikat und am Boden des Tiegels Platinblei. CHEVREUL (*Ann. Chim.* 80, (1811) 315; *Gilb.* 51, (1815) 115). — 7. Man schm. 4 T. PbO (aus Bleiweiß) im Pt- oder Ag-Tiegel mit 1 T. KClO₃ und 8 T. KNO₃, bis die M. gleichförmig schwarz ist, wäscht gut mit W. und behandelt mit verd. HNO₃. Pb₃O₄ liefert kein PbO₂. LEVOL (*Ann. Chim. Phys.* 75, (1840) 103). — 8. PbO wird mit KMnO₄ in Ggw. von überschüssigem KOH behandelt. REYNOSO (*Compt. rend.* 32, (1851) 646). — 9. PbO im Gemenge mit K₂S₂O₈ (1:1 Mol.) wird mit W. geschüttelt. Die Oxydation ist in den ersten 6 Stdn. am besten und schnellsten (Prod. mit 31.7% PbO₂), liefert aber arme Prodd. (nach 72 Stdn. 38.5% PbO₂). Die

Prodd. bleiben arm in der Wärme, werden reicher bei Ggw. von Säure und namentlich bei der von Na₂CO₃ in der Wärme (z. B. 72,6%ig nach 30 Min. langem Erwärmen von 22,3 g PbO, 15 Na₂CO₃, 35 K₂S₂O₈, 500 W.). G. PANOPOLUS (*Chem. Ztg.* 40, (1916) 340). — 10. Aus in W. aufgeschwemmtem Pb(OH)₂ durch Na₂O₂ oder durch (NH₄)₂S₂O₈, schneller in der Wärme. SEYEWETZ u. TRAWITZ. — 11. Pb(OH)₂ wird mit konz. K₄Fe(CN)₆-Lsg. und KOH gekocht. OVERBECK (*Arch. Pharm.* [2] 85, 6; *J. B.* 1856, 395). — 12. Pb₃O₄ wird mit KOH geschm. [wodurch PbO ausgezogen wird]. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* 51, (1832) 104). Beim Glühen mit KOH entwickelt Pb₃O₄ keinen Sauerstoff. BERTHOLLET (*Statique chim.* 2, 377). — 13. Man kocht Pb₃O₄ mit überschlüssiger verd. HNO₃ und wäscht [ältere Angabe]; zunächst mit HNO₃, dann mit Essigsäure, dekantiert, wäscht mit h. W. und trocknet bei 110°. J. MILBAUER (*Chem. Ztg.* 38, (1914) 587). Auch durch Alkalihydroxyde. — 14. Aus PbS, das in ein Anodengerüst eingetragen ist, durch Elektrolyse von 1,5%ig. Na₂SO₄-Lsg. Die frei werdende H₂SO₄ wird durch BaCO₃ neutralisiert. LUCKOW. Man benutzt als Elektrolyt W., dem so viel Säuren, Alkalihydroxyde oder Salze zugesetzt sind, daß der Widerstand für den Stromdurchgang nicht zu groß ist, daß sich aber H₂S und PbSO₄ nicht bilden können. Das PbS ist in Trögen enthalten. F. R. STEIGELMANN (*D. R.-P.* 162107, 16. 1. 1903; *C.-B.* 1905, II, 863). — 15. Durch Einw. von Cl auf PbS (selbst fein gepulverten Bleiglanz), PbO oder PbCO₃ in h. Fl., die nicht zu wenig Alkalihydroxyd enthalten. RIVOT, BEUDANT u. DAGUIN (*Ann. Min.* [5] 4, 221; *J. B.* 1853, 260). Man fällt eine Lsg. von 4 T. krist. Bleizucker mit 3 T. [oder besser etwas mehr] gel. Na₂CO₃ und leitet in den dünnen Brei Cl, bis sämtliches PbCO₃ in [2½ T.] PbO₂ verwandelt ist. Es entsteht kein PbCl₂, sondern NaCl. WÖHLER (*Ann.* 90, 383; *J. B.* 1854, 362). Vgl. MUCK (*Pharm. Viertelj.* 4, 546; *J. B.* 1855, 397); GRÜTHER (*Ann.* 96, 382; *J. B.* 1855, 397). — 16. Aus neutralen und sauren Bleisalzlgg. durch Elektrolyse an der Anode. Aus alkal. Lsgg. fällt PbO₂·H₂O. [Vgl. S. 131 u. 225.] [S. a. unter V.] An der Anode setzt sich PbO₂ in Schuppen ab. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* [3] 8, (1843) 405); BEETZ (*Pogg.* 61, (1844) 209). Die Abscheidung erfolgt noch bei 12000 facher Verd. des Bleisalzes. FISCHER (*Kastn. Arch.* 16, (1829) 219). C-Anoden werden in saurer Pb(NO₃)₂-Lsg. nicht angegriffen und erhalten einen mit ihnen sehr fest verbundenen glatten PbO₂-Ueberzug, wenn man vor dem Einbringen in das Bad ihre Poren (z. B. durch Paraffin, Fette, feste Fettsäuren, Ceresin) verstopft. KONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEM. IND. (*D. R.-P.* 195117, 3. 3. 1906; *C.-B.* 1908, I, 1105). Soll außerdem Pb an der Kathode dauernd gefällt werden, so muß der Pb(NO₃)₂-Elektrolyt durch PbO, Pb(OH)₂, PbCO₃ oder basisches Carbonat ständig neutralisiert werden. Als Anoden dienen starke Fe-Drahtnetze, als Kathoden mit Bleirohr überzogene Fe-Stäbe. P. FERCHLAND (*D. R.-P.* 140317, 9. 9. 1902; *C.-B.* 1903, I, 857). — 17. Durch Einw. von O₃ auf basisches Bleiacetat oder durch Schütteln von ozonisiertem Terpentinöl mit Bleiessig. SCHÖNBEIN (*Verh. naturf. Ges. Basel* 2, 20; *J. B.* 1858, 57). [Vgl. a. unter b.] Die Rk. mit O₃ tritt bei basischen Bleisalzen schnell, bei normalen langsamer ein. Das Acetat und das Formiat geben unter gewissen Umständen durch wenig O₃ gelbbraune Lsgg., die sich in Flaschen mit eingeschlossenem Stopfen lange halten, und aus denen HCl, H₂SO₄ und NH₃ fleischrote bis orangegelbe Ndd. fallen. MAILFERT (*Compt. rend.* 94, 860, 1186; *J. B.* 1882, 224). — 18. Durch Einw. von H₂O₂ auf Alkaliplumbit-Lsgg., namentlich wenn auf 1 Mol. PbO mindestens 1 Mol. H₂O₂ vorhanden, die Temp. niedrig und NaOH nicht im Ueberschuß ist. [S. a. S. 142; Näheres unter Pb u. Na.] V. ZOTIER (*Bull. soc. chim.* [4] 13, (1913) 61 [I]). Ausbeute beträchtlich, V. ZOTIER (*Bull. soc. chim.* [4] 21, (1917) 241 [III]); 40% der ber. an reinem PbO₂ bei folgender Arbeitsweise: Man läßt auf die Lsg. von 6,6 g Pb(NO₃)₂ in 100 ccm 20%ig. NaOH-Lsg. eine 0,80 g reines H₂O₂ enthaltende Menge von verd. H₂O₂ wirken, filtriert, wäscht einmal mit W., dann mit 5%ig. HNO₃ und schließlich mit sd. W. bis zur Pb-Freiheit.

ZOTIER (IV). — 19. Versetzen von H₂O₂ mit einigen Tropfen Bleiessig. SCHÖNBEIN. Zunächst entsteht kolloides PbO₂ [s. a. unter B, h)], das dann weiter auf H₂O₂ reagiert. Auch nach beendigter Rk. ist noch PbO₂ gel. (Unterschied von Darst. 18). Die Ausbeute [gering, ZOTIER (III)] an gefälltem PbO₂ nimmt zu mit der Menge des H₂O₂ bis zu einer bestimmten Größe (dann gleich); mit der Basizität des Bleiacetats; mit sinkender Temp. (unter Abnahme der Katalyse des H₂O₂), namentlich zwischen 70° und 50° (über 70° unverändert); mit der Verd. bis zu einem Höchstwert (dann gleich). Enthält die Bleisalzlg. Alkalinität oder -acetat, so fällt PbO neben PbO₂. Ähnlich wie die basischen Bleiacetate verhalten sich die basischen Nitrate und Formiate in nicht zu verd. Lsgg. Verd. Lsgg. liefern nur kolloides PbO₂. V. ZOTIER (*Bull. soc. chim.* [4] 15, (1914) 402 [II]). Bleisalzlgg. geben mit alkal. H₂O₂ [JANNASCH, *Leitfaden der Gewichtsanalyse*] Ndd. mit wechselndem Gehalt an PbO₂, der besonders bei überreichlichem H₂O₂ stark sinkt. Der Nd. (Bleiplumbat von komplizierter Zus.) aus essigsaurer Lsg. enthält ständig 10% PbO. SCHAUMANN (*Beiträge zur Jodometrie der Superoxyde, Freiburg 1903*); E. RUPP (*Z. anal. Chem.* 42, (1903) 732). Normale Bleisalze liefern mit H₂O₂ kein PbO₂. Dieses entsteht zunächst, wirkt dann aber mit weiterem H₂O₂ auf neue Mengen Bleisalz (z. B. Pb(C₂H₃O₂)₂) unter O-Entw., ZOTIER (III). Zur Unterscheidung von basischem und normalem Bleisalz geeignet. V. ZOTIER (*Bull. soc. chim.* [4] 21, (1917) 244 [IV]). — 20. Aus Na₂O₂ und Bleisalzlgg. SEYEWETZ u. TRAWITZ. — 21. Aus K₂S₂O₈ und Alkaliumplumbitlg. [aus zunächst entstehendem Pb(SO₄)₂], besonders hochprozentig in der Kälte bei großem Ueberschuß an Alkalihydroxyd und K₂S₂O₈, z. B. 93%ig aus 22 g PbO, 40 NaOH, 30 K₂S₂O₈, 750 W. PANOPOLUS (341). — 22. Die l. Bleisalze werden durch Persulfat bedeutend weniger als PbO angegriffen und liefern viel PbSO₄, die unl. in der Kälte unbedeutend, in der Wärme mehr als die l. In w. saurer Lsg. entsteht wenig PbO₂. Am besten ist die Ausbeute in k. alkal. Lsg., namentlich bei starkem Gehalt an Alkalihydroxyd; die Rk.-Prodd. sind (außer bei Verwendung von PbSO₄) frei von PbSO₄. PANOPOLUS (339). Aus Pb(C₂H₃O₂)₂ z. B. Ausbeute 6.3%, bei Ggw. von Na₂CO₃ 50%. PANOPOLUS (340). — 23. Man schwemmt PbSO₄ und MgO in h. W. auf, sättigt mit Cl [über Einw. von Cl und Br auf Bleisalzlgg. s. a. S. 142/3] unter Druck, filtriert, wäscht mit k. W. und reinigt durch sd. 10% NaOH-Lsg. sowie h. HNO₃. Das Prod. enthält mindestens 97% PbO₂. Basisches PbSO₄ erfordert weniger MgO. PbO läßt sich so nicht oxydieren. L. FRIDERICH, E. MALLET u. Ph. A. GUYE (*Monit. scient.* [4] 20, II, 514; C.-B. 1906, II, 465). — 24. Br gibt in schwach essigsaurer Bleisalzlg. einen Nd. mit konstant 90.3 bis 91% PbO₂ (PbO,9PbO₂). RUPP. — 25. Man leitet Cl in gesättigte NaCl-Lsg., in die etwas PbCl₂ eingetragen ist, und fällt die Plumbatlg. mit Alkalihydroxyden oder -carbonaten. SOBRERO u. SELMI (*Ann. Chim. Phys.* [3] 21, (1847) 161). Für PbCl₂ (fest) + Cl₂ (gasf.) + 2H₂O = PbO₂ (fest) + 4HCl ist die Gleichgewichtskonstante $K = \frac{[H^+]^4 [Cl^-]^4}{p_{Cl_2}}$ unter der Voraussetzung der vollständigen Ionisierung von HCl und H₂PbCl₅ = 2.4×10^{-6} ; der Energiebedarf 43 500 Joules. E. W. WESCOTT (*J. Am. Chem. Soc.* 42, (1920) 1335). Aus 2PbO, Pb(C₂H₃O₂)₂ durch Cl-Wasser. KUBEL (*Arch. Pharm.* 230, (1892) 180). — 26. Verd. Bleiessiglg. setzt beim Mischen mit wss. HClO sehr fein verteiltes PbO₂ ab. PELOUZE. [S. a. unter Darst. 15.] — 27. Man fügt zu sd. Bleizuckerlg. so lange NaClO wie ein Nd. entsteht, dekantiert und zieht durch sd. verd. HNO₃ das mit niedergefallene PbCl₂ aus. Das so erhaltene PbO₂ ist etwas heller als das gewöhnliche, hat aber dieselbe Zus. und enthält kein H₂O. WINKELBLECH. — 28. Man versetzt sd. konz. (nicht zuvor angesäuerte) Bleizuckerlg. mit einer nicht hinreichenden Menge klarer Chlorkalklg., erhitzt noch einige Zeit, trennt die Fl. vom Nd. und erhitzt diesen wiederholt mit frischer Chlorkalklg., bis er dunkelbraun geworden ist. Dieses PbO₂ läßt sich leicht waschen und frei von Cl erhalten. Oder ganz fein.

zerriebener Bleizucker wird mit einem Ueberschuß von klarer Chlorkalklsg. unter Umrühren gekocht, bis die Fl. nur nach Essigsäure riecht und eine abfiltrierte Probe nicht mehr von H₂S getrübt wird. Rein. BÖTTGER (*J. prakt. Chem.* 76, 235; *J. B.* 1859, 202). Konz. PbCl₂-Lsg. von 50° bis 60° wird so lange mit Chlorkalklsg. versetzt, bis eine filtrierte Probe auf weiteren Zusatz von Chlorkalk keine braune Färbung mehr erzeugt. Man filtriert und wäscht unter Luftabschluß gut aus. A. FEHRMANN (*Ber.* 25, 1882; *J. B.* 1882, 337). In der Kälte bildet sich PbO₂ nur äußerst langsam. In der Wärme aber wirkt die entstandene HCl auf PbO₂ ein, und es entwickelt sich Cl. Dies wird vermieden durch Zusatz der entsprechenden Menge Ca(OH)₂. Man löst PbCl₂ in h. CaCl₂-Lsg., gießt in eine Mischung von Chlorkalklsg. mit Ca(OH)₂ und kocht am Schlusse. Man kann auch in ein Gemisch von 2 Mol. PbCl₂ mit 2 Mol. Ca(OH)₂ und W. Chlor einleiten. F. M. LYTE (*Engl. P.* 1721, 12. 4. 1882; *Chem. Ind.* 6, 160; *C.-B.* 1883, 572). — 29. Hypobromit verhält sich wie H₂O₂ und Ozon. [s. vorher.] ZOTIER (IV). — 30. Aus J und PbJ₂ in Ggw. von KOH. A. CHWALA u. H. COLLE (*Z. anal. Chem.* 50, (1911) 226). — 31. H₂PbF₆ und ihre Bleisalze in wss. Lsg. werden an der Luft zu PbO₂ zers. F. FISCHER u. K. THIELE (*Z. anorg. Chem.* 67, (1910) 302). — 32. Man löst Pb₃O₄ bei 40° in überschüssigem Eisessig und zers. [das Pb(C₂H₃O₂)₄] durch Wasser. JACQUELAIN; FISCHER u. THIELE. — 33. Ca₂PbO₄ wird mit HNO₃ versetzt oder mit W. unter Druck erhitzt und mit (NH₄)NO₃ (oder einem anderen NH₄-Salz, dessen Säure Ca(OH)₂ löst) nachbehandelt. G. KASSNER (*Arch. Pharm.* 228, (1890) 113). — 34. Aus Na₂PbO₃ durch verd. Säuren oder sd. W. quantitativ. M. HOEHNEL (*Arch. Pharm.* 232, (1894) 224).

Reinigung. — Aus käuflichem läßt sich durch langes Ausziehen mit HNO₃, Waschen und Trocknen ein 99- bis 100%ig. erhalten (nicht völlig wasserfrei), wenn beim Trocknen 100° nicht überschritten werden. W. REINDERS u. L. HAMBURGER (*Z. anorg. Chem.* 89, (1914) 82).

b) *Eigenschaften.* b¹) *Konstitution.* — Ist O:Pb:O, weil in essigsaurer Lsg. Pb(C₂H₃O₂)₂ unter Einleiten von Cl Blei(4)-acetat neben PbCl₂ bildet. A. COLSON (*Compt. rend.* 137, (1903) 660). Von den für Pb^{IV} in Betracht

kommenden Formeln $\text{Pb} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ und $\text{Pb} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ ist die erste wahrscheinlich, weil

leicht 1 At. O frei wird und das bei der Reduktion mit SO₂ entstehende

Bleisulfid unsymmetrisch $\left(\text{Pb} \begin{array}{c} \text{SO}_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right)$ konstituiert ist, denn es bildet beim

Kochen mit Dimethylsulfat in Ggw. von etwas A. Bleimethylsulfonat, gleichgültig ob es durch Einw. von SO₂ auf PbO₂ oder durch doppelte

Umsetzung entstanden ist. Gewöhnlich Doppelmoleküle, also: $\text{O} \begin{array}{c} \text{Pb} : \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Pb} : \text{O} \end{array} \text{O}$.

Einfache treten nur bei verd. Lsgg. energischer Reduktionsmittel [s. unter b³) Einw. von SeO₂] auf. L. MARINO (*Z. anorg. Chem.* 56, (1907) 233; 62, (1909) 173; *Gazz. chim. ital.* 38, (1908) I, 249; 39, (1909) 640).

b²) *Physikalische Eigenschaften.* — Natürlicher Plattnerit ist tetragonal; a:c = 1:0.6764. Kleine Prismen von a{100}, am Ende v{301}, c{001}, e{101} und x{332}. (101):(001) = 34° 4' 1/2'; (101):(011) = 46° 41'; (301):(001) = 63° 46'; (332):(001) = 55° 8'. Ohne deutliche Spaltbarkeit; unebener Bruch. Optisch negativ. YEATES u. AYRES (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 43, (1892) 411). Vgl P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipz. 1906, I, 98) u. HINTZE (*Handb.*, Leipz. 1915, II, 1717). Das durch elektrol. oder

chem. Oxydation erhaltene ist kristallinisch, das durch Hydrolyse von Blei(4)-salzen entstehende amorphe viel mehr l. in H₂SO₄ und reaktionsfähiger. Es geht allmählich, namentlich im Licht, in das kristallinische über. F. DOLEZALEK u. K. FINCKH (*Z. anorg. Chem.* 51, (1907) 320). Nach (12) braune sechseckige Tafeln mit gelbem Reflex, BECQUEREL; nach (6) dunkelbraune stark glänzende optisch einachsige und negativ doppelbrechende stark in die Länge gezogene Prismen. L. MICHEL (*Bull. soc. franç. minér.* 13, (1890) 56). Nach (16) feine Kristallschuppen. BECQUEREL. Photographische Wiedergabe des elektrolytisch gefällten: BR. WÄSER u. R. KÜHNEL (*Elektrochem. Z.* 18, (1911/12) 151). Nach (28) körnig-kristallinisch. BÖTTGER. Natürliches eisenschwarz, metallisch glänzend, von braunem Pulver; D. 9.392 bis 9.448. BREITHAUP (*J. prakt. Chem.* 10, (1837) 508). Gewöhnlich schwarz-rotbraunes Pulver. [Ältere Angabe.] Größter Durchmesser des Mol. von auf Pt elektrol. abgeschiedenem 0.74 μ , J. KOENIGSBERGER u. W. J. MÜLLER (*Physikal. Z.* 6, (1905) 849; *C.-B.* 1906, I, 171 [I]); 0.84 μ . Gew. einer Schicht von Mol.-Dicke 3.2×10^{-4} mg/qcm, während 7.8×10^{-4} das Reflexionsvermögen eines Pt-Spiegels beeinflussen. J. KOENIGSBERGER u. W. J. MÜLLER (*Physikal. Z.* 12, 606; *C.-B.* 1911, II, 656). — D. 8.903, HERPATH; 8,933, KASTNER; 9.190, P. BOULLAY; 9.3 für in eben sichtbarer Schicht auf Pt elektrol. abgeschiedenes PbO₂. K. SCHREBER (*Wied. Ann.* 36, 662; *J. B.* 1889, 278); KOENIGSBERGER u. MÜLLER (I). Elektrol. aus Pb(NO₃)₂-Lsg. erhaltenes grauschwarzes kristallinisches, das dem Plattnerit ähnelt, hat D. 9.360, Härte 5 bis 6. W. PALMAER (*Medd. Nobelinst.* 5, (1919) Nr. 31, 1). — Läßt sich zu glatten Körpern pressen, während die Oxyde im allgemeinen pulverige geben. T. VON HAGEN (*Z. Elektrochem.* 25, (1919) 375). — Wird bei 4 μ Schichtdicke durch seine Eigenfarben sichtbar. Eine auf Pt-Ir-Blech eben wahrnehmbare Schicht von 0.84 μ Dicke ist zusammenhängend. $n_D = 2.2$. SCHREBER; KOENIGSBERGER u. MÜLLER (I). — Bildungswärme: PbO (fest + 0 (Gas)) = PbO₂ fest, im Mittel + 12140 cal. gegen 17°, TSCHELTZOW (*Compt. rend.* 100, 1458; *J. B.* 1885, 201); 10100 cal. bei etwa 14°. F. STREINTZ (*Wied. Ann.* 53, (1894) 698). Die B. des festen aus Pb (fest) + O₂ (gasf.) entwickelt 219000 Joules. E. W. WESCOTT (*J. Am. Chem. Soc.* 42, (1920) 1335). Mittlere spez. Wärmen (c) und Mol.-Wärmen (Mc) eines bei 160° im Luftbad getrockneten PbO₂, I von Kahlbaum bei den mittleren abs. Temp. T nach A. S. RUSSELL (*Physikal. Z.* 13, (1912) 62):

| | | | |
|----|--------|--------|--------|
| T | 139 | 235 | 297 |
| c | 0.0398 | 0.0570 | 0.0648 |
| Mc | { gef. | 9.52 | 13.65 |
| | { ber. | 9.57 | 13.11 |
| | | | 15.50 |
| | | | 14.41. |

— Ultraviolettes Licht bewirkt die Aussendung elektrischer Ladungen, die (Unterschied von PbO) mit der Dauer der Bestrahlung nicht merklich abnehmen. B. A. DIMA (*Compt. rend.* 157, (1913) 591). — Leitet den el. Strom metallisch. F. STREINTZ u. G. NEUMANN (*Wied. Ann.* 41, (1890) 97); J. SHIELDS (*Chem. N.* 65, (1892) 87). Elektrischer Widerstand 0.00023(?) (Cu 0.0000017), K. BÄDEKER (*Ann. Phys.* [4] 22, (1907) 749); eines Drahtes von 1 m Länge und 1 qmm Querschnitt 2.3 [1 + 0.00065 t] $\times 10^{-4}$ Ohm. F. STREINTZ (*Ann. Phys.* [4] 9, (1902) 861). Die von P. FERCHLAND (*Z. Elektrochem.* 9, 670; *C.-B.* 1903, II, 785) gef. 13 bis 16 mal höhern Werte sind falsch. F. STREINTZ (*Z. Elektrochem.* 10, 414; *C.-B.* 1904, II, 284). Spez. Widerstand, gemessen an Accumulatorenstäben, 0.14 bis 0.45 Ohm auf 1 qcm. J. F. WEYDE (*Ann. Phys. Beibl.* 16, 677; *J. B.* 1892, 429). Spez. Widerstand des kristallinischen bei 18° 0.000845 Ohm, spez. Leitfähigkeit 1180 Ohm⁻¹. PALMAER. Wird durch PbO₂-Pulver Strom mit gleich bleibender Spannung geschickt, so steigt die Stärke zunächst, weil das PbO₂ sich erwärmt und dadurch besser leitend wird; nimmt dann aber wieder ab, weil sich zwischen den Pulverteilchen Funken bilden, die das PbO₂ in schlecht leitendes PbO umwandeln.

Später bleibt die Stromstärke unverändert. Bei höheren Spannungen wächst sie schneller. Durch Einw. elektrischer Schwingungen steigt der Widerstand, vermutlich auch durch Funkenbildung und Reduktion des PbO₂. TH. SUNDORPH (*Wied. Ann.* 69, 319; *J. B.* 1890, 191). S. a. S. 115. — Die auf Pt-Ir-Blech elektrol. abgeschiedene zusammenhängende Schicht wird bei 0.84 $\mu\mu$ elektromotorisch wirksam, erreicht erst bei 4.2 $\mu\mu$ den normalen Wert der E.M.K. KOENIGSBERGER u. MÜLLER (1). Absolute Einzelpotentiale von PbO₂ (aus mit H₂SO₄ angesäuerter Pb(NO₃)₂-Lsg. auf verplatinirtes Pt elektrol. niedergeschlagen) gegen n/8. LiCl-Lsgg. in verschiedenen Mitteln bei 20° nach L. KAHLBERG u. A. S. MC DANIEL (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 9, (1906) 369) [Mittel aus je 4, bei Amylamin 2 Verss.]:

| Lösungsmittel | | W. | n/8. H ₂ SO ₄ in W. | | |
|-----------------------|----------|--------------------------|---|-------------|-----------|
| Volt | | — 1.194 | — 1.746 | | |
| Lösungsmittel
Volt | Aceton | {
4:1 Vol.
— 1.094 | mit W.
1:1 Vol. | 1:4 Vol. | |
| | — 1.337 | | — 1.100 | — 1.093 | |
| Lösungsmittel
Volt | Amylamin | {
2:1 Vol.
— 0.698 | mit W.
1:3 Vol. | 1:7 Vol. | 1:25 Vol. |
| | — 0.612 | | — 0.759 | — 0.764 | — 0.757 |
| Lösungsmittel
Volt | Pyridin | {
4:1 Vol.
— 0.895 | mit W.
1:1 Vol. | 1:4 Vol. *) | |
| | — 0.840 | | — 0.944 | — 1.029 | |

*) [Im Original 1:1, wohl Druckfehler. P.]

b³) *Chemisches Verhalten.* α) *Licht und Wärme.* — Licht zers. in Pb₃O₄ und O. — So wirkt auch gelindes Erhitzen; stärkeres liefert O und geschm. gelbes PbO, [ältere Angabe] [s. a. PbO, S. 183]; mittlere Wärme aber Pb₃O₄. J. E. MACKENZIE (*Chem. N.* 99, 146; *C.-B.* 1909, I, 1381). Beständig bis unterhalb 450°, P. SABATIER u. J. B. SENDRENS (*Compt. rend.* 114, 1467; *J. B.* 1892, 588); bis etwa 280°. Dann bildet sich Pb₂O₃. T. CARNELLY u. J. WALKER (*J. Chem. Soc.* 53, 59; *J. B.* 1888, 458). Spaltet bei 290° bis 320° unbedeutend O ab, stärker bei 350°; deutliche Rotfärbung bei 450°. M. DENNSTEDT u. F. HASSLER (*Z. anal. Chem.* 42, 417; *C.-B.* 1903, II, 634). Beginn der Dissoziation bei 290°, Ende bei 640°. W. HEMPEL u. C. SCHUBERT (*Z. Elektrochem.* 18, (1912) 729). S. a. J. MILBAUER (*Chem. Ztg.* 34, (1910) 140). 100%ig. dissoziiert schon wenig über 100° merklich, entwickelt bei 141° deutlich O, aber unter 200° sehr langsam. Die Trägheit der O-Entw. bleibt bei höherer Temp. und in der Leere. Die Dissoziation über 200° ist sehr stark. Schwarzes hartes, durch Elektrolyse von Pb(NO₃)₂-Lsg. erhaltenes entwickelt O erst bei 250° in der Leere. REINDERS u. HAMBURGER (82, 90). Unter lebhafter Entw. von O, die bald langsamer wird, entsteht bei 350° Pb₂O₃, bei 440° Pb₃O₄. H. DEBRAY (*Compt. rend.* 86, 513; *C.-B.* 1878, 261). Unter 100 Atm. O-Druck bleiben von 6.70% wirksamem O bei 410° 4.6 (ber. für Pb₂O₃ 4.13), bei 480° 4.1, bei 530° 3.3 (ber. für Pb₂O₃ 3.46). F. FISCHER u. H. PLOETZE (*Z. anorg. Chem.* 75, (1912) 25). Der bei 400° entwickelte O₂ enthält O₃. BRUNCK (*Z. anorg. Chem.* 10, (1895) 244). — Gibt an viele Stoffe O ab, z. T. unter Feuererscheinung.

β) *Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Verbindungen.* — *Wasserstoff:* H reduziert bei 155°, W. MÜLLER (*Pogg.* 136, (1869) 51); bei 194° zu PbO, das bei 211° in graugrünes Pb₂O [s. a. S. 181] und bei 235° in Pb übergeht, F. GLASER (*Z. anorg. Chem.* 36, (1903) 1); bei 300° (im Diphenylamin-dampf) stark, FRENZEL bei K. FRENZEL, S. FRITZ u. V. MEYER (*Ber.* 30, (1897) 2517); bei 150° bis 190° zu PbO, bei 190° bis 240° zu graubraunem Pb₂O, bei 250° sehr langsam, bei 300° schnell zu Metall. P. SABATIER u. L. ESPIL (*Compt. rend.* 159, (1914) 137). Dunkle el. Entladung reduziert

(bei 10 mm Hg) in H bei geeigneter Vers.-Anordnung gemäß dem Faraday'schen Gesetz. CO wirkt im wesentlichen ebenso. A. DE HEMPTINNE (*Bull. Acad. Belg.* 1919, 249; *C.-B.* 1920, I, 487). — Ozon und Wasserstoffperoxyd: O₃ und stärker ozonisiertes Terpentinöl sowie H₂O₂ reduzieren zu PbO, letzteres die essigsäure Lsg. [s. bei Pb₃O₄, S. 210] zu Pb(C₂H₃O₂)₂. SCHÖNBEIN (*Verh. naturf. Ges. Basel* 2, 20, 113; *J. B.* 1858, 57, 59). H₂O₂ reduziert bei Ggw. von KOH fertigt gebildetes PbO₂ nicht, entstehendes zu Pb₅O₇ [S. 211]. BRAUNER (*Ber. Böhm. Ges.* 1885, 295; *Z. anorg. Chem.* 7, (1894) 2). [S. a. unter a) Darst. 19.] In Ggw. von HNO₃ wird bei einigem Kochen PbO₂ durch H₂O₂ glatt und vollständig zu PbO reduziert unter B. von O und H₂O. SCHLOSSBERG (*Z. anal. Chem.* 41, (1902) 741); E. PIESZCZEK (*Pharm. Ztg.* 52, (1907) 922). Das PbO₂ wird nur reduziert bei Ggw. von Säure. Aus reinem H₂O₂ wird das wirksame O nur durch Kontaktwrkg. entwickelt. SCHÖNE (*Ann.* 196, (1879) 72); T. GIGLI (*Boll. Chim. Farm.* 12, 675; *Chem. Ztg.* 17, (1893) II, 186). — Oxyde und Hydroxyde: W.-Dampf wird in der Wärme unter 230° aufgenommen (z. B. bei 200° in 1½ Stdn. 1,7% des elektrolytisch auf Pt-Drahtnetz niedergeschlagenen PbO₂) und selbst in trockner Luft unter 300° nur träge und unvollkommen wieder abgegeben. H. J. S. SAND (*Trans. Faraday Soc.* 5, (1910) 209). Swl. in Wasser. KOH bildet beim Verreiben oder Erhitzen K₄PbO₄, in einem gewissen Stadium auch Pb₃O₄. Verreibt man 40 g reines PbO₂ in einer Kugelmühle mit 100 ccm k.-gesättigter KOH, so wird die schwarze Farbe nach 15 Stdn. langsam braun, nach 23 purpurrot, nach 36 hellbraun, nach 42 hell gelbbraun, nach 73 schwach gelblich, nach 103 rein weiß. Die M. enthält dann Kristalle von K₄PbO₄. Ähnliche Ergebnisse liefert nicht völlig reines PbO₂. Doch ist die Färbung zwischen 23 und 42 Stdn. rein rot. Dieselbe Erscheinung wird beim Zusammenreiben von 1 Mol. PbO₂ mit 1 Mol. PbO beobachtet. Löst man die durch Anreiben erhaltene M. in W., so erhält man einen braunen Rückstand von wesentlich PbO₂ (gef. 6,16% wirks. O, ber. 6,69), eine kolloide Lsg., die beim Kochen eine grünliche M. mit 2,38% wirks. O abscheidet, und ein metallbraunes Filtrat, aus dem sich eine kaffeebraune M. [s. unter B, h)] aussalzen läßt. MILBAUER (III, 587). Ueber Einw. von PbO auf die Lsg. von PbO₂ in KOH s. unter III, F. [S. 213]. Kocht man die w. Lsg. von 2 g PbO in 15%ig. KOH mit 1 g PbO₂, so scheidet sich aus der trüben Fl. eine rötlichbraune M. ab. MILBAUER (III, 588). 20 ccm NaOH zers. 0,1 g PbO₂ in 15 bis 20 Tagen, bei 100° in weniger als 1 Stde. ZOTIER (IV, 246). Frisch dargestelltes löst sich leicht in wss. NaOH, lange gelagertes nicht. Läßt man 24 Stdn. in der Kälte mit starker NaOH stehen, so ist das PbO₂ viel weniger reaktionsfähig als ein 2 Tage trocken aufbewahrtes Präparat. H. ZOCHER (*Z. anorg. Chem.* 112, (1920) 61, 62). — Stickstoffverbindungen: NH₃-Gas entwickelt beim Erhitzen stürmisch N und bildet PbO neben (NH₄)NO₂ und (NH₄)NO₃. O. MICHEL u. E. GRANDMOUGIN (*Ber.* 26, 2565; *J. B.* 1893, 329). — Phenylhydrazin reduziert unter 17° zu schwammigem Pb₂O, bei etwa 60° zu Pb₃O₄; bei höherer Temp. entsteht Pb in nachweisbarer Menge. E. PUXEDDU (*Gazz. chim. ital.* 46, (1916) I, 75). — Si₂N₃H reduziert beim Erhitzen unter Knistern und mit glänzender Feuererscheinung teils zu Pb, teils zu PbO; SiBr₄·6NH₃ zu Blei. E. LAY (*Ueber Silicium-Stickstoff-Wasserstoff-Verb., Dissert., München* [Techn. Hochsch.] 1910, 57, 36). — NH₂OH wird unter Entflammung zers. C. A. LOBRY DE BRUYN (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* 11, 18; *J. B.* 1892, 580). — L. in Untersalpetersäure zu Pb(NO₃)₂. HNO₂ wird oxydiert. NO liefert schon bei 15° am meisten bei 130° basisches Bleinitrat und Pb. H. A. AUDEN u. G. J. FOWLER (*Chem. N.* 72, 163; *J. B.* 1895, 561). Die Reduktion zu basischem Nitrat durch NO₂ ist bei 315° vollständig. N₂O und NO geben O und PbO. P. SABATIER u. J. B. SENDERENS (*Compt. rend.* 114,

(1892) 1476; 120, (1895) 618; *Ann. Chim. Phys.* [7] 7, 348; *J. B.* 1896, 411). Wird NO mit W. geschüttelt, das PbO₂ aufgeschwemmt enthält, und der O der Luft möglichst ausgeschlossen, so entstehen ausschließlich Nitrite. Schon nach 1stündigem Durchleiten der NO ist die Lsg. deutlich gelb gefärbt, nach 3 Stdn. enthält sie in 1 l beinahe 4 g Pb(NO₂)₂. Bei weiterem Einleiten scheiden sich rhombische wenig gefärbte Kristalle eines basischen Bleinitrits ab. P. SABATIER u. J. B. SENDERENS (*Compt. rend.* 114, 1476; *J. B.* 1892, 589). Höhere Stickstoffoxyde werden sehr gut absorbiert. PREGL (*Die quant. Mikroelementaranalyse, Berlin* 1917); CH. GREINACHER (*Helv. Acta* 2, 76; *C.-B.* 1919, IV, 712). NO₂ wird (bei der Verbrennung N-haltiger organischer Stoffe) von PbO₂ im Schiffchen selbst bei lebhaftem Gasstrom bei Ggw. von überschüssigem O sicher aufgenommen. M. DENNSTEDT u. F. HASSLER (*Z. anal. Chem.* 42, 419; *C.-B.* 1903, II, 1634). Unl. [?] in konz. HNO₃. E. FRANKE (*Z. physik. Chem.* 16, (1895) 477). Etwas l. in HNO₃. J. F. SACHER (*Chem. Ztg.* 35, (1911) 731). L. bei 25° in 5.3 n. HNO₃ zu 0.104, in 11.5 n. zu 1.57 Millimol/l. EMK. einer Pt-Elektrode in n.-Lsgg. von Pb⁺⁺⁺- und Pb⁺⁺-Ionen (Oxydationspotential Pb⁺⁺⁺/Pb⁺⁺ [s. a. das des Pb(SO₄)₂]) + 1.8 Volt gegen die H-Elektrode. R. ABEGG u. A. C. CUMMING (*Proc. Faraday Soc.*, Nov. 1906; *Z. Elektrochem.* 13, 19; *C.-B.* 1907, I, 528). HNO₃ greift bei gelegentlichem Rühren in 8 Tagen merklich an, zers. in 15 Tagen (20 ccm Säure auf 0.1 g PbO₂) vollständig; wirkt bei 100° in 3 Stdn. ZOTIER (IV, 245). Aus sehr stark salpetersaurer Lsg. läßt sich PbO₂ elektrol. nicht quantitativ fällen. F. FOERSTER (*Z. Elektrochem.* 3, (1897) 530). Verd. HNO₃ (z. B. 0.5 n.) löst bei längerem Kochen weniger PbO₂ als bei kürzerem, konzentriertere (z. B. 2 n.) schwieriger, aber selbst 99.85% ig. mit der Zeit vollkommen unter O-Entw. Zunächst bildet sich vielleicht Pb(NO₃)₄. Der Feinheitsgrad ist von Einfluß. A. CHWALA u. H. COLLE (*Z. anal. Chem.* 50, (1911) 241; *Gazz. chim. ital.* 41, (1911) II, 551). HNO₃ + NaNO₂ liefern Pb(NO₃)₂ und NaNO₃. E. SZTERKHERS (*Ann. chim. anal.* 7, (1902) 214).

γ) Schwefel, Schwefel- u. Selenverbindungen. — S (¹/₆ T.) wird beim Verreiben mit glänzender Flamme entzündet und bildet PbS. VAUQUELIN (*Ann. Chim.* 62, (1807) 221). Ein Gemenge von 2 T. PbO₂ und 1 T. S entzündet sich durch konz. H₂SO₄; eines, das zugleich P enthält, beim Reiben unter heftiger Explosion. GRINDEL (*Schw.* 15, (1815) 478). — H₂S bringt beim Ueberleiten über angefeuchtetes oder trocknes PbO₂ die M. zum Glühen und verbrennt mit fahlblauer Bleiflamme. Auch zum augenblicklichen Entzünden von Explosionsgemischen verwertbar, indem man z. B. auf mit W. vollkommen durchtränkte Schießbaumwolle kleine Häufchen von PbO₂ bringt und H₂S darüber leitet. Mennige zeigt die Rk. nicht. L. VANINO u. O. HAUSER (*Ber.* 33, 625; *C.-B.* 1900, I, 755). Wss. oder alkoh. Lsg. von H₂S wird durch überschüssiges gepulvertes PbO₂ unter B. von PbS vom H₂S befreit. Ebenso wird (NH₄)HS völlig zu NH₃ und S unter B. von PbS zers. Die Rk. verläuft nach VRAZIU unter starker Erwärmung, die, wenn konz. (NH₄)HS-Lsg. auf einmal mit einem Ueberschuß von PbO₂ versetzt wird, zur Selbstentzündung führen kann. Das Verhalten kann in der Analyse mit Vorteil zur Entfernung des (NH₄)HS aus dem Filtrat der (NH₄)HS-Gruppe benutzt werden. ST. BOGDAN (*Bull. soc. chim.* [3] 29, 594; *C.-B.* 1903, II, 394). Gelbes Ammoniumsulfid führt in PbS über. E. PRIWOZNIK (*Ber.* 6, (1873) 1291). — SO₂ bringt bei gewöhnlicher Temp. zum Rotglühen und verwandelt in PbSO₄. A. VOGEL (*Kastn. Arch.* 4, (1825) 434); E. J. RUSSELL u. N. SMITH (*Proc. Chem. Soc.* 16, (1900) 41; *J. Chem. Soc.* 77, (1900) 340); D. LL. HAMMICK (*J. Chem. Soc.* 111, (1917) 388). Frisch gewaschenes und nicht zu trocknes PbO₂ absorbiert SO₂ gut; bei Ggw. von O wird nur wenig SO₃ durch Oberflächenwrkg. gebildet. E. J. RUSSELL (*Proc. Chem. Soc.* 16, (1900) 41; *J. Chem. Soc.* 77, (1900) 352). Hält in der Hitze SO₂ als PbSO₄ zurück, HENRY (*J. Pharm.* 20, (1834) 59); bei der Verbrennung organischer Stoffe unter

allen Umständen. Die Aufnahme von SO₃ durch PbO₂ ist bei 300° vollständig. DENNSTEDT u. HASSLER. Auch wss. SO₂ verwandelt in PbSO₄, in der Kälte sehr langsam, beim Erwärmen schneller. A. VOGEL. Die Rk. führt ohne B. von Dithionat zunächst zu PbSO₃ unter Entw. von 1 At. O. Dieser oxydiert SO₂ zu SO₃; die H₂SO₄ kann PbSO₄ bilden. MARINO. L. in wss. SO₂ + HCl unter B. von PbSO₄ und Entw. von 84400 cal., F. STREINTZ (*Monatsh.* 15, (1894) 285), 76700 cal. F. STREINTZ (*Wied. Ann.* 53, (1894) 698). Konz. H₂SO₄ gibt beim Erhitzen O und PbSO₄. [Aeltere Angabe.] Konz. H₂SO₄ löst in 1 l bei 22° etwa 10 Millimole des krist. PbO₂, 99.5 des durch Hydrolyse erhaltenen, solche mit 0.32 Mol. auf 1 Mol. W. verschwindende Mengen (ber. 0.82 Millimole PbIV) (c) für 0.32 Mol. H₂SO₄/1 Mol. H₂O(v), 0.40 für 0.30, 7×10^{-2} für 0.25, 8×10^{-3} für 0.20, 5×10^{-4} für 0.15, 1×10^{-5} für 0.10; nach $\log c = 2.709 + 7.87 \log v + 3.45 v$. DOLEZALO u. FINCKH. H₂SO₄ greift bei gewöhnlicher Temp. langsamer an als HNO₃. Die vollständige Zers. erfordert 25 bis 30 Tage, bei 100° 3 bis 4 Stdn. Das PbSO₄ ist amorph. ZOTIER (IV, 245). Oxydationspotential in H₂SO₄: O. F. TOWER (*Z. physik. Chem.* 18, (1895) 20). — H₂S₂O₆ liefert in h. Lsg. unmittelbar H₂O und PbS₄O₆. CHANCEL u. DIACON (*Compt. rend.* 56, 710; *J. B.* 1863, 151). PbO₂ wirkt nur auf H₂S₂O₄, nicht auf H₂S₄O₆. W. SPRING (*Ann.* 201, 377; *J. B.* 1880, 259). Na₂S₂O₃ (0.1 n. Lsg.) zers. bei Ggw. von Essigsäure in der Kälte vollständig, M. LIEBIG (*Z. angew. Chem.* 14, (1901) 828); bildet in starkem Ueberschuß sehr schnell PbS₂O₈. Bei ungenügender Menge Na₂S₂O₃ (50 ccm auf 0.5 g PbO₂) liefert das entstehende Na₂S₄O₆ mit Pb(C₂H₃O₂)₂ Bleitetrahydrogen, das sich teilweise zu PbS, PbSO₄ und PbS₂O₃ zers. CHWALA u. COLLE (223). — *Selenverbindungen*: H₂SeO₃ reduziert in verd. Lsg., auch bei längerem Kochen, nicht; bildet bei mittlerer Konz. hauptsächlich PbSeO₃, mit geringen Mengen PbSeO₄, bei starker Konz. neben PbSeO₃ auch Pb₂Se₂O₇ [s. dieses]. Die frei werdende Menge O ist geringer als sie PbO₂ = PbO + O entspricht, nähert sich dem ber. Wert je mehr, je weniger gelb das Prod. der Rk. ist. [Tabelle im Original.] P. MARINO (*Atti dei Linc.* [5] 17, (1908), I, 859; *Z. anorg. Chem.* 59, (1908) 452).

d) *Halogene und ihre Verbindungen.* — Erhitztes PbO₂ hält aus einem Gasstrom, mit Ausnahme des J, die Halogene und ihre Säuren sicher zurück. Die Aufnahme von Cl und Br beginnt bei 200° bis 220° und ist bei 260° bis 280° vollständig. Cl bildet unter 350° nur PbCl₂, darüber und von 450° ab vollständig Bleioxychlorid, Br und HBr ausschließlich Oxybromid. HCl und HBr werden sicher bei 260° bis 280° gebunden. M. DENNSTEDT u. F. HASSLER (*Z. anorg. Chem.* 42, 417; *C.-B.* 1903, II, 634). Fl. Cl wirkt nur bei Ggw. von HCl ein. A. CLASSEN u. B. ZAHORSKI (*Z. anorg. Chem.* 4, (1893) 102, Fußnote). Einw. auf Metallhaloide bei Ggw. von Essigsäure: C. L. MÜLLER u. G. KIRCHER (*Ber.* 15, 812; *C.-B.* 1882, 354). Im starken HCl-Strom entstehen PbCl₂, H₂O und Chlor. A. ALESSI (*Ber.* 22, 485; *J. B.* 1889, 331). Wss. Halogenwasserstoffsäuren verwandeln in die Bleihaloide unter B. von H₂O und freien Halogenen. [Aeltere Angabe.] HFl löst nicht, BRAUNER; wenig, besser frisch durch W. gefälltes. F. FISCHER u. K. THIELE (*Z. anorg. Chem.* 67, (1910) 302). [S. a. bei H₂PbFl₆; Einw. von k. HCl bei PbCl₄.] HCl wird adsorbiert, sodaß konz. Lsgg. von NH₄Cl (schwach sauer) sowie KCl und NaCl (neutral) nach Eintragen von PbO₂ (frisch mit Cl aus Pb(C₂H₃O₂)₂-Lsg. gefällt und bis zum Verschwinden der sauern Rk. gewaschen) auf Lackmus sehr deutlich alkal. reagieren. H₂O₂ und Cl sind nicht nachzuweisen. Das stark sauer reagierende K₂PbCl₆ kann nicht entstanden sein. ZOCHER (61). HJ geht durch sehr viel PbO₂ zum kleinen Teil in HJO₃ über. CHWALA u. COLLE (228). KJ wird unter Abscheidung von J zerlegt, SCHÖNBEIN (*Pogg.* 78, 162; *J. B.* 1849, 222); in Ggw. von W., namentlich aber von Säure. In Ggw. von

NaC₂H₃O₂ kann neben PbO₂ Jod bestehen. Im alkal. Mittel bildet sich PbO₂ aus PbJ₂ und J. CHWALA u. COLLE (226). — Wss. HClO verwandelt in PbCl₂ unter Entw. von O (mit wenig Cl). BALARD. HJO₃ wird zum kleinen Teil zu HJO₄ oxydiert. Gleichzeitig verschwindet viel Sauerstoff. E. MÜLLER u. O. FRIEDBERGER (*Ber.* 35, (1902) 2652). [s. a. s. 137.] — SO₂Cl₂ reagiert schon in der Kälte unter B. von PbSO₄, PbCl₂ und O, im Ueberschuß beim Erhitzen auch unter Cl-Entw. E. SPELTA (*Gazz. chim. ital.* 34, I, 262; *C.-B.* 1904, II, 88). SOCl₂ bildet bei 150° im geschlossenen Rohr leicht PbCl₂ und SO₂Cl₂, außerdem bei 2 Mol.: 1 Mol. PbO₂ noch SO₂, bei 1:1 statt dessen PbSO₄. H. B. NORTH u. A. M. HAGEMAN (*J. Am. Chem. Soc.* 35, (1913) 543).

ε) *Phosphor und seine Verbindungen.* — Beim Zusammenreiben mit rotem P Entzündung, mit gelbem Explosion. [Aeltere Angabe.] Mit wss. H₃PO₂ entsteht Pb₃(PO₃)₂. WURTZ. H₃PO₃ wird zu H₃PO₄ oxydiert. A. SÄNGER (*Ann.* 232, 14; *J. B.* 1886, 346). H₃PO₄ (50%ige) zers. erst in Monaten vollständig. Phosphat kristallinisch. ZOTIER (IV, 246). PCl₃ bildet PbCl₂, Pb(PO₃)₂ und POCl₃, unter Feuererscheinung, wenn man PbO₂ in erwärmtes PCl₃ einträgt, noch stärker, wenn man PCl₃ zu PbO₂ tropft, nur unter Zischen beim Eintragen von PbO₂ in k. PCl₃. A. MICHAELIS (*J. prakt. Chem.* [2] 4, (1871) 449; *C.-B.* 1872, 95).

ζ) *Kohlenstoff und seine Verbindungen.* — C reduziert bei 260°, CO bei 80°. C. R. A. WRIGHT u. A. P. LUFF (*J. Chem. Soc.* 33, 1; *J. B.* 1875, 234). CO₂ wird beim Erhitzen für die Elementaranalyse zuweilen zurückgehalten (ohne daß selbst bei übermäßiger Hitze Pb₃O₄ oder PbO entsteht), H. WEIL (*Ber.* 43, (1910) 149); wird bei 100° bis 350° nicht aufgenommen, unter 100° in geringen Spuren (wohl durch Adsorption). M. DENNSTEDT u. F. HASSLER (*Ber.* 43, (1910) 1197). — K₂C₂O₆ reduziert. L. J. CONSTAM u. A. V. HANSEN (*Z. Elektrochem.* 3, 137; *J. B.* 1896, 171). — Wss. HCN liefert Pb(CN)₂ unter B. von H₂O und (CN)₂. [Aeltere Angabe.] — H. Essigsäure reduziert. SACHER. L. in NaC₂H₃O₃ (bei nicht zu großen Mengen, zu starker Konz. und ohne Kochen) als Natriumplumbat. CHWALA u. COLLE (227, 229). — Oxalsäure liefert beim Zusammenreiben gleicher Teile ohne Entzündung PbCO₃, W.-Dampf und CO₂. BÖTTGER. Oxalsäure-Lsg. bildet in der Kälte äußerst langsam, aber vollständig PbC₂O₄ unter O-Entw. CHWALA u. COLLE (241). Erglüht beim Zusammenreiben mit 1/3 T. Traubensäure, Gerbstoff oder Zucker, oder mit 1/6 T. Weinsäure, Gallussäure, Traubenzucker oder Mannit. BÖTTGER. Kaliumtartratlg. (n.) löst ohne O-Entw. F. C. KRAUSKOPF (*J. Am. Chem. Soc.* 33, (1911) 943). — Erhitzen mit Terpinöl oder Zuckerlg. reduziert zu PbO. A. VOGEL. — Organische Farbstoffe werden entfärbt. SCHÖNBEIN. — Guajak tinktur wird blau gefärbt, R. DUPOUY (*Répert. Pharm.* 1897, 346; *Pharm. C.-H.* 38, 705; *J. B.* 1897, 453); Diphenylamin in Ggw. von konz. H₂SO₄ oder von HCl, C. G. HINRICHS (*Bull. soc. chim.* [3] 33, 1002; *C.-B.* 1905, II, 1285); Tetramethyldiamidodiphenylmethan in essigsaurer Lsg. Die Blaufärbung ist in der Hitze beständig und tritt noch bei 1:3 000 000 PbO₂ ein. Bleisalze reagieren nicht. A. TRILLAT (*Compt. rend.* 136, 1205; *C.-B.* 1903, II, 68). Befördert bei vielen organischen Verbb. die Oxydation durch schm. KOH. S. z. B. C. GRAEBE u. H. KRAFT (*Ber.* 39, 794; *C.-B.* 1906, I, 1153). Katalysatorische B. von Harnstoff s. S. 141; Oxydation organischer Stoffe mit PbO₂-Anode auf S. 137.

η) *Metalle und ihre Verbindungen.* — Schm. KClO₃ reduziert zu Pb₃O₄. W. R. HODGKINSON u. F. K. L. LOWNDES (*Chem. N.* 59, 63; *J. B.* 1889, 357). — Mg₃N₂ reagiert lebhaft. A. SMITS (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* 15, (1896) 135; *J. B.* 1897, 779). — TiCl₃ wird beim Kochen oxydiert. L. MOSER (*Chem. Ztg.* 39, 245; *C.-B.* 1915, I, 1184). — SiCl₄ bildet PbCl₂, PbO,

SiO₂ und Chlor. G. RAUTER (*Ann.* 270, 236; *J. B.* 1892, 644). — Cr₂(SO₄)₃-Lsg. wird zu CrO₃ oxydiert. E. MÜLLER u. M. SOLLER (*Z. Elektrochem.* 11, (1905) 863). — Mo und W-Pulver erglühen beim Erhitzen. H. MOISSAN (*Bull. soc. chim.* [3] 13, (1895) 969; *Compt. rend.* 122, (1896) 1289). — Mn^{II}-Lsgg. werden beim Erwärmen mit PbO₂ und stark verd. HNO₃ durch HMnO₄ purpurrot. W. CRUM (*Ann.* 60, (1846) 219). [Weiteres s. ds. Handb. III, 2, 238.] MnO₂ wird in Ggw. von verd. HNO₃ oder H₂SO₄ zu Mn₂O₇ oxydiert. Mangauosalze liefern MnO₂. SCHÖNBEIN (*Pogg.* 78, 162; *J. B.* 1849, 222). Die sd. Lsg. irgend einer Mangauverb. in rauchender HCl wird dunkelgrün-schwarz mit gelblichem Stich durch B. von MnCl₄. Pb₃O₄ wirkt nicht so. L. L. DE KONINCK (*Bull. Assoc. Belge* 16, 94; *C.-B.* 1902, II, 141). MnSO₄ wird bei Ggw. von H₂SO₄ oder HNO₃ violett unter B. von Mn₂(SO₄)₃. D. VITALI (*Boll. Chim. Farm.* 37, 545; 38, 210; *J. B.* 1899, 397). Das Gemenge mit C und MnO₂ entwickelt heftig Sauerstoff. H. MOISSAN (*Compt. rend.* 97, 196; *J. B.* 1883, 374). Dieser läßt sich bequem darstellen aus PbO₂ und mit HNO₃ angesäuerter KMnO₄-Lsg. H. N. MORSE (*Ber.* 30, 48; *J. B.* 1897, 876). Das Mn und Fe werden aus ihren Salzlsgg. gefällt. L. LUCAS (*D. R.-P.* 154085, 1. 11. 1903; *C.-B.* 1904, II, 926). — Fein verteiltes As wird beim Schütteln in Ggw. von W. oxydiert; As₂O₃ zu As₂O₅, SCHÖNBEIN; letzteres nur in starkem wss. NaOH, nicht in W. oder NH₃. C. REICHARD (*Chem. Zty.* 22, 774; *J. B.* 1898, 764). — Fein verteiltes Sn wird beim Schütteln in Ggw. von W. oxydiert. SCHÖNBEIN. SnCl₂ liefert unter einer Temperaturerhöhung von 13° ein Gemenge von PbCl₂ und SnO₂. A. VOGEL (*Kastn. Arch.* 23, (1833) 84). — Fein verteiltes Pb wird beim Schütteln in Ggw. von W. oxydiert. SCHÖNBEIN. Der Austausch von Pb-Att. gegen eine Pb(NO₃)₂-Lsg. erfolgt viel langsamer als beim Metall [s. 144]. G. v. HEVESY (*Physikal. Z.* 16, 52; *C.-B.* 1915, I, 652). — FeSO₄ (in molekularen Mengen) liefert beim Erhitzen Fe₂O₃ (venezianisches Rot). J. G. MCINTOSH (*Chem. N.* 89, 197; *C.-B.* 1904, I, 1396). Ferrosalze, auch K₄Fe(CN)₆, werden oxydiert, SCHÖNBEIN; FeSO₄ quantitativ. C. RUSSO u. G. SENSI (*Gazz. chim. ital.* 44, (1914), I, 9). K₂Fe[Fe(CN)₆] wird gebläut. SCHÖNBEIN. — Wirk (durch Radioaktivität) schwach auf die photographische Platte. W. W. STRONG (*Am. Chem. J.* 42, (1909) 147). — L. in HgNO₃ völlig zu Hg(NO₃)₂ und PbO. LEVOL.

PbO₂ ist amphoter. Sein Charakter als Anhydrid einer schwachen Säure zeigt sich in den *Plumbaten*, die sich [vgl. unter B.] von den teilweise an sich nicht bekannten Säuren H₂PbO₃, H₄PbO₄ und H₂Pb(OH)₆ ableiten. Als ein Pb^{IV}-Salz von H₂PbO₃ ist Pb₂O₃ [S. 211], als eins von H₄PbO₄ die Verb. Pb₃O₄ [S. 203] aufzufassen. S. a. A. HUTCHINSON u. W. POLLARD (*J. Chem. Soc.* 69, (1896) 226).

c) Zusammensetzung:

| | PLATTNER. | | BERZELIUS. | |
|------------------|-----------|--------|------------|--------|
| Pb | 207 | 86.61 | 86.2 | 86.51 |
| 2O | 32 | 13.39 | 13.8 | 13.49 |
| PbO ₂ | 239 | 100.00 | 100.0 | 100.00 |

Die Analyse von PLATTNER bezieht sich auf natürliches PbO₂. Plattnerit aus Wanlockhead, D. 8.8 bis 8.96, mit gegen 3% CaCO₃ sowie Spren von As₂O₅, V₂O₅ und P₂O₅; aus Leadhills, D. 9.27, mit PbO und Vanadium, M. F. HEDDLE (*Miner. Mag.* 8, (1889) 200; *Am. J. sci. (Sill.)* [3] 38, (1889) 250); aus Idaho, D. 7.25, mit 90.99 (91.03)% PbO₂, 5.69 (5.86) Fe₂O₃, 0.07 (0.07) ZnO, 0.2 Al₂O₃ + 2.68 SiO₂ (3.00), Summe 99.71 (99.96). J. D. u. E. N. HAWKINS (*Am. J. sci. [Sill.]* [3] 38, (1889) 165). — Käufliches weist stets CO₂ auf, das es beim Erwärmen im Verbrennungsrohr auf 280° tagelang entwickelt, auch wenn

es vorher mit 65%ig. HNO₃ stundenlang auf dem Wasserbad oder mit gleichen Teilen syrupöser H₃PO₄ auf 150° erhitzt worden ist. H. WEIL (*Ber.* 43, (1910) 149). Fast jedes PbO₂ des Handels enthält organische Stoffe, sodaß beim Erhitzen im O-Strom auf 250° bis 300°, in fast doppelter Menge bei 400° bis 450°, CO₂ entweicht. M. DENNSTEDT u. F. HASSLER (*Ber.* 43, 1197; *C.-B.* 1911, I, 2032). Drei Proben von „analysiertem“ Bleiperoxyd des Handels enthielten unter 50, etwas über 60 und etwa 95% PbO₂. W. F. EDWARDS (*Chem. Met. Engng.* 20, (1919) 36). PbO₂ kann H₂SO₄ und Cl enthalten. M. DENNSTEDT u. F. HASSLER (*Z. angew. Chem.* 18, (1905) 1562).

B. Wasserhaltig. a) *Verschiedenes.* — Das bei Elektrolyse von Bleisgg. [S. 122 u. 136] abgeschiedene PbO₂ enthält häufig, namentlich aus alkal. Lsgg., wechselnde Mengen H₂O. Wasserfrei wird es sicher bei 180°. — Gießt man die rötlichgelbe klare Lsg. von H₂PbCl₆, die durch Einw. von Cl und HCl auf PbCl₂, DITTE (*Compt. rend.* 91, (1880) 765), oder durch Lösen von PbO₂ in k. HCl entsteht, in viel W., sättigt mit überschüssigem KOH, wäscht den Nd. unter Dekantieren und trocknet an der Luft, so enthält die braune Verb. etwa 3 Mol. H₂O, die bei 150° fortgehen. A. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] 24, (1881) 241). — Oxydiert J in wss. Lsg. zu HJO₃ und geht in durchsichtige kleine Flitter von 3PbO, H₂O über. Man trägt es so lange in die gesättigte J-Lsg. ein, wie es sich noch entfärbt. Die Rk. verläuft sehr langsam und erfordert sehr viel W., dessen CO₂-Gehalt zur Verunreinigung mit PbCO₃ führt. Dieses entsteht allein bei Luftzutritt. Aus Pb₃O₄ bereitetes PbO₂ reagiert noch langsamer. Wss. Cl- und Br-Lsgg. wirken nicht, weil HClO₃ und HBrO₃ selbst in Lsg. unter Wärmeabsorption entstehen. Mit KJ-Lsg. bildet sich unter Luftabschluß allmählich PbO, PbJ₂, 1/2 H₂O [s. dieses], während KCl- und KBr-Lsg. nicht wirken. DITTE (240, 242). Leitet man in die KJ-Lsg., in der die Verb. aufgeschwemmt ist, CO₂ (oder tritt Luft hinzu), so werden unter Freiwerden von Jod K₂O und PbO gebildet, die sofort in KHCO₃ und Pb(HCO₃)₂ übergehen. Bei Ggw. von sehr wenig KJ fällt PbCO₃; bei Ggw. eines Ueberschusses entsteht PbJ₂, daraus PbO, PbJ₂ und daraus (je nach der Menge des KHCO₃) K₂CO₃, Pb₂OJ₂, 3H₂O oder 3K₂CO₃, 2Pb₂OJ₂, 2H₂O. Bleibt noch mehr KJ unzers. in der Fl., so gehen die letztern Verb. teilweise oder vollständig in K₂PbJ₄, 4H₂O über. Ist gleichzeitig die Menge des PbO₂, 3H₂O so groß, daß eine zur Verhinderung der Zers. der Verb. K₂CO₃, K₂PbJ₄, 3H₂O hinreichende Menge KHCO₃ entstehen kann, so ist jene Verb. das Enderzeugnis der Rk. Erhitzen wirkt wie Verminderung der Menge des KJ oder Vermehrung der des KHCO₃: Die Rk. geht durch die erwähnten Verb. rückwärts, bis schließlich K₂Pb₂(CO₃)₃ entstanden ist, das sich immer bei überschüssigem KHCO₃ bildet. Ohne Rühren verlaufen die Rkk. langsam: Die B. von K₂CO₃, Pb₂OJ₂, 3H₂O oder von 3K₂CO₃, 2Pb₂OJ₂, 2H₂O, sowie die von K₂Pb₂(CO₃)₃ erfordert Stunden. DITTE (247). Vor K₂CO₃, Pb₂OJ₂ und K₂Pb₂(CO₃)₃ entsteht, wenn zu einer KJ-Lsg. KHCO₃ und dann etwas PbO₂, aq., gefügt wird, aus letzterem, während das J sich abscheidet [und von KJ gel. wird], eine braune voluminöse M., die bald zu einem blauen Nd. zusammensinkt. [Weiteres s. bei den Bleioxyjodiden.] DITTE (251).

Beständig ist nur die wasserfreie Verb. Die als chem. Hydrate betrachteten Körper sind Gele. [S. unter h.)] H. ZOCHER (*Z. anorg. Chem.* 112, (1920) 60).

b) Mit 2/3 Mol. H₂O[?]. 3PbO₂, 2H₂O = H₄Pb₃O₈. *Pyrobleisäure, Triblesäure.* — Die Verb., die man sich durch Polymerisation von H₂PbO₃ unter Austritt von H₂O (3H₂PbO₃ — H₂O) entstanden denken kann, ist in der Verb. Pb₃O₈ [S. 213] anzunehmen. F. FISCHER u. H. PLOETZE (*Z. anorg. Chem.* 75, (1912) 21). Sie bildet die Säure der graubraunen Verb. CaH₂Pb₃O₈. G. KASSNER (*Arch. Pharm.* 232, (1894) 386 [I]).

c) Mit $\frac{3}{4}$ Mol. H₂O. 4PbO₂·3H₂O. *Tetrableisäure*. H₀Pb₄O₁₁. Ist in der gelhlichen Verb. Ca₂H₂Pb₄O₁₁ anzunehmen. G. KASSNER (*Arch. Pharm.* 233, (1895) 501). Gespannter Dampf oder überhitztes W. unter Druck liefern von dieser Verb. und den andern Polybleisäuren keine Abbauprod. (Gegensatz zu den Polykieselsäuren.) G. KASSNER (*Arch. Pharm.* 255, (1917) 130).

d) Mit 1 Mol. H₂O. PbO₂·H₂O. *Bleihydroperoxyd*. α) PbO(OH)₂ oder H₂PbO₈. *Metableisäure*. — 1. Durch 12stündige Elektrolyse [s. a. BERZELIUS (*Pogg.* 4, (1825) 139)] einer möglichst wenig freies NaOH enthaltenden Lsg. von Natriumbleitartrat [vgl. *Pogg.* 139, (1870) 4] mit 2 Daniell'schen Elementen an der Pt-Blechanode. Trocknen über H₂SO₄. Ph(NO₃)₂-Lsg. (1 : 8) bildet wasserfreies PbO₂, D. 9.045; eine verdünntere Lsg. ein Gemenge von PbO₂ und PbO₂·H₂O. — 2. Durch Elektrolyse von wenig NaOH enthaltendem W. wird die aus PbO (durch vorsichtiges Glühen von Ph(NO₃)₂) bestehende Anode nach mehreren Tagen vollständig in PbO₂·H₂O verwandelt. Mit stärkeren Strömen erhält man nur Pb(OH)₂ unter heftiger Entw. von O. — Nach (1) blauschwarz, glänzend, D¹⁵. 6.267. W. WERNICKE (*Pogg.* 141, (1870) 109 [I]). Brechungsindices: C 1.801, D 1.862, E 1.944. W. WERNICKE (*Pogg.* 139, 172; *J. B.* 1870, 164). — Beim Glühen gef. nach (1) 13.16% Verlust, nach (2) 13.49 (ber. für O + H₂O 13.19). WERNICKE (I). — *Metaphumbate* sind bekannt. I. BELLUCCI u. N. PARRAVANO (*Atti dei Linc.* [5] 14, (1905) I, 378; *Gazz. chim. ital.* 35, (1905) II, 500; *Z. anorg. Chem.* 50, (1906) 107).

β) H₄Pb₂O₆. *Dibleisäure*. — Ist in der gelben Verb. CaH₂Pb₂O₆ anzunehmen. KASSNER (I, 360, 386).

e) Mit 2 Mol. H₂O. PbO₂·2H₂O. Bzw. Pb(OH)₄ oder H₄PbO₄. *Orthobleisäure*. — Ist nur in den Salzen, den *Orthoplumbaten*, bekannt, wie in dem Ca₂PbO₄ und in dem Pb₂PbO₄, der Mennige.

f) Mit 3 Mol. H₂O (?). — S. unter a).

g) Mit 4 Mol. H₂O. — PbO₂·4H₂O. Bzw. H₂[Pb(HO₆)]. *Hexaoxyplumbisäure*, *Bleisäure* schlechthin. — Frei nicht dargestellt. — Die *Plumbate* (*Hexaoxyplumbate*) entstehen durch Schm. von PbO₂ mit Alkalyhydroxyden oder durch Fällen anderer Metallsalze mit Alkaliplumbaten. — Die Plumbisäure ist eine sehr schwache Säure, schwächer als Si(OH)₄ und Sn(OH)₄, während die Basizität der Elemente in der Reihenfolge Si, Pb, Sn zunimmt. In K₂Pb(OH)₆-Lsg. ist nur eine kleine Menge nicht hydrolysiert, eine umso geringere je größer die Verd. ist. Schon in der Lsg. n/82.48 ist das Plumbat vollständig in Alkali und kolloide Plumbisäure [s. unter h)] gespalten. N. PARRAVANO u. G. CALCAGNI (*Gazz. chim. ital.* 37, II, 264; *C.-B.* 1907, II, 1901). [Das Bleisalz s. unter III. E., b), S. 212.]

h) *Kolloides Bleiperoxyd*. *Kolloide Plumbisäure*. — 1. Aus verd. Alkaliplumbitlsg. durch H₂O₂. V. ZOTIER (*Bull. soc. chim.* [4] 13, (1913) 61 [I]). — 2. Aus verd. Lsgg. von basischem Bleinitrat und -formiat allein, aus denen von basischen Acetaten neben kristallinischem. Das PbO₂ ist höchstwahrscheinlich mit PbO verbunden, und die Verb. wird durch Pb(C₂H₃O₂)₂ in Lsg. gehalten. Die ziemlich beständigen Lsgg. haben die Eigenschaften kolloider Aufschwemmungen. Sie zeigen ein charakteristisches Absorptionsspektrum mit einer breiten dunkeln Bande, die den brechbarsten Teil des sichtbaren Spektrums verdeckt und nach Rot hin schwächer wird. Sie machen aus Jodiden J frei; werden durch Sulfit, Formaldehyd und Glukose in der Wärme reduziert, durch Methyl- und Aethylalkohol nicht; geben mit dem Bael'schen Reagens m-Phenylendiamin und Guajacolhämoglobin, dieselben Rkk. wie H₂O₂. V. ZOTIER (*Bull. soc. chim.* [4] 15, (1914) 402 [II]). — 3. Man oxydiert in Ggw. von Gummiarten (insbesondere von Gummi arabicum

oder von Stärke) Pb-Salzlsg. und dunstet ein oder fällt mit Alkohol. CHEM. FABR. VON HEYDEN, A.-G. (*D. R.-P.* 227 491, 22. 5. 1909; *C.-B.* 1910, II, 1420). — 4. K₂Pb(OH)₆ ist schon in n./82,48-Lsg. vollständig in KOH und kolloide Plumbisäure gespalten. N. PARRAVANO u. G. CALCAGNI (*Gazz. chim. ital.* 37, II, 264; *C.-B.* 1907, II, 1901). Man verd. K₂Pb(OH)₆-Lsg. mit W., wodurch sie sich immer dunkler kastanienbraun färbt und immer stärker alkal. wird. Das PbO₂, das anfangs in Ggw. von großen KOH-Mengen in Lsg. bleibt, ist nach der Dialyse, wobei keine Spur PbO₂ durch das Pergament geht, sehr empfindlich gegen KOH. Die PbO₂-Lsg. kann filtriert, eingedampft, gekocht und zum Frieren gebracht werden, ohne sich zu verändern. Beim Elektrolysieren mit hoher Spannung wandert das PbO₂ zur Anode und wird bei langem Stromdurchgang dort zum Teil ausgeflockt. KOH ist als Solbildner stets in der kolloiden Lsg. anwesend, auch wenn er von Lackmuspapier nicht mehr nachgewiesen werden kann. Je nach der Dauer der Dialyse ist in Lsg. PbO₂ : K₂O = 7 : 1 bis 15 : 1. Letztere Lsg. enthält auf 98% PbO₂ 2% K₂O. Bei weiterer Abnahme der Verunreinigung sinkt die Beständigkeit stark. Die Gallerte von PbO₂, aq., die sich aus der ursprünglichen Lsg. abscheidet, geht leicht wieder in Lsg., da sie KOH enthält. Die ebenso aussehende Gallerte, die sich auf der Dialysatormembran absetzt, ist unl. I. BELLUCCI u. N. PARRAVANO (*Atti dei Linc.* [5] 15, (1906) II, 542; *Gazz. chim. ital.* 37, I, 171; *C.-B.* 1907, I, 222). Setzt man zu 5 ccm des Hydrosols, das in 1 l 0,759 g PbO₂ und 0,022 g K₂O enthält, 1 ccm von 0,01-n. Elektrolyt-Lsgg., so fallen sofort und vollständig KJ, K₄Fe(CN)₆, K₂H₄C₂O₆ und KF1; teilweise K₂C₂H₃O₂, K₂C₂O₄, KJO₃, KNO₃, K₂SO₄, KSCN, KCl, KBr, K₂Cr₂O₇, KMnO₄, KClO₃, KClO₄ und K₃Fe(CN)₆; nicht KJ, K₂C₂O₄, K₂CO₃ und K₃AsO₄. Von Chloriden fallen sofort und vollständig die des Al, Fe^{III}, Cr, Sr, Ba, Mg, Cd, Hg, Mn, Ni, Co und Cu; teilweise die des NH₄, Cs, Li, K, Rb und Na. Kaliumarsenit reagiert mit der Lsg. chemisch, ein ziemlich seltener Fall. I. BELLUCCI u. N. PARRAVANO (*Atti dei Linc.* [5] 15, (1906) II, 631; *C.-B.* 1907, I, 528). — 5. (NH₄)₂PbCl₆ bildet mit viel W. (wenig liefert PbCl₂) eine tief braune klare Lsg. Ihre Beständigkeit wächst mit der Konz. Beim Filtrieren durch Papier koaguliert sie, langsamer bei Ggw. eines Schutzkolloids (von arabischem Gummi). Das Filtrat entfärbt sich (Gegensatz zu der nicht filtrierten Lsg.) schneller, je konzentrierter es ist. Dialyse durch Pergamentpapier ist unmöglich. Haltbarer werden die Lsgg. bei Verwendung von verd. NH₃, namentlich überschüssigem, statt W. Man trägt 4 g fein gepulvertes (NH₄)₂PbCl₆ in eine Mischung von 80 ccm 0,2 n. NH₃ und 1 g arabischem Gummi in 1 l ein, filtriert und dialysiert. Die Lsg. ist auch in der Wärme beständig, koaguliert aber beim Konz. auf dem Wasserbade. Bei der Elektrolyse wandert das PbO₂-Kolloid ohne Ausflocken zur Anode. NaOH, HNO₃, HCl entfärben. Al₂(SO₄)₃, NaCl, BaCl₂ flocken nicht aus, sondern fallen PbSO₄ und PbCl₂. A. GUTBIER u. E. SAUER (mit M. WISSMÜLLER) (*Z. Chem. Ind. Koll.* 12, (1913) 171). Bei der Darst. des Sols in amkal. Lsg. spielt sicher Peptisieren durch Elektrolyse eine Rolle. ZOCHER (63). — Während Zinnsäure noch lyophil ist, ist Bleisäure ausgesprochen lyophob: ihre kolloiden Lsgg. sind wenig beständig, leicht fällbar und gelatinieren nicht. ZOCHER (61). Die stark roten Lsgg. werden schon durch wenig Elektrolyt gefällt. ZOCHER (63).

C. Der Bleiakкумуляtor oder Bleisammler. a) Allgemeines. — Ein galvanisches Element aus 2 Bleiplatten, von denen die eine (positive Polelektrode, Anode) mit PbO₂.xH₂O, die andere (negative Polelektrode, Kathode) mit Schwammblei bedeckt ist, in verd. H₂SO₄ (z. B. von D. 1.2) zeigt eine EMK. (Spannung) von etwa 2 Volt und besitzt eine gewisse Kapazität, d. h. kann bei der Entladung, wobei die Spannung zunächst

sehr langsam, dann schneller und plötzlich sehr stark abfällt, eine bestimmte Elektrizitätsmenge (in Amp.-Stdn.) liefern. Ist die Entladung, bei der der Strom in der H₂SO₄ vom Pb zum PbO₂ fließt, vollendet, d. h. ist auf beiden Elektroden PbO vorhanden, so läßt sich das Element (Sekundärelement) wieder gebrauchsfertig machen, indem man die positive Polelektrode mit dem positiven, die negative mit dem negativen Pol einer Stromquelle verbindet, sodaß an ersterer O, an letzterer H entladen wird. Die Ladungskapazität ist stets höher als die Entladungskapazität. Ihr Verhältnis, in Proc. ausgedrückt, wird Wirkungsgrad oder Güteverhältnis genannt. Das entsprechende, das nach Multiplikation der Kapazitäten mit der mittleren Lade- bzw. Entladespannung (wobei beide bis zum plötzlichen Anstieg bzw. Abfall gerechnet werden) sich ergibt, heißt Nutzeffekt (in % Wattstdn.). Beim Stehen eines entladenen Akkumulators tritt Erholung, bei dem eines geladenen Selbstentladung und Sulfatierung der Platten ein. Das PbO₂·xH₂O bzw. Schwammblei der Elektroden (wirksame MM.) werden aus Pb, PbO oder Pb₃O₄ durch elektrolytische Oxydation bzw. Reduktion erzeugt: Formieren der Platten. Diese bezeichnet man als Planté- oder als Großoberflächenplatten, wenn gewöhnliches Weichblei als Anode elektrolytisch oxydiert wird, wobei die Oberfläche zweckmäßig durch Einschnitte u. dgl. vergrößert wird, als Faure-, gepastete, geschmierte, Gitter-, Kasten- oder Masseplatten, wenn Hartbleigebilde nur als Träger für PbO, Pb₃O₄ oder andere Bleiverbb. dienen, die als dicker Brei eingetragen und dann später elektrolytisch oxydiert oder reduziert oder meist zunächst nur reduziert werden.

Der Bleiakkumulator wurde 1850 von WILHELM SIEMENS und, von diesem unabhängig, von SINSTEDEN (*Pogg.* 92, (1854) 1) zuerst hergestellt. 1859 brachte ihn Planté in eine für die Technik brauchbare Form.

b) Die Elektroden. b¹) Planté- und Großoberflächenplatten. — Man rollt zwei Bleiplatten unter Zwischenlegen eines Tuches oder von Kautschukbändern zu einer Spirale auf, stellt sie in 10%ige H₂SO₄, ladet mit 2 Bunsen- oder 3 Daniell-Elementen, entladet nach 15 Min., ladet wieder und fährt so fort unter allmählich immer weniger häufig werdendem Stromwechsel. Diese mehrere Monate dauernde Formierung kann auf etwa 8 Tage abgekürzt werden durch vorhergehende Behandlung der Platten mit verd. HNO₃ (2:1 Vol.). G. PLANTÉ (*Compt. rend.* 49, (1859) 402; 60, (1860) 640; 66, (1869) 1255; 74, (1872) 592; 95, (1882) 480; *Recherches sur l'Electricité, Paris* 1879). Man überzieht die Bleiplatten mit Mennige, die durch den ladenden Strom an der Kathode zu schwammigem Pb reduziert, an der Anode zu PbO₂ oxydiert wird. G. FAURE (*Compt. rend.* 92, (1881) 951). Dadurch wird der Zeit- und Arbeitsverlust, den die wiederholten Ladungen nach PLANTÉ veranlassen, vermieden. Es bilden sich zuerst auf rein chem. Wege aus der Mennige an ihrer Oberfläche PbO₂ und PbSO₄, gehen in Pb und PbO₂ über und lassen weitere Einw. zu. J. H. GLADSTONE u. A. TRIBE (*Wied. Ann. Beibl.* 6, 688, 949; *J. B.* 1852, 148). Die spiralig aufgewickelten Bleiplatten werden durchlöchert. ELWELL u. PARKER (*C.-B. Elektrotechn.* 1883, 641). Man gießt aus Weichblei Platten mit wagerechten Rippen. GEBR. TUDOR bei F. PETERS (*Angew. Elektrochem., Wien* 1897, I, 236) und L. JUMAU (*Accumulateurs élect., 2. Aufl., Paris* 1907, 551). Hieraus hat sich die Großoberflächenplatte der ACCUMULATEUREN-FABRIK A.-G. entwickelt. Solche Platten werden praktisch nur als positive Polelektroden benutzt. Man legt abwechselnd gewellte und glatte Bleistreifen übereinander und befestigt die Lagen an einer Scheide aus verschiedenen Stoffen, DE KABATH (*D. R.-P.* 21 689 (1882), 22 690 (1882), oder

wickelt sie auf Hartbleiblech auf und hängt eine Reihe solcher Einheiten in einem Rahmen auf. BLOT (*D. R.-P.* 82238); auch bei C. GRIMM (*Die chem. Stromquellen der Elektriz., München u. Berlin* 1908, 164). Gewellte Bleistreifen werden zu einer Spirale gewickelt und in die Löcher eines Hartbleigitters eingeschoben. CHLORIDE ELECTRICAL STORAGE SYNDICATE LTD. bei JUMAU (684). Die Rippen der Bleibleche werden so eingeschritten, daß Gasabzugskanäle entstehen. KÖLNER ACCUMULATORENWERKE GOTTFRIED HAGEN (*D. R.-P.* 116924 (1899)). — Die Grobflächenplatten erfordern praktisch eine *Schnellformierung*. Diese wird erreicht, wenn die H₂SO₄ stark verd. oder mit Zusätzen versehen wird, die meist einen erleichterten Angriff des Pb bezwecken, oder wenn man ähnlich wirkende andere Lsgg. benutzt. Bei 0.37%ig. H₂SO₄ erhält man (auf glattem Bleiblech) durch 100 Amp.-Stdn. 0.7683 g PbO₂, bei 4.42%ig. 0.7066. F. PETERS (*C.-B. Accumul.* 2, (1901) 293). In 2.4%ig. H₂SO₄ ist die Ausnutzung des O sehr gering. A. ROKOTNITZ (*C.-B. Accumul.* 4, (1903) 215). Zusatz von (NH₄)₂S₂O₈ erhöht die PbO₂-Menge etwas. ROKOTNITZ (240). Zusatz von H₂O₂. G. BÖHMER & Co. (*Ung. P.* 19427 (1900); *C.-B. Accumul.* 2, (1901) 27). Zusatz von Alkoholen. L. EPSTEIN (*Engl. P.* 2807 (1882)). Mit 24 ccm konz. H₂SO₄ und 50 ccm Methylalkohol in 1 l W. bzw. mit 500 ccm H₂SO₄, D. 1.152, und 50 g abs. A. liefern 100 Amp.-Stdn. 3.75 bzw. 5.67 g PbO₂. PETERS (294); Zusatz von Hydroxylamin. Mit 24 ccm konz. H₂SO₄ und 10 g NH₂OH.H₂SO₄ auf 1 l W. 28.5 g PbO₂. PETERS (295). Ameisensäure im Bade ergibt starkes Abblättern des mit ziemlich guter Ausbeute entstehenden PbO₂. PETERS (305). Zusatz von Essigsäure. SWINBURNE (*Elektrot. Z.* 8, (1887) 34); L. EPSTEIN (*Engl. P.* 350 (1890)). Bei 24 ccm konz. H₂SO₄ und (allmählich zugegebenen) 14 ccm 90%ig. Essigsäure auf 1 l W. durch 100 Amp.-Stdn. etwa 139 g PbO₂, PETERS (306); bei 6 ccm konz. H₂SO₄ und 4 ccm 90%ig. Essigsäure in 1 l etwa 100 g PbO₂ unter 44% O-Verbrauch. ROKOTNITZ (263). Die anodische Behandlung in Fettsäuren geht der eigentlichen Formierung in H₂SO₄ vorher. A. LEHMANN (*Engl. P.* 9367 (1899); *C.-B. Accumul.* 1, (1900) 195). Anwendung von HNO₃ oder Nitraten. Man bringt die Bleiplatten zunächst in HNO₃ und formiert dann in verd. H₂SO₄. G. PLANTÉ (*Engl. P.* 3296 (1882)); L. EPSTEIN (*Engl. P.* 350 (1890)). Man formiert in einem Gemisch von verd. H₂SO₄ und HNO₃. TH. PARKER u. P. B. ELWELL (*Engl. P.* 3710 (1882); *C.-B. Elektrot.* 1883, 641); CH. MOSELEY u. TH. PARKER (*Engl. P.* 11307 (1885)); G. GARASSINO (*Engl. P.* 12665 (1892)). Bei 2 ccm konz. H₂SO₄ und 2 ccm HNO₃, D. 1.18, bzw. 10 und 10 ccm in 1 l W. liefern 100 Amp.-Std. 0.8369 bzw. etwa 109 g PbO₂, PETERS (308); bei 12 ccm konz. H₂SO₄ und 10 ccm HNO₃, D. 1.18, in 1 l W. 30.8 Amp.-Stdn. 33.7 g PbO₂ unter 48% O-Verbrauch. ROKOTNITZ (263). Zusatz von Pb(NO₃)₂ zur H₂SO₄. R. N. CHAMBERLAIN (*Am. P.* 712995 (1900); *C.-B. Accumul.* 3, (1902) 314). Mit steigendem Gehalt der H₂SO₄ an KNO₃ kann eine bedeutende Kapazitätssteigerung erzielt werden. Gleichzeitig nimmt an glatten Platten die Haltbarkeit der wirksamen PbO₂-Schicht ab, und es bilden sich stets bedeutende Mengen PbSO₄. Am günstigsten sind etwa 30 g KNO₃ auf 218 g H₂SO₄ in 1 l. G. JUST, P. ASKENASY u. G. MITROFANOW (*Z. Elektrochem.* 15, (1909) 872; *C.-B.* 1910, I, 81). Fluorwasserstoffsäure neben Chloraten oder Nitraten in H₂SO₄. W. MORRISON (*Am. P.* 711997 (1901); *C.-B. Accumul.* 3, (1902) 299). Zusatz von Chloraten und Perchloraten. H₂SO₄ und KClO₃ nebst (NH₄)₂SO₄ oder NaHSO₄ (auch HClO₄, HCl, Halogenide). P. SCHOOR (*Engl. P.* 7513 (1890)). Formiert man eine Grobflächenplatte in 1% KClO₃ enthaltender H₂SO₄, D. 1.06, mit 0.413 Amp. auf 1 qdm entwickelter Oberfläche 24 Stdn., kehrt den Strom 24 Stdn. um, wiederholt dies zweimal, wäscht mit W. aus, trocknet und ladet 60 Stdn. in stark verd. H₂SO₄ auf, so kann man 2 Stdn. mit 0.226 Amp. auf 1 qdm entwickelter Oberfläche entladen und hat die vorgeschriebene Kapazität fast erreicht. SCHMIDT-ALTWEGG (*C.-B. Accumul.* 5, (1904) 241). Bei 3.5 g KClO₃, 50 g krist. (NH₄)₂SO₄ und 70 g 50%ig. H₂SO₄ auf 1 l W. durch 100 Amp.-Stdn. etwa 100 g PbO₂, PETERS (308), unter rd. 48% O-Verbrauch, ROKOTNITZ (227); bei 80° 116 g PbO₂ unter 51% O-Verbrauch, ROKOTNITZ (252), bei 0° 62 g PbO₂ unter 28% O-Verbrauch, mit Umlauf des Elektrolyten bei Zimmertemp. 142 g PbO₂ unter 63% O-Verbrauch. ROKOTNITZ (261). In 19.9 g (NH₄)₂SO₄, 0.1 g KClO₃ und 2 ccm 50%ig. H₂SO₄ auf 1333 ccm W. liefern 37.4 Amp.-Stdn. 26.8 g PbO₂ unter Verbrauch von 31% des ber. O, bei Ersatz des KClO₃ durch KClO₄ 37 Amp.-Std. 2.9 g PbO₂ unter 3.7% O-Verbrauch. ROKOTNITZ (228). KClO₄ enthaltende verd. H₂SO₄. L. LUCAS (*D. R.-P.* 90446 (1896)). Durch Schwammbleib. B. tritt Kurzschluß auf. PETERS (321). HClO₄ enthaltende Bäder sind lange praktisch benutzt worden. PETERS. Zusatz von KMnO₄. L. EPSTEIN (*Engl. P.* 2807 (1882) u. 350 (1890)); W. SCHÄFER u. A. HEINEMANN (*Engl. P.* 17566 (1894)); ACCUMULATORENWERKE HIRSCHWALD, SCHÄFER u. HEINEMANN (*D. R.-P.* 80420 (1893)). Bei 24 ccm konz. H₂SO₄ und 0.1083 g KMnO₄ in 1 l W. durch 100 Amp.-Stdn. 2.15 g PbO₂. F. PETERS

(*C.-B. Accumul.* 3, (1902) 83 [II]). Zusatz von Cr-O-Verbindungen. K₂Cr₂O₇ (oder K₂CrO₄ oder CrO₃), H₂SO₄ und HNO₃. TH. u. CH. CUTTRISS (*Engl. P.* 2135 (1882)). K₂Cr₂O₇ oder Chromalaun und verd. H₂SO₄ geben wenig PbO₂. PETERS (II, 83). Zusatz von H₂S. SÄCHSISCHE AKKUMULATORWERKE A.-G. (*D. R.-P.* 127275 (1900); *C.-B. Accumul.* 3, (1902) 35). SO₂ enthaltende Lsg. erzeugt keine schädlichen Stoffe und gestattet die Formierung in 24 Stdn. H. BECKMANN (*D. R.-P.* 110228 (1899); *C.-B. Accumul.* 1, (1900) 146). Sulfite. Die schwach alkal. Lsg. von Na₂SO₃ (10 und 20 g in 1 l W.) liefert wenig PbO₂ (1,6 und 1,3 g), die sauer reagierende von NaHSO₃ (10 g in 1 l) mehr (mindestens 10 g durch 100 Amp.-Std.). Zusatz von (NH₄)₂C₂H₃O₂ ist nicht empfehlenswert. F. PETERS (*C.-B. Accumul.* 4, (1903) 274 [III]). Alkali- oder Ammoniumsulfat-Lsg. ist zur positiven Formierung von Bleischwamm geeignet, THE PRIMARY BATTERY CO. LTD. (*D. R.-P.* 35718 (1885) u. 39391 (1886)), H. STRECKER (*D. R.-P.* 106233 (1898)), bei 150 g in 1 l für die von Bleiblech zu wenig wirksam. PETERS (II, 81). MgSO₄-Lsg. mit 1 T. krist. Salz auf 2 T. W. liefert dickere PbO₂-Schichten als H₂SO₄, wenn sie neutral gehalten wird, D. G. FITZ GERALD (*Engl. P.* 12350 (1884)), THE PRIMARY BATTERY CO. LTD. (*D. R.-P.* 34092 (1885) u. 35718 (1885)), auch in saurer Lsg., W. HARRIS u. R. J. HOLLAND (*Engl. P.* 251 (1897)); bei 150 und 600 g krist. Salz in 1 l W. ohne Neutralisation durch 100 Amp.-Std. nur 0,12 g PbO₂, PETERS (II, 112); bei 30 g krist. MgSO₄ und 20 g Na₂SO₄ in 1 l W. 3,54 g PbO₂. PETERS (II, 140). Alaun kann statt des MgSO₄ benutzt werden, HARRIS u. HOLLAND, liefert nur Spuren PbO₂. PETERS (II, 141). (NH₄)₂SO₄ und Hydroxylamin. 40 g (NH₄)₂SO₄ und 15 g NH₂OH.HCl in 1 l W. geben mit 100 Amp.-Std. 2,16 g PbO₂, PETERS (II, 141); 50 g (NH₄)₂SO₄ und 25 g (NH₂OH)₂H₂SO₄ in 1 l W. mit 28 Amp.-Std. 8,3 g PbO₂ unter 90% O-Verbrauch. ROKOTNITZ (239). (NH₄)₂SO₄ und Essigsäure (60 g und 14 cem 90%ig.) mit 100 Amp.-Std. 120 g PbO₂. PETERS (II, 246). Pyrosulfate im Bade beschleunigen die Formierung, wenn der Strom sehr oft umgekehrt wird. L. EPSTEIN (*Engl. P.* 2807 (1882)). Ohne Stromwendung entsteht in 5- und 10%ig. K₂S₂O₇-Lsg. durch 100 Amp.-Std. nur 1,4 und 0,9 g PbO₂. PETERS (II, 247). Natriumsulfat und -bisulfat. Eine 24 g krist. Na₂SO₄ und 10 g NaHSO₄ in 1 l W. enthaltende Lsg. ist zu wenig wirksam. Dasselbe gilt von einem Gemenge von KHSO₄ und NaC₂H₃O₂ (24,5 g und 0,6 g krist. in 1 l W.), das unter die von C. LUCKOW (*D. R.-P.* 84423 (1894)) empfohlene Mischungen fällt. PETERS (II, 247). Dagegen erhält man in KHSO₄ und KNO₃ (24,5 g und 0,4 g) durch 100 Amp.-Std. bis 109 g PbO₂, in KHSO₄ und KClO₃, P. SCHOOP (*Engl. P.* 7513 (1900)), (24,5 g und 0,4 g in 1 l W.) 183 g PbO₂, das allerdings an glatten Platten schlecht haftet. PETERS (III, 273). Na₂SO₄ und KClO₃ (99,5 und 0,5 T. in 1 1/2 %ig. Lsg.) empfiehlt C. LUCKOW (*D. R.-P.* 91707 (1894); vgl. a. 99121 (1897)). In 19,9 g (NH₄)₂SO₄ und 0,1 g KClO₃ auf 1333 cem W. entstehen durch 33,3 Amp.-Std. 12,9 g PbO₂ unter Verbrauch von 16,6% des ber. O, also um mehr als die Hälfte weniger als in dem saueren Elektrolyten; in 46,7 g K₂SO₄ und 30 g KClO₃ auf 1 l W. durch 23 Amp.-Std. 50,4 g PbO₂ unter 82,2% O-Verbrauch. ROKOTNITZ (237). Ungeeignet sind [unter den Vers.-Bedingungen] Gemenge von KHSO₄ und Borax, von KClO₃ und Alaun, KClO₃ bzw. KClO₄, NaC₂H₃O₂ und Essigsäure, von Na₂HPO₄ und NaHSO₄. PETERS (273). In Na₂S₂O₃-Lsg. (20 g in 1 l W.) entsteht PbS, das auch bei Ggw. von Na₂SO₃, weniger bei der von Alaun überwiegt. Bei 4 g Na₂S₂O₃ und 25 g Alaun in 1 l W. liefern 100 Amp.-Std. 11 g PbO₂. PETERS (III, 285). Phosphorsäure und Natriumphosphat in 1%ig. Lsg. geben PbO. Besser: Man formiert in 10%ig. Na₂HPO₄-Lsg. bei 80° 24 bis 36 Stdn. unter 2,6 Volt, reduziert mit 1 Amp./qdm in H₂SO₄, D. 1,18, bis zur reichlichen H-Entw., wässert 12 Stdn. und oxydiert etwa 2 Tage. F. FISCHER (*Z. Elektrochem.* 16, (1910) 356). Carbonate. In Lsgg. von je 60 g (NH₄)HCO₃, (NH₄)₂CO₃ und Na₂CO₃ [für gepastete Platten von A. JAMIESON (*Am. P.* 657659 (1897) vorgeschlagen)] entsteht äußerst wenig PbO₂, in einer Lsg. von 30 g Na₂CO₃, 4 g KClO₃ und 30 g (NH₄)₂SO₄ in 1 l W. durch 100 Amp.-Std. etwa 9 g. PETERS (III, 285). 10%ige Na₂CO₃-Lsg. liefert durch 37 Amp.-Std. 10,2 g PbO₂ unter 13% O-Verbrauch. ROKOTNITZ (262). Alkali- und Erdalkalihydroxyde in 1%ig. Lsg. C. LUCKOW jr. (*Engl. P.* 24960 (1899); *C.-B. Accumul.* 2, (1901) 65). Alkalihydroxyde erscheinen ungeeignet; bei 0,9 g NaOH und 19,2 g NaCl in 1 l W. liefern 100 Amp.-Std. 15 g PbO₂. PETERS (III, 286). Durch 10%ige NaOH entstehen bei 37 Amp.-Std. 15,7 g PbO₂ unter rd. 19% O-Verbrauch. ROKOTNITZ (262). Ammoniak. Gehalt der Lsg. höchstens 2%. Man erhält fester haftende PbO₂-Schichten als sonst und die doppelte Menge PbO₂. F. PETERS (*D. R.-P.* 132450 (1901); II, 202). In 6 bzw. 11%ig. NH₃ (D. 0,975 bzw. 0,955) erzeugen 100 Amp.-Std. 93 bzw. 89 g PbO₂. PETERS

(III, 286). NH₃ und Sulfate. Bei 12 ccm 10%ig. NH₃ und 25 g (NH₄)₂SO₄ in 1 l W. entstehen durch 100 Amp.-Std. 112 g PbO₂, das zum größten Teil gut haftet. F. PETERS (*C.-B. Accumul.* 5, (1904) 1 [IV]). Bei 100 g 10%ig. NH₃ und 50 g (NH₄)₂SO₄ in 1 l W. liefern 28 Amp.-Std. 0.64 g PbO₂, während die Gasanalyse 92% O-Verbrauch ergibt. ROKOTNITZ (238). Durch nachheriges Formieren in H₂SO₄ ist die PbO₂-Menge zu vergrößern. ROKOTNITZ (251). Wie der Zusatz von (NH₄)₂SO₄ scheint der von Na₂SO₄ zu wirken. PETERS (IV, 2). Andere Zusätze zum NH₃ drücken die Menge des PbO₂ herab. PETERS (IV, 2, 13, 26, 38). Bei 1333 ccm 1%ig. NH₃, dem 19.9 g (NH₄)₂SO₄ und 0.1 g KClO₃ zugesetzt sind, liefern 31.7 Amp.-Std. 3.5 g PbO₂ unter 93% O-Verbrauch; bei 1% NH₃, 50 g (NH₄)₂SO₄ und 3.5 g KClO₃ in 1 l 4.6 g PbO₂ unter 91% O-Verbrauch; bei 0.5% NH₃, 50 g (NH₄)₂SO₄ und 12.5 g (NH₂OH)₂H₂SO₄ in 1 l 28 Amp.-Std. 1.74 g PbO₂ unter 86% O-Verbrauch. ROKOTNITZ (238). Sulfosäurederivate des Methans oder seiner OH-Substitutionsprodd., die durch Einw. von H₂SO₄, SO₃ oder rauchender H₂SO₄ auf CH₃OH, Methylschwefelsäure, A., Acetaldehyd, Essigsäure u. ä. entstehen, sind in Mengen von 0.1% sehr wirksame Zusätze zum Elektrolyten, die unschädlich für die fertigen Platten sind, weil sie bei der Elektrolyse nur H₂SO₄ und CO₂ liefern. J. DIAMANT (*D. R.-P.* 157 195, 26. 3. 1903; *C.-B. Accumul.* 5, (1904) 88). — Man erzeugt durch Niedrighalten der Spannung (nicht über 2 Volt) zunächst PbO. POLLAK (*D. R.-P.* 97 821 (1897)). So sind in H₂SO₄, D. 1.3, durch 29 Amp.-Std. 0.32 g PbO₂ unter 0.37% O-Verbrauch zu erhalten. ROKOTNITZ (252). Man reduziert fünfmal das in H₂SO₄, D. 1.02, sich bildende PbO₂ durch Zusatz von Glukose, Oxalsäure o. ä. und ladet dann das PbO in der gewöhnlichen H₂SO₄ auf. L. LEJEUNE (*D. R.-P.* 150 620 (1902); *C.-B. Accumul.* 5, (1904) 100). — Die Temp. soll beim Formieren nicht über 46° steigen. H. M. MARTIN (*Am. P.* 704 751 (1901); *C.-B. Accumul.* 3, (1902) 227). — Die Formierung des Pb wird beschleunigt, wenn man es mit leicht oxydierbaren Metallen (z. B. Alkali- oder Erdalkali-) legiert. J. WALTER (*Z. Elektrochem.* 3, (1896/97) 449; *J. B.* 1897, 919).

b²) *Gepastete Platten.* — Als Träger der wirksamen M. dient meist Hartblei. Dieselben Vorzüge und den Vorteil, daß das Nachkochen vermieden wird, hat eine Legierung aus Pb mit 0.5 bis 1% Natrium. ACCUMULATOREN-FABRIK A.-G. (*D. R.-P.* 298 812, 9. 9. 1915). Man bringt auf den Träger Mennige auf, die beim Formieren an der Anode zu PbO₂ oxydiert, an der Kathode zu schwammigem Pb reduziert wird. G. FAURE (*Compt. rend.* 92, 951; *J. B.* 1881, 92). Statt Pb₃O₄ kann auch ein anderes Oxyd oder ein Salz des Pb benutzt werden. G. FAURE (*D. R.-P.* 19 026 (1881)). Dieser Ueberzug wurde [vgl. S. 228] zunächst (GEBR. TUDOR) dazu benutzt, den positiven Polelektroden die nötige Kapazität zu geben, ehe die Blaisee genügend durchformiert war. Jetzt stellt man für größere Sammler die positiven Polelektroden unmittelbar aus Weichblei her [s. unter b¹)], während man für die negativen PbO in Hartbleigebilde (meist Gitter) einträgt und dann reduziert. Das PbO (bei kleineren Akkumulatoren im Gemisch mit Pb₃O₄ für die positiven Gitter) wird vor dem Einstreichen in die Gitter mit W. oder verd. H₂SO₄ [vgl. dazu Z. STANECKI (*D. R.-P.* 134 175; *Engl. P.* 813 (1900); *C.-B. Accumul.* 1, (1900) 208) und die Unters. von F. PETERS (*C.-B. Accumul.* 1, (1900) 227, 259)] zu einem steifen Brei angemacht. Damit dieser besser erhärtet und ein möglichst poröses Pb liefert, hat man zum Pastieren eine Unzahl der verschiedensten andern Mittel vorgeschlagen, von denen einige als Beispiele angeführt seien. PETERS. Man mischt fein zerteiltes Pb oder Pb-Verbb. mit Leinöl und Manganoborat. F. GRÜNWARD (*D. R.-P.* 73 042 (1893); *J. B.* 1894, 240). Bleioxyde werden mit verd. Lsgg. der ätherischen Oele von Cypressen, Birken und Fichten angemacht, A. HEINEMANN (*D. R.-P.* 107 726 (1898); *C.-B. Accumul.* 1, (1900) 87), werden mit Lsgg. von Teerdestillationsrückständen (die bei 230° bis 260° zurückbleiben) in A., Petroläther oder Bzl. zu Platten geformt, und diese nach dem Verdunsten des Lösungsmittels in verd. H₂SO₄ getaucht. W. BÖSE

(*D. R.-P.* 78 865 (1892); *J. B.* 1895, 352). Die Oxyde werden mit Anthracen-sulfosäuren gemischt. W. BÖSE (*Engl. P.* 11 532 (1892); *Z. Elektrochem.* 1, (1894/95) 138). Man löst Anthracen in sd. Eisessig, sättigt nach dem Abkühlen mit Bleioxyden, verd. mit A. oder Ae. und macht mit dieser Fl. die Bleioxyde an. FIEDLER u. JÄCKEL (*Russ. P.* 3985 (1898)); TH. MÜLLER (*Engl. P.* 22 606 (1900); *C.-B. Accumul.* 2, (1901) 12, 140). Der zum Pastieren bestimmten H₂SO₄ wird eine mit A. versetzte Lsg. von Asphalt in Benzin zugefügt. C. T. J. OPPERMAN (*Am. P.* 706 444 (1902); *C.-B. Accumul.* 3, (1902) 250); ALBION BATTERY CO. LTD. (*D. R.-P.* 144 492 (1902); *C.-B. Accumul.* 4, (1903) 223). Glycerinschwefelsäure liefert schnell erhärtende Massen. P. SCHOOP (*Z. Elektrochem.* 1, (1894/95) 414). Eine M. aus Bleioxyden und Glycerin [vgl. S. 197] mit Zusatz von A. oder mit einer alkoh. Lsg. von Aceton erhärtet langsam und läßt sich demzufolge in Formen gießen. W. B. BARY, W. SWIATSKY u. J. WETTSTEIN (*D. R.-P.* 97 454, 2. 7. 1897; *J. B.* 1898, 176). Man macht die Bleioxyde an mit Lsgg. von Phenol, HAMMACHER (*Engl. P.* 9937 (1895); *Z. Elektrochem.* 2, (1895/96) 422); von Aloin, LINDE (*Engl. P.* 3091 (1906)), FR. VOGEL (*C.-B. Accumul.* 2, (1901) 4); mit Lsg. von Phenol in wss. NaOH, E. LEIMER (*C.-B. Accumul.* 4, (1903) 63); mit der Mischung von 1 T. 10 %ig. Phenollsg. und 3 T. 10 %ig. Pb(C₂H₃O₂)₂-Lsg. L. FIEDLER (*Engl. P.* 5493 (1906); *C.-B. Accumul.* 8, (1907) 78). Man setzt dem zum Anmachen benutzten angesäuerten W. 50 % Pyridin zu und taucht die trocknen Platten abwechselnd in schwefelsaures W. und in eine Mischung aus 6 T. W., 3 Pyridin und 1 Alkohol. H. WEYMERSCH (*Engl. P.* 15 017 (1899); *C.-B. Accumul.* 1, (1900) 319, 407). Eine mit der Lsg. von 350 T. Lecithin, 10Pb(C₂H₃O₂)₂, 10Pb(NO₃)₂ und 10HgSO₄ in 1 l W. hergestellte Paste wird in kurzer Zeit sehr hart. F. J. GERARD u. L. FIEDLER (*Engl. P.* 6786 (1905); *C.-B. Accumul.* 7, (1906) 119). Das aus stark verd. Butter- oder Milchsäure beim Anrühren mit überschüss. PbO unter Ausschluß anderer Zusätze erhaltene basische Salz erstarrt auf dem Masseträger bald zu einem steinharten Kuchen. E. MARCKWALD (*D. R.-P.* 99 572 (1896); *J. B.* 1898, 176). Mit Erucasäure hergestellte Platten sollen kein Harz zurückhalten. P. BENDA (*D. R.-P.* 139 169 (1901); *C.-B. Accumul.* 4, (1903) 68). Man macht die Bleioxyde mit Lsgg. der Sulfinensäuren oder Sulfine an, F. W. SCHMIDT-ALTWEGG (*D. R.-P.* 138 228 (1901); *C.-B. Accumul.* 4, (1903) 5); mit 1 Vol. einer Lsg. von 1.5 bis 2 T. Harnstoffsulfat in 4 bis 6 T. W. und 1.5 bis 2 Vol. H₂SO₄, D. 1.2. S. A. ROSENTHAL (*Engl. P.* 12 700 (1902); *C.-B. Accumul.* 4, (1903) 194). Man verreibt PbO, dem fein verteiltes Pb beigemischt sein kann, mit Alkalisilikatlg. zu einer plastischen M., trägt in das Gitter ein und härtet in (NH₄)₂SO₄- oder MgSO₄-Lsg. B. KUETTNER (*Engl. P.* 17 490 (1900); *C.-B. Accumul.* 2, (1901) 323). Ein Gemisch von Bleioxyden und Alaunkristallen wird mit wss. KOH von 6° bis 7° Bé. angerührt. H. SCHLOSS (*D. R.-P.* 112 888 (1899); *C.-B. Accumul.* 1, (1900) 300). Man befeuchtet ein Gemisch aus 85 bis 92 % PbO und 15 bis 8 % PbCO₃ sehr schwach mit dünner Alkalihydroxydlsg. H. STRECKER (*D. R.-P.* 106 233 (1898); *C.-B. Accumul.* 1, (1900) 15). Man mischt fein verteiltes Pb oder PbO mit H₂O₂. R. RODRIAN (*Engl. P.* 216 (1900); *C.-B. Accumul.* 2, (1901) 113); G. BÖHMER & CIE. (*Ung. P.* 19 427 (1900); *C.-B. Accumul.* 2, (1901) 27). — PbS kann zum Pastieren des negativen Gitters benutzt werden. A. POUTEAUX u. A. WOLFF (*Am. P.* 690 181 (1901); *C.-B. Accumul.* 3, (1902) 57). Man knetet die Bleioxyde mit (NH₄)HS-Lsg. H. FREDET (*Franz. P.* 328 856 (1903); *C.-B. Accumul.* 5, (1904) 57). — Man mengt in die PbO-Platten C oder Zucker u. dgl. und erhitzt. Dies erfolgt zweckmäßig unter

Druck (z. B. durch Untertauchen der Form in ein Bleibad) und Abkühlen unter Luftabschluß (z. B. durch Eintauchen der Form in W. unter Nachgießen von Pb durch den Güssel). E. NOLL (*D. R.-P.* 315 592, 17. 11. 1915).

b³) *Verschiedenartige Platten.* — Man mischt dem PbO vor dem Formieren 5% CoO oder MnO₂ bei oder versetzt den Elektrolyten mit Co- oder Mn-Salz. D. TOMMASI (*D. R.-P.* 111 575 (1899); *C.-B. Accumul.* 1, (1900) 272). Das MnO₂ wird unter Reduktion des PbO₂ in HMnO₃ verwandelt, welche die negative Bleiplatte oxydiert. Mn-Verbb. wirken also im Akkumulator als O-Ueberträger von der geladenen positiven zu der geladenen negativen Platte und führen so eine Entladung ohne Stromentnahme herbei. G. v. KNORRE (*Z. Elektrochem.* 3, (1896/97) 362; *J. B.* 1897, 285). Dem PbO (80%) werden Sb (5%), Glycerin (5%) und H₂SO₄ (10%) zugesetzt. H. PRATT u. F. VINCE (*Engl. P.* 18 934 (1903); *C.-B. Accumul.* 5, (1904) 79). — Die negative Polelektrode des Sammlers wird aus schwammförmigem Sb hergestellt. P. J. G. G. DARRIEUS (*D. R.-P.* 81 080 (1894); *J. B.* 1895, 353). Vielfache Verss. sind gemacht worden, als negative Polelektrode Zn zu verwenden. PETERS. Das Zn wird weniger angreifbar, wenn als Elektrolyt Zinksulfat mit saurem Alkaliborat, -selenat, -molybdat oder -wolframat dient, deren Lsg. durch Ameisensäure geklärt werden kann. F. DANNERT (*D. R.-P.* 97 243, 14. 5. 1897).

c) *Das Arbeiten des Akkumulators.* — Die Klemmenspannung des Akkumulators und seine elektromotorische Kraft werden durch ein in den Nebenschluß gelegtes Voltmeter, letztere sofort nach Stromunterbrechung, bestimmt. Ueber die Aenderung ihrer Werte bei den einzelnen Platten geben Messungen mit Hilfeelektroden Aufschluß. Sehr häufig wird nach C. LIEBENOW (*Z. Elektrochem.* 8, (1902) 616) ein Cd-Blech benutzt; auch Cd-Amalgam und kleine Schwammblei- sowie PbO₂-Platten sind brauchbar. F. DOLEZALEK (*Z. Elektrochem.* 5, (1898/99) 533 [I]) wendet die H-Elektrode an. Der schnelle Abfall der Spannung wird durch die Oxydation der negativen Polelektrode bewirkt, F. STREINTZ u. E. AULINGER (*Wied. Ann.* 27, 78; *J. B.* 1886, 264); der Unterschied von Lade- und Entladespannung durch die Unterschiede in der Konz. der H₂SO₄ in der wirksamen Masse bedingt. F. DOLEZALEK (*Wied. Ann.* 65, 894; *J. B.* 1898, 174 [II]). Die EMK. wächst mit der Konz. der H₂SO₄, W. H. PREECE (*Proc. Roy. Soc.* 34, (1883) 160), C. HEIM (*Elektrot. Z.* 10, (1889) 88), GLADSTONE u. HIBBERT (*Elektrot. Z.* 13, (1892) 436), die sich an der positiven Polelektrode stärker ändert als an der negativen, M. MUGDAN (*Z. Elektrochem.* 6, (1899) 309), nach $E = 1.850 + 0.00057 \times z$ [*Anzahl g Säure in 1 l*], F. STREINTZ (*Wied. Ann.* 46, (1892) 449), nach $E = 1.895 + 0.120 \log^{10} c + 0.001 c$ [*c = Mol. H₂SO₄ in 1 l*]. DOLEZALEK (I; *Die Theorie des Bleiaccum.*, Halle 1901, 27 [III]). Die EMK. steigt mit der Temp., G. MEYER (*Wied. Ann.* 33, (1888) 278), STREINTZ; würde bei 0.7 n. H₂SO₄ von ihr unabhängig werden und bei noch verdünnter steigen, wenn die Temp. fällt. F. DOLEZALEK (*Z. Elektrochem.* 6, (1899/1900) 517). Der Temp.-Koeffizient der EMK. in Abhängigkeit von der Säuredichte läßt sich aus der Verd.-Wärme der H₂SO₄ ber. R. THIBAUT (*Z. Elektrochem.* 19, (1913) 881). — Der innere Widerstand beträgt je nach der Zellengröße gewöhnlich nur wenige Hundertstel bis wenige Zehntausendstel Ohm. Er sinkt während der Ladung, nach W. H. PREECE (*Proc. Roy. Soc.* 38, 348; *J. B.* 1885, 253) z. B. von 0.0060 auf 0.00170 Ohm, und steigt während der Entladung, nach E. HAAGN (*Z. Elektrochem.* 3, (1896/97) 421) z. B. von 0.0177 auf 0.0516 bzw. von 0.0095 auf 0.020 Ohm. Der Widerstand sinkt bei der Ladung schnell bis zu einem während des weiteren Verlaufs der Ladung unveränderlichen Wert

(0.009 bis 0.014 Ohm). Er ändert sich bei der Entladung zunächst nicht und steigt später ziemlich proportional mit der Zeit an. W. HALLWACHS (*Wied. Ann.* 12, 84; *J. B.* 1884, 243). Für den geladenen Akkumulator ist der Widerstand zu 95% durch den Widerstand der Säure bedingt. Bei normaler Entladung nimmt der Widerstand der negativen Polplatte fast gar nicht, derjenige der positiven im Anfang langsam, später schneller zu. Die Sulfatisierung der entladenen Anodenplatte vermehrt den Widerstand. Der Spannungsabfall bei der Entladung beruht aber hauptsächlich auf den Konz.-Änderungen an den Elektroden und auf der Zunahme des Widerstands des Masseträgers, namentlich der negativen Platte. Dagegen tritt der eigentliche Widerstand des Akkumulators, der sich aus dem Säurewiderstand und dem Uebergangswiderstand zwischen Säure und Platte zusammensetzt, an Bedeutung zurück. Die Gasentw. bei der Ueberladung vergrößert den Widerstand nicht wesentlich. F. DOLEZALEK u. R. GAHL (*Z. Elektrochem.* 7, (1900/01) 424; *C.-B.* 1901, I, 492). Am Schluß der Ladung steigt der Widerstand durch die Gasentw. wieder etwas an. BOCCALI (*Elektrot. Z.* 12, (1891) 51).

Kapazität: Theoretisch erfordert 1 Amp.-Stde. 4.46 g PbO₂, 3.86 g Pb und 3.66 g H₂SO₄; praktisch sind viel größere Mengen nötig. Doch genügen nach SIEG (*Z. Elektrochem.* 6, (1899/1900) 50) bei gewissen Akkumulatoren 1.4 bis 1.8 g H₂SO₄. Bei diesen wird auch bei schnellen Entladungen das positive Plattensystem nicht schwerer, sondern leichter. Die Kapazität ist abhängig von der Dicke der wirksamen M., C. LIEBENOW (*Z. Elektrochem.* 3, (1896/97) 71), H. A. EARLE (*Electr.*, 20. Sept. 1895; *Z. Elektrochem.* 2, (1895/96) 518), und von ihrer Porosität, S. A. MONTEL (*C.-B. Accumul.* 2, (1901) 233), von der Entladestromstärke, nach C. LIEBENOW (*Z. Elektrochem.* 4, (1897/98) 58) gemäß $K = M : (1 + ai)$, worin i die nicht zu hohe Stromstärke ist, M und a Konstanten darstellen, die für jeden Akkumulator besonders zu ermitteln sind, nach W. PEUKERT (*Elektrot. Z.* 18, (1897) 287) gemäß $i^n \times t = \text{konst.}$, worin n für die einzelnen Systeme verschieden ist und t die Entladezeit darstellt, bestätigt von F. LOPPÉ (*Bull. Assoc. amicale des ingén.-électriciens* 3, (1897) 7), von der D. der H₂SO₄, HEIM, EARLE, A. PFAFF (*C.-B. Accumul.* 2, (1901) 73, 173), in Abhängigkeit von der Plattenart, WEHRLIN, L. JUMAU (*Éclair. él.* 18, (1899) 201), sowie von ihrer Menge, H. WEHRLIN (*C.-B. Accumul.* 2, (1901) 33, 49), und von der Temp. GLADSTONE u. HIEBERT; C. HEIM (*Elektrot. Z.* 22, (1901) 811); C. LIAGRE (*Éclair. él.* 29, (1901) 149); L. JUMAU (*Les Accumul. él.*, 2. Aufl., Paris 1907, 283). Die Abhängigkeit ist bei niedrigen Temp. größer als bei höheren, in der Nähe von 15° mindestens 1% für 1°, bei Großoberflächenplatten weniger ausgesprochen als bei pastierten. Dauernde Erhöhung der Temp. vermindert die Kapazität und die Lebensdauer. O. HILDEBRAND (*Elektrochem. Z.* 15, (1908/9) 119; *C.-B.* 1908, II, 1322). Bei starken Entladeströmen nimmt mit wachsender Stromstärke die kathodische Kapazität schneller ab als die anodische. U. SCHOOP (*Elektrot. Z.* 19, (1898) 102). Die Kapazität wird durch etwas Hg-Salz im Elektrolyten erhöht. W. NERNST u. F. DOLEZALEK (*Z. Elektrochem.* 6, 549; *C.-B.* 1900, I, 1257). — 1 Amp.-Stde. erfordert 11 g Pb. Davon liefern 7.72 g den Strom, 0.77 g werden örtlich verbraucht und 2.51 g nicht angegriffen. C. FÉRY (*Bull. soc. chim.* [4] 25, (1919) 223). — Allgemeine Formel für die Endspannung und Berechnung der Kapazität von Automobilbatterien bei C. W. HAZELET (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 33, (1919) 95). — Lebensdauer: Zu weit getriebene Ladungen und Entladungen führen zu einem Werfen, Buckeln oder Verziehen der positiven Platten, sowie zu einem frühzeitigen Zerfall. Letzterer wird auch durch hohe Stromdichte (z. B. 2 Amp. auf 1 qdm scheinbare Oberfläche) beschleunigt. Die Kapazität der negativen Platten leidet durch Schrumpfen, Sintern oder Verbleien der wirksamen M. Das Schrumpfen ist abhängig von der Art der Paste und ihres Einbringens in die Träger. Es kann verzögert werden, wenn man die Teilchen durch zwischengelagerte

chem. unwirksame Stoffe getrennt hält. Zu dem Zweck bringt man z. B. nach H. RODMAN (*Engl. P.* 5957 (1907); *C.-B. Accumul.* 8, (1907) 182) die fertige getrocknete oder unfertige Platte in gesättigte Ba(NO₃)₂- oder Ba(OH)₂-Lsg. und dann in H₂SO₄ oder Na₂SO₄. Die Schnelligkeit des Schrumpfens wächst mit abnehmender Dicke der Massenschicht, mit der Säuredichte, mit der Anzahl der Entladungen, namentlich wenn diese stets zu Ende geführt werden, sowie mit der Stromstärke dabei und bei den Ladungen. Von Verunreinigungen der H₂SO₄ haben wenig Fe und Cl einen geringen Einfluß auf die Abnahme der Kapazität, einen großen As, HNO₂ und HNO₃. PETERS. Die Lebensdauer hängt wesentlich auch von der Reinheit des Pb ab. Zu seiner Prüfung schließt man einen Streifen davon in 3%ig. H₂SO₄ mit Pt-Blech kurz. Dann gehen die Verunreinigungen des Pb (Cu, Ag, Sn) in Lsg. und sind in ihr nachzuweisen. P. SCHOOP (*Z. Elektrochem.* 1, (1894/5) 412; *J. B.* 1895, 248). Die Haltbarkeit der positiven Platten wird durch Na₂SO₄ begünstigt, weil durch dieses die Lokalströme an ihnen vermindert werden. J. H. GLADSTONE u. W. HIBBERT (*Phil. Mag.* [5] 30, 162; *J. B.* 1890, 326). Läßt man durch geladene unbenutzte Sammler dauernd einen schwachen Ladestrom gehen, so wird die B. großer PbSO₄-Kristalle und die Anreicherung der Säure mit schädlichen org. Stoffen vermieden. M. KUGEL (*D. R.-P.* 310644, 10. 1. 1918; *C.-B.* 1919, IV, 863). — Der Nutzeffekt nimmt mit dem Gebrauch des Akkumulators im allgemeinen zu, vor dem Zerfall wieder ab. Er ist auch von der Ladestromstärke abhängig. HALLWACHS.

Ladung: Ihr Fortgang läßt sich durch die Veränderung in der Konz. der H₂SO₄ messen. Einer Aenderung der D. um 0.005 entspricht eine Ladung von 20 Amp. in 1 Stde. E. FRANKLAND (*Proc. Roy. Soc.* 35, 67; *J. B.* 1883, 203). Es wird erst weit über 1.7 Volt Gas entwickelt, weil an Pb die Ueberspannung für H groß ist. Eine mit PbSO₄ bedeckte Pt-Schale zeigt gegen PbO₂ 1.60 Volt, eine ebensolche Pb-Schale 1.92 Volt. Am Schlusse der Ladung des Akkumulators [bei der sich auf der positiven Polelektrode nur PbO₂ bildet, D. A. MAC INNES (*Am. Electrochem. Soc.; Chem. Met. Engng.* 22, (1920) 727)] steigt die EMK., weil nach dem Verbrauch des festen PbSO₄ die Pb-Konz. der Lsg. schnell sinkt, wodurch für die B. von Pb und von PbO₂ eine höhere Spannung notwendig wird. NERNST u. DOLEZALEK. H wird aus verd. H₂SO₄ zwischen Elektroden aus Pb elektrolytisch bei weniger als 0.5 Volt in unbegrenzten Mengen entwickelt. Ein dauernder Strom geht durch die Pb-Elektroden bei weniger als 0.01 Volt, gleichgültig, ob PbSO₄ in der Lsg. oder auf der Kathode vorhanden ist oder nicht. Die zur Ladung eines Akkumulators nötige Spannung ist in keiner Weise abhängig von oder verknüpft mit der Entw. von H oder O, noch ist sie abhängig von der Aufnahmefähigkeit von Pb für diese Gase. Bei der erwähnten Spannung bilden sich Pb²⁺-Ionen, die mit SO₄⁻-Ionen PbSO₄ geben, während sich an der Kathode H⁺-Ionen entladen. Ist eine vollkommene Umsetzung der Oberfläche der Anode in PbSO₄ eingetreten, so kann dieses durch Oxydation in PbO₂ oder PbS₂O₈ verwandelt werden. Ist die Anode vollständig oder teilweise in PbO₂ übergeführt, so kann sich der Elektrolyt unter B. einiger Oxydationsprodd., einschließlich O, H₂O₂ und H₂S₂O₈, zers. C. J. REED (*J. Phys. Chem.* 5, 1; *C.-B.* 1901, I, 659). Auch nach der Aufladung bleibt die Gasentw. des Akkumulators hinter der eines Knallgasvoltameters zurück, für O allerdings erst nach 2 Tagen. An der Anode treten jedenfalls verwickelte chemische Veränderungen auf. An der Kathode wird viel H durch das Schwammblei eingeschlossen. E. RUMPF (*Z. Elektrochem.* 16, 163; *C.-B.* 1910, I, 1206). Diese Gasmenge ist proportional der Stromstärke. Im

stromlosen Zustand wird das Gas allmählich wieder abgegeben. Während der Entladung ist die Gasabgabe dagegen geringfügig. FR. STREINTZ (*Z. Elektrochem.* 16, 747; *C.-B.* 1910, II, 1269). In der negativen wirksamen M. bildet sich Pb₂H₂ [S. 180]. DRZEWIECKI. Weder dadurch noch durch Okklusion werden beträchtliche Mengen H aufgenommen. Der bei der Ladung im Element verbleibende H reduziert das PbO und PbSO₄ der entladenen Platte. Das Verhältnis dieses „wirksamen“ H zu der elektrolytisch frei werdenden Menge scheint von der Kapazität der Platten abzuhängen. Die Gasentw. an einer geladenen Elektrode erklärt sich dadurch, daß frisch reduziertes Blei H₂SO₄ unter Entw. von H und B. von PbSO₄ zers. M. CANTOR (*Ber. Wien. Akad.* [II] 99, 742; *Monatsh. Chem.* 11, 433; *J. B.* 1890, 326). [S. dazu G. NEUMANN u. F. STREINTZ (*Wied. Ann.* 46, (1892) 431); M. CANTOR (*Wied. Ann.* 47, (1892) 424) und S. 180.] Die Akkumulatensäure enthält stets PbS₂O₈ (in 1 l gegen Ende der Ladung 0.14 g, während der Entladung 0.07 g, im Ruhezustand 0.17 g). Dies erklärt die merkliche Selbstentladung des Akkumulators auch bei ganz reinen Stoffen und vollkommener Isolierung sowie die Beschleunigung der Selbstentladung durch Temperaturschwankungen und Erschütterungen. K. ELBS u. F. W. RIXON (*Z. Elektrochem.* 9, 267; *C.-B.* 1903, I, 1076). — Beim Entladen verschwindet zwischen 1 und 2 g-Aeq. H₂SO₄. Es treten mittlere Oxyde (wie Pb₂O₄) oder basische Salze, wie 4PbO, PbSO₄, auf. MAC INNES. [S. dazu unter d.)]

d) *Theorie des Akkumulators.* — Sulfattheorie: Aus der Unters. der wirksamen MM. und daraus, daß die Konz. des Elektrolyten an H₂SO₄ bei der Entladung sinkt, bei der Ladung steigt, folgt, daß bei der Entladung (→) PbSO₄ entsteht, das bei der Ladung (←) wieder zers. wird: PbO₂ + Pb + 2H₂SO₄ ⇌ 2PbSO₄ + 2H₂O. J. H. GLADSTONE u. A. TRIBE (*Nat.* 25, 221, 461; 26, 602; *Wied. Ann. Beibl.* 6, (1882) 688, 942; *die chem. Theorie der sekund. Batt. nach PLANTÉ u. FAURE, deutsch von R. v. REICHENBACH, Wien 1884*). Bestätigt von ARON (*Elektrot. Z.* 4, (1885) 58, 100); A. CROVA u. P. GARDE (*Lum. él.* 16, (1885) 471; 17, (1885) 219); GÉRARD (*Lum. él.* 27, (1887) 387); W. KOHLRAUSCH u. C. HEIM (*Elektrot. Z.* 10, (1889) 327); GLADSTONE u. HIBBERT; FR. STREINTZ (*Wied. Ann.* 38, (1889) 344; 46, (1892) 449; 53, (1894) 698). Auch in 10%ig. H₂SO₄ bildet sich bei technisch vollständiger Entladung mit hoher Stromdichte (2 Amp./qdm) auf beiden Elektroden wesentlich PbSO₄. M. MUGDAN (*Z. Elektrochem.* 6, (1899/1900) 309). Bei der Ladung entsteht PbO₂, nicht PbO₂aq. STRECKER (*Elektrot. Z.* 12, (1891) 435, 513, 524). Bildet sich auf beiden Elektroden PbSO₄, so ist die Wärmetönung + 88 600 cal. (gegen + 37 000, wenn PbO₂ an der Kathode zu Pb reduziert und + 44 300, wenn dann Pb zu PbSO₄ gel. würde; + 81 500, wenn an der Anode PbO₂ in PbSO₄ überginge), der eine EMK von 1.93 Volt entspricht. TSCHELTZOW (*Compt. rend.* 100, 1458; *J. B.* 1885, 253). Praktische Unters. und die Berechnung der Energie auf thermodynamischem Wege lassen nur die Sulfattheorie als berechtigt erscheinen. F. DOLEZALEK (*Z. Elektrochem.* 4, (1897/98) 349; 5, (1898/99) 533; *die Theorie des Bleiacкумуляtors, Halle 1901*, 13). Sie ist zwar unvollständig, den anderen aber durch Einfachheit und Genauigkeit überlegen. A. JOUVE (*Rev. gén. Chim. pure appl.* 6, (1903) 95, 134). Bei der Entladung verwandelt sich das Pb der negativen Platte zunächst oberflächlich in PbSO₄, dann teilweise in PbO₂; das PbO₂ der positiven sofort in PbSO₄. F. STREINTZ u. G. NEUMANN (*Wied. Ann.* 41, 97; *J. B.* 1890, 327). Das nicht reduzierte PbO₂ verwandelt sich in weniger wirksames Pb₂O₃, das von H₂SO₄ nicht angegriffen wird. FITZ-GERALD (*Lum. él.* 24, (1887) 481). Im Mittel macht 1 Amp.-Stde. 2.24 g H₂SO₄ frei, während die Theorie der doppelten Sulfatierung 3.6 g verlangt. FARBÁKY u. SCHENEK (*Lum. él.* 28, (1888) 295). Ueber den Verbrauch von H₂SO₄ bei der Entladung s. A. PFAFF (*C.-B. Accumul.* 2, (1901) 73, 173). — Bei der Entladung entsteht lederfarbenes (PbO)₅(SO₃)₃ und rotes (PbO₂)₃(SO₃)₂. E. FRANKLAND (*Proc. Roy. Soc.* 16, (1890) 304; *Chem. N.* 60, (1889) 160; *J. B.* 1889, 279). Es bildet sich H₆SO₆, das bei der Entladung auf PbO an der positiven und auf Pb + O an der negativen Platte unter B. von PbSO₄ wirkt, bei der Ladung in SO₃ und H₂O zerfällt, die wieder H₂SO₄ bilden. An der positiven Platte erfolgt dann die Rk. PbSO₄ + O + 3H₂O = PbO₂ + H₆SO₆, an der negativen PbSO₄ + H₂ + 2H₂O = Pb + H₆SO₆. E. FRANKLAND (*Proc. Roy. Soc.* 35, 67; *J. B.* 1883, 203). — Die formierte, aber noch nicht geladene positive M. besteht aus Pb₂O₅. Mit diesem ver-

einigt sich beim Laden entstehendes H₂O₂ zu H₂Pb₂O₇, während sich in der negativen M. Pb₂H₂ bildet. Beim Entladen zerfällt H₂Pb₂O₇ in Pb₂O₅ und H₂O₂, H₂O₂ = H₂ + O₂, Pb₂O₅ + H₂ = Pb₂O₄ + H₂O; an der negativen Platte Pb₂H₂ + O = H₂O + Pb₂, von dem ein At. Pb₂O₆, das andere PbSO₄ bildet. S. DRZEWIECKI (*Bull. soc. intern. Electr.* 6, 414; *Lum. él.* 35, (1890) 290). [S. die Kritik von JUMAU (46).] Der Vorgang ist Pb₂ + H₂SO₄ + Pb₂O₅ ⇌ Pb₂SO₄ + H₂O + 2PbO₂. C. FÉRY (*Bull. soc. chim.* [4] 25, (1919) 223; *Bull. soc. d'encourag.* 131, (1919) 92). — Bei der Ladung und Entladung spielt wahrscheinlich die Trisulfatmetableisäure H₂Pb(SO₄)₃; [s. unter Pb und S] eine vermittelnde Rolle. Sie entsteht bei der Ladung aus PbSO₄, H₂SO₄ und SO₄'' als Zwischenverb., die bald in PbO₂ und H₂SO₄ zerfällt; bei der Entladung durch Lösen von PbO₂ in H₂SO₄, um dann durch H' zu PbSO₄ und H₂SO₄ reduziert zu werden. W. ESCH (*Chem. Ztg.* 27, 297; *C.-B.* 1903, I, 946). — Bei der Ladung bildet sich an der positiven Polelektrode zunächst H₂S₂O₈. Diese wirkt bei der ersten Ladung auf Pb, bei den folgenden auf PbO, sowie auf das bei der Entladung erzeugte PbSO₄ unter B. von PbO und PbO₂. An der negativen Polelektrode wird PbSO₄ zu Pb reduziert. Bei der Entladung wird dieses zu Pb₂O, das PbO₂ zu PbO, und beide liefern mit H₂SO₄ sekundär PbSO₄. G. DARRIEUS (*Bull. soc. intern. Electric.*; *Lum. él.* 44, (1892) 513). Vgl. P. SCHOOP (*Z. Elektrochem.* 1, (1894/95) 293; *C.-B.* 1895, I, 522; *J. B.* 1894, 238; *Handb. d. elektr. Accumul.*, Stuttgart 1898, 487). Die Ggw. von H₂S₂O₈ oder zum mindesten die ihr zugeschriebene Wrkg. ist zu bestreiten. GLADSTONE u. HIBBERT. H₂S₂O₈ ist ein nebensächliches Erzeugnis und für die arbeitsleistenden Rkk. bedeutungslos. Denn bei den niedrigen Stromdichten und der Verd. der H₂SO₄ im Akkumulator können nur sehr unbedeutende Mengen H₂S₂O₈ entstehen, die außerdem weder Pb noch PbSO₄ in PbO₂ überzuführen vermag. Im Gegenteil verschwindet das PbO₂ von einer Pb-Platte beim Eintauchen in H₂S₂O₈ enthaltende H₂SO₄ unter B. von PbO und Entw. von O. K. ELBS u. O. SCHÖNHERR (*Z. Elektrochem.* 1, (1894/95) 473; *J. B.* 1895, 348). Die Einwände sind nicht stichhaltig. SCHOOP. Zusatz von H₂S₂O₈ zu H₂SO₄ erhöht die EMK. des Akkumulators nicht, sondern vermindert sie. Selbst bei 4.9%ig. H₂SO₄ und abnorm hohen Entladestromdichten (1.8 bis 2.5 Amp./qdm) bildet sich weder PbO noch Pb₂O in nachweisbarer Menge, sondern nur PbSO₄. MUGDAN. Die B. von PbO₂ aus PbSO₄ und H₂S₂O₈ und die von PbSO₄ aus Pb₂O bzw. PbO kann nur unter großem Energieverlust erfolgen. Dagegen arbeitet der Akkumulator bei geringen Stromdichten tatsächlich ohne Energieverlust. F. DOLEZALEK (*Die Theorie des Bleiaccumul.*, Halle 1901, 11). — Bei der Ladung entsteht in der positiven wirksamen M. zunächst PbS₂O₈, das später mit H₂O in PbO₂ und H₂SO₄ zerfällt. K. ELBS (*Z. Elektrochem.* 3, (1896/97) 70; 6, (1899/1900) 46). Die Theorie ist, weil die freiwillige Zers. des PbS₂O₈ ein irreversibler Vorgang, NERNST (*Z. Elektrochem.* 3, (1896/97) 78), und der Akkumulator reversibel ist, unhaltbar. DOLEZALEK (*a. a. O.*, 12; *Z. Elektrochem.* 4, 349; *C.-B.* 1898, I, 545). — Der Uebergang der an der Anode vorhandenen Pb^{IV}-Ionen bei der Entladung in Pb^{II} ist die Hauptquelle für die EMK. des Akkumulators. Die verbrauchten Pb^{IV}-Ionen werden aus dem festen PbO₂ ergänzt. Pb^{IV} tritt mit SO₄'' der Lsg. zu festem PbSO₄ zusammen. An der Kathode geht Pb ohne nennenswerten Potentialsprung in Pb^{II} über. Aus diesem und SO₄'' entsteht wieder PbSO₄. Im entladenen Zustande befinden sich an beiden Elektroden Pb^{II}-Ionen. Sie gehen beim Laden an der positiven Polelektrode in Pb^{IV}, an der negativen in Pb^{II} über. Die verbrauchten Pb^{IV}-Ionen werden aus dem festen PbSO₄ nachgeliefert, sodaß die Konz. der SO₄''-Ionen allmählich zunimmt. Die Pb^{IV}-Ionen treten mit den OH'-Ionen aus dem nicht dissoziierten W. zu einer gesättigten Lsg. oder einem Hydroxyd zusammen. Ihre Konz. wird immer größer, ebenso die der H'-Ionen. Sind keine Pb^{II}-Ionen mehr vorhanden, so scheiden sich an der einen Elektrode H⁺, an der andern OH'-Ionen aus, und reichliche Entw. von H und O zeigt Ueberladung des Accumulators an. M. LE BLANC (*Lehrb. d. Elektrochem.*, Leipzig 1896, 223). Der Akkumulator kann als eine Konzentrationskette bezüglich der Pb^{IV}-Ionen aufgefaßt werden. E. ABEL (*Z. Elektrochem.* 7, (1900/01) 732). Vgl. F. FÖRSTER (*Z. Elektrochem.* 3, 525; *J. B.* 1897, 284; *C.-B.* 1897, II, 166). — Im Elektrolyten (Lsg. von PbSO₄ in H₂SO₄) sind außer

Pb^{2+} , SO_4^{2-} , H^+ - und O^{2-} - auch PbO_2^{2-} -Ionen. Beim Laden fallen PbO_2^{2-} und Pb^{2+} sofort aus und ergänzen sich aus dem von den Elektroden in Lsg. gehenden und sich dissoziierenden $PbSO_4$. Ist $PbSO_4$ erschöpft, so scheiden sich H^+ - und O^{2-} -Ionen aus. C. LIEBENOW (*Z. Elektrochem.* 2, (1895/96) 420). Die Existenz von PbO_2^{2-} -Ionen wird dadurch bewiesen, daß bei der Elektrolyse von mit $Pb(OH)_2$ gesättigtem wss. NaOH der Pb-Gehalt der Anodenfl. stark zunimmt, sodaß Na_2PbO_2 dissoziiert wird zu Na^+ und PbO_2^{2-} . C. LIEBENOW mit STRASSER (*Z. Elektrochem.* 2, (1895/96) 653). Vgl. a. DOLEZALEK (24). Erst die Dissoziation des W. in H^+ und OH^- gibt die Möglichkeit der B. von PbO_2 . W. LÖB (*Z. Elektrochem.* 2, (1895/96) 495). — Das Pb und PbO_2 der Akkumulatorelektroden sind Polymere der gewöhnlichen. E. J. WADE (*J. Proc. Inst. El. Eng.* 29, (1900); *Eclair. él.* 32, 25). — Akkumulator mit allotropem Blei. G. ROSSET (*C.-B. Accumul.* 6, (1905) 75, 179, 192; *L'Accumulateur au Plomb ordin. et allotr.*, Paris 1908). S. dazu die Kritik: *C.-B. Accumul.* 7, (1906) 305.

V. Höchste Bleioxyde. — Oxyde mit höherem O-Gehalt als PbO_2 scheiden sich bei der Elektrolyse von Bleisalzlg. (z. B. 300 cem $Pb(NO_3)_2$ mit 0.0106 bis 10 g Pb, 12 cem HNO_3 (36%) und 10 g Cu als $Cu(NO_3)_2$) an der Pt-Anode, namentlich an einer plattinierten, über zunächst niedergeschlagenem PbO_2 ab, in um so größerer Menge, je geringer die Pb-Konz. des Bades wird. A. HOLLARD (*Compt. rend.* 136, (1903) 229; 138, (1904) 142; *Bull. soc. chim.* [3] 29, (1903) 151; 31, (1904) 239).

A. Pb_2O_5 (?). *Blei(5)-oxyd, Bleipentoxyd, Perbleisäure.* — Konnte rein noch nicht dargestellt werden. Entsteht vermutlich als Calciumsalz, wenn man $CaPbO_5 \cdot 4H_2O$ auf etwa 250° in einem Strome reiner Luft erhitzt. Wird vermutlich über 300° zers. G. KASSNER (*Arch. Pharm.* 237, (1899) 416). — Aus dieser hypothetischen Verb. besteht die formierte, noch nicht geladene positive wirksame M. im Akkumulator. S. DRZEWIECKI (*Bull. soc. intern. Electr.* 6, 414; *Lum. él.* 35, (1890) 290). — Schwarz, endothermisch, stark oxydierend. C. FÉRY (*Bull. soc. chim.* [4] 25, (1919) 223).

B. PbO_3 [?]. *Blei(6)-oxyd. Mit $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O . Perbleisäure.* — Bildet sich aus A. beim Laden des Akkumulators an der positiven Polelektrode. DRZEWIECKI.

Blei und Stickstoff.

I. Blei und Stickstoff allein und mit Wasserstoff. A. *Bleinitrid.* — Durch die Entladung des el. Lichtbogens zwischen Pb-Elektroden in N, wenn das Rk.-Prod. sofort stark abgekühlt wird. Man läßt den Bogen in einem fl. Gemisch von 90 % Ar und 10 % N (Sdp. — 187° bis — 190°) übergehen. Entsteht durch gewöhnliche Lichtbogenentladung in N nicht. — Sehr unbeständig. Explosiv. Säuren liefern NH_4 -Salze. F. FISCHER u. F. SCHRÖTER (*Ber.* 43, (1910) 1465).

B. *Bleiazid.* PbN_3 . — Durch Fällen von Bleilsgg. mit wss. N_3H oder in W. l. Aziden. auch in verd. Lsgg. TH. CURTIUS u. J. RISSOM (*J. prakt. Chem.* [2] 58, (1898) 267). Aus der Lsg. von NaN_3 oder $(NH_4)_3N_3$ durch $Pb(C_2H_5O_2)_2$. Absaugen; häufiges Waschen mit Wasser. TH. CURTIUS (*Ber.* 24, (1891) 3345). Man diazotiert Hydrazinnitrat mit $NaNO_2$ derart, daß die Lsg. nicht Lackmus rötet, und setzt unter Rühren zu $Pb(NO_3)_2$ -Lsg. W. R. HODGKINSON (*Engl. P.* 128014, 17. 6. 1918). — Unl. in k. W.; l. in 1 l sd. W. zu etwa 0.5 g. Die Lsg. gibt beim Erkalten farblose glänzende cm-lange Nadeln, die denen des AgCl täuschend ähneln, aber schon bei sehr gelindem Erwärmen mit furchtbarer Gewalt explodieren. CURTIUS. Entsteht bei der Fällung in der Kälte in feinsten Verteilung, bei steigender Temp. in immer größer werdenden weißen Kristallen. Außerordentlich brisant, sodaß es zur Initialzündung für Munition nicht verwendbar ist. 5 cg bringen beliebige Mengen Pikrinsäure oder Trinitrotolul zur Detonation; 1 cg erhöht die Anfangsgeschwindigkeit bei Knallquecksilber und Schwefelstickstoff sehr stark. Die Kristalle zerfallen spontan. Sonst Empfind-

lichkeit gegen Schlag bei 235 mm Fallhöhe; Explosionstemp. 350°, noch größer bei den Kristallen. L. WÖHLER (*Z. angew. Chem.* **24**, (1911) 2095). Die Detonationsgeschwindigkeit dürfte kaum an die des Knallquecksilberazids heranreichen, liegt der des AgN₃ nahe. A. STETTbacher (*Z. ges. Schieß.* **10**, (1915) 193). Die Schlagempfindlichkeit wird größer mit wachsender Menge: 0.1 und 0.2 g werden gerade noch explosiv zers. bei 170 mm Fallhöhe des 0.6 kg wiegenden Fallhammers bei 2.14 qmm Stempelfläche; 0.05 g bei 145 mm; Schlagarbeit 4.76 bzw. 4.06 mkg/qcm. Verpuffungsgrenzt. 327°. L. WÖHLER u. M. MARTIN (*Z. angew. Chem.* **30**, (1917) 36). Vgl. a. MARTIN (*Habilitationschrift, Darmstadt 1913*, 23). Die Schlagempfindlichkeit ist bei 30% W. enthaltendem dieselbe wie für trocknes PbN₆; sehr scharf getrocknetes etwas (um 20 mm Fallhöhe) größer. L. WÖHLER u. W. KRUPKO (*Ber.* **46**, (1913) 2055). Kann ohne Explosion bei 245° bis 250° zers. werden. A. R. HITCH (*J. Am. Chem. Soc.* **40**, (1918) 1195). Läßt sich, ohne an Detonationskraft einzubüßen, gefahrlos handhaben in Mischung mit 1 bis 20% Sprenggelatine. W. G. HUDSON für E. I. DU PONT DE NEMOURS & Co. (*Am. P.* 1329525, erteilt 3. 2. 1920). Bleibt (trocken) im Dunkeln bei 115° in 24 Stdn. so gut wie vollständig unverändert; erfährt erst bei 170° geringen Gew.-Verlust, 125 g in 24 Stdn. 0.05 g. WÖHLER u. KRUPKO (2053). Sonnenlicht bedeckt sehr bald mit einer durch Pb dunkelbraun gefärbten Schicht, die die explosiven Eigenschaften nicht ändert, WÖHLER; zers. das trockne schneller als HgN₃, wobei, wenn $\frac{3}{4}$ in Subazid hätte umgewandelt sein können, die Schlaghöhe für die Explosion, die Entzündungstemp. (345°) und die Brisanz unverändert bleiben, unter Umwandlung der Färbung in graugelb bis graubraun. An der Luft bildet sich basisches Azid [s. 240], unter W. (Färbung kanariengelb bis chamois, auch orange bis rotbraun, je nach der Oberfläche) außerdem fein verteiltes Pb(OH)₂, wodurch die explosiven Eigenschaften geändert werden. Zugleich (30 Stdn.) weist das Filtrat neben Spuren Pb viel NH₃ auf, das im Dunkeln nicht entsteht. Die B. von NH₃ ist bedingt durch die drei gleichzeitigen nicht gekuppelten Vorgänge: PbN₆ + 2H₂O = Pb(OH)₂ + 2HN₃; PbN₆ (im Licht) = Pb + 3N₂; Pb + HN₃ + 2H₂O = Pb(OH)₂ + N₂ + NH₃. WÖHLER u. KRUPKO (2052). W. zers. bei anhaltendem Kochen sehr allmählich unter Abscheidung einer nicht explosiven Pb-Verb. und Verflüchtigung von NH₃. Unl. in konz. wss. NH₃. Ll. in w. Essigsäure unter allmählicher Zers. Frisch gefällt l. in Pb(C₂H₃O₂)₂. CURTIUS. — Wurde in der Technik wohl zuerst von MATTER eingeführt. H. GOLDSCHMIDT (*Ver. d. Chem.; Chem. Ztg.* **44**, (1920) 679). — Gef. 71.33 u. 71.40% Pb (ber. 71.13). CURTIUS.

Aus PbN₆ oder einem andern Nitrid besteht sehr wahrscheinlich der locker haftende rötlichbraune Ueberzug, der sich auf Bleianoden bei Elektrolyse 30%ig. NaN₃-Lsg., namentlich auf Drehanoden bei 2 Amp/qdm, bildet. — Ll. in verd. HNO₃, langsamer l. in H₂SO₄ unter Brausen. J. W. TURRENTINE (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 822).

C. *Bleimid.* PbNH. — Man trägt in eine Lsg. von KNH₂ in fl. NH₃ langsam in kleinen Anteilen PbJ₂-Lsg. ein, bis sich eine beträchtliche Menge orangeroter Nd. gebildet hat, schüttelt sorgfältig durch und läßt 2 Stdn. oder länger stehen. Der Nd. färbt sich dabei dunkler und geht in eine dichte pulverförmige M. über. Einw. von KNH₂ auf Pb(NO₃)₂ in NH₃-Lsg. gibt Prodd., die mehr oder weniger mit basischen Salzen verunreinigt sind. — Rotbraun, dicht, amorph. Explodiert heftig durch Erhitzen, W. oder verd. Säuren. Das durch langsame Einw. von Wasserdampf zers. ist ll. in verd. Essigsäure oder in wss. KOH. E. C. FRANKLIN (*J. Am. Chem. Soc.* **27**, (1905) 820; *Z. anorg. Chem.* **46**, (1905) 28).

| | Berechnet | FRANKLIN. | |
|----|-----------|-----------|------|
| | | Gefunden | |
| Pb | 93.3 | 93.2 | 92.2 |
| N | 6.3 | | 6.4 |

II. Blei, Stickstoff und Sauerstoff. II^a. Allein.

A. *Bleioxynitrid*. [?] — Durch anhaltendes Glühen von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in einem nicht zu kleinen bedeckten Porzellantiegel über der Spirituslampe bildet sich an der Oberfläche und im Inneren der M. ein schmutzig gelbroter amorpher Körper, der bei heftigem Glühen zu PbO wird, mit HNO_3 oder Essigsäure 3.64 bis 5.99% N entwickelt, sonst nur PbO mit etwas Pb_2O_4 enthält. BLEY (*J. prakt. Chem.* 39, (1846) 23). Ist ein Gemenge von PbO mit Pb_2O_4 . STAMMER (*Ann.* 70, (1849) 296); enthält Bleinitridoxyd. BLEY (*J. prakt. Chem.* 50, (1850) 380).

B. *Basisches Bleiazid*. PbO, PbN_6 . — 1. und 2. Aus PbN_6 und $\text{Pb}(\text{OH})_2$. L. WÖHLER (*Z. angew. Chem.* 24, (1911) 2096). — 1. Man erhitzt PbN_6 (1 bis 2 g) mit der ber. Menge von frisch gefälltem $\text{Pb}(\text{OH})_2$ unter W. im langhalsigen Kolben unter häufigem Schütteln 20 Stdn. auf sd. Wasserbade, filtriert und trocknet. Beste Darst. L. WÖHLER u. W. KRUPKO (*Ber.* 46, (1913) 2054). — 2. Man arbeitet wie nach 1. im Druckrohr bei 140° 12 bis 15 Stdn. und schlämmt die Blättchen von den Nadeln des unveränderten spez. schwereren PbN_6 ab. Beim langsamen Abkühlen kann das unveränderte PbN_6 in so großen Nadeln krist., daß es freiwillig explodiert und durch Initiierung die ganze M. zur Detonation bringt. WÖHLER u. KRUPKO. — 3. In sd. Aufschwemmung von PbN_6 wird CO_2 -freie Luft geleitet, bis die abgetriebene Menge HN_3 die ber. Menge von vorgelegtem $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -W. gerade neutralisiert hat (Phenolphthalein Indikator). Die bei 2. vorhandenen Gefahren werden vermieden. Das leichte und schwere Schlämmprod. sind mkr. und analytisch gleich. WÖHLER u. KRUPKO. — Sechseckige doppelbrechende Blättchen. WÖHLER u. KRUPKO. Verpufft schwach. Empfindlichkeit gegen Schlag 280 (nach (2) 275) mm Fallhöhe, gegen Erhitzen (Entzündungstemp.) 390° , also beide geringer als bei PbN_6 , ebenso die Brisanz, sodaß die Verb. bei Munition als Ersatz für Knallquecksilber verwendbar ist. WÖHLER; WÖHLER u. KRUPKO. Ein Gemenge von PbO und PbN_6 zeigt bei 1:1 Mol. dieselbe Empfindlichkeit gegen Schlag und Wärme wie reines PbN_6 , bei 2:1 etwas erhöhte Entzündungstemp. (375°), bei 3:1 und 4:1 stärker erhöhte Temp. und verminderte Schlagempfindlichkeit (405° und 265 mm, 415° und 295 mm). — Gef. nach (1) 80.3% Pb, (2) 80.04, (3) 79.67 (leichtes Prod.) und 79.87 (schweres Prod.) (ber. 80.5). WÖHLER u. KRUPKO.

C. *Bleihyponitrite*. a) *Basisch*. $\text{PbO}, \text{PbN}_2\text{O}_2$. — Ein basisches Salz (oder $\text{Pb}(\text{OH})_2$?) ist vielleicht der nach b) zuerst entstehende weiße Nd. ТИУМ (59). — Aus $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$ und $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$. Der Nd. wird mit k. W. ausgewaschen, zur Reinigung von PbCl_2 in Essigsäure gel. und mit NH_3 gefällt. Trocknen über H_2SO_4 . — Weißgelb, amorph. Verpufft beim Erhitzen unter Zurücklassen eines sehr hellen PbO . Zerstreutes Tageslicht zers. schnell und färbt braungelb. Unl. in W. L. in verd. Säuren; aus den Lsgg. durch NaOH oder NH_3 wieder gefällt. A. KIRSCHNER (*Z. anorg. Chem.* 16, (1898) 429).

| | Berechnet | KIRSCHNER. | |
|--------------------------|-----------|------------|-------|
| | | Gefunden | |
| Pb | 84.5 | 85.05 | 84.7 |
| N | 5.72 | 4.0 | 4.07 |
| (H_2O) | | 1.71 | 1.83) |

Die Unstimmigkeiten der Analyse rühren wahrscheinlich daher, daß neben dem Salz ein wenig $\text{Pb}(\text{OH})_2$ gefällt wird. KIRSCHNER.

b) *Normal*. PbN_2O_2 . — 1. Man versetzt gegen Lackmus neutral reagierende $\text{K}_2\text{N}_2\text{O}_2$ -Lsg. mit $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg., hält die Fl. durch KOH gerade noch sauer, damit sich kein $\text{Pb}(\text{OH})_2$ beimengt, läßt den weißen flockigen Nd. in der Fl. stehen, bis er unter starker Verringerung des Vol. rein schwefelgelb und kristallinisch geworden ist, wäscht durch Dekantieren sowie auf dem Filter und trocknet in der Leere. Entsteht zuerst an den mit einem Glas-

stabe geriebenen Stellen und setzt sich dort fest an. A. THUM (*Beiträge z. Kenntnis der untersalpetrigen Säure, Dissert., Bern (Prag) 1893, 58*). — 2. Aus a) durch Zusatz von Essigsäure im Ueberschuß. Auswaschen mit w. W.; Trocknen über H₂SO₄. KIRSCHNER. — Schwefelgelbes kristallinisches Pulver. THUM. Gelbe sehr kleine Kristalle. Explodiert beim Erhitzen [auch bei äußerst vorsichtigem bei 140° bis 150° schwach unter Graufärbung; mildere Zers. beim Mischen mit Na₂CO₃, THUM] unter Zurücklassen eines sehr hellen PbO. Unl. in W. L. in verd. Säuren. NaOH oder NH₃ fällen aus den Lsgg. a). KIRSCHNER. Ll. in verd. HNO₃ und Essigsäure, durch Alkali wieder fällbar. THUM.

| | Berechnet | THUM. | | KIRSCHNER. | |
|----|-----------|----------|------|------------|-------|
| | | Gefunden | | Gefunden | |
| Pb | 77.52 | 76.9 | 76.5 | 77.28 | 77.55 |
| N | 10.49 | 9.84 | 9.92 | 9.63 | 9.58 |

D. *Bleinitrite*. a) *Basisch*. 2PbO, Pb(NO₂)₂. *Bleioxynitrit*. — Die H₂O enthaltenden Verbb. s. S. 257 ff. — 1. Aus einer Lsg. von 25 g Pb(NO₃)₂ in 1½ l W. durch 5stündiges Kochen mit 31 g Pb oder etwas mehr neben einem weißen basischen Nitrit-Nitrat. A. CHILESOTTI (*Atti dei Linc. [5] 17, (1908) II, 295 [II]*). — 2. Man kocht das pomeranzengelbe 2PbO, 3Pb(OH)₂, Pb(NO₂)₂, Pb(NO₃)₂ [S. 260] einige Stdn. mit Blei. BROMEIS (*Ann. 72, (1849) 50*). [s. a. c] auf S. 261.] — 3. Man löst die wenigen orangefarbenen und gelbgrünlichen Kristalle, die sich aus dem Waschwasser des bei Darst. von 6PbO, 8Pb(OH)₂, 6Pb(NO₂)₂, 3Pb(NO₃)₂, 4H₂O [s. 263] bleibenden Rückstandes von 4PbO, 3Pb(OH)₂, 3Pb(NO₂)₂ [s. 259] abscheiden, durch Erwärmen wieder im Waschwasser, dampft die gelbe Fl. auf etwa ⅓ l ein und läßt erkalten. F. PETERS (*Einige Prodd., die durch Einw. von Pb und von KNO₂ auf Pb(NO₃)₂ entstehen. Dissert., Basel (Berlin) 1893, 41 [I]; Z. anorg. Chem. 11, (1896) 145 [II]*). — 4. Man wäscht 4PbO, 3Pb(OH)₂, 3Pb(NO₂)₂ [nach Darst. 2. auf S. 258] mit 1¼ l sd. W., das nach und nach in kleinen Mengen aufgegossen wird, und dampft die Lsg. auf ⅓ l ein. PETERS (I, 43; II, 146). — Nach (1) pomeranzengelbe, CHILESOTTI, nach (2) ziegelrote, grüne oder rotgrüne konzentrisch gruppierte feine Nadeln, BROMEIS; lebhaft rote, zu kleinen Warzen und konzentrischstrahligen Drusen vereinigte Nadeln, grün nicht zu erhalten, N. v. LORENZ (*Ber. Wien. Akad. [II] 84, (1881) 1133*); nach (3) moosgrüne, gelbstichige, zu blumenkohlartigen Gebilden an- und umeinander gelagerte Kriställchen, nach (4) grüngelbliches körniges Kristallpulver. PETERS. Nach MÜLLER gelbgrünliche, wenig durchsichtige, prismatisch rhombische Kriställchen; ∞P, ∞P̄, ∞F̄, ∞F̄; meist zu blumenkohlartigen Gebilden vereinigt. PETERS (I, 53; II, 154).

| | Berechnet | CHILESOTTI. | | CHILESOTTI. | | |
|-----------------|-----------|-------------|-------|-------------------------------------|-------|--------|
| | | Gefunden | | Gefunden | | |
| Pb | 83.34 | 83.25 | 83.14 | PbO | 89.69 | 89.57 |
| NO ₂ | 12.36 | 12.33 | 12.65 | N ₂ O ₃ | 10.18 | 10.45 |
| | | | | 3PbO, N ₂ O ₃ | 99.87 | 100.02 |

BROMEIS.

| | | ziegelrot | grün |
|--------------------|-----|-----------|-------|
| 3PbO | 669 | 89.80 | 89.43 |
| 2N | 28 | 3.76 | 3.72 |
| 3O | 48 | 6.44 | 6.39 |
| (H ₂ O) | | 0.69 | 0.46 |

| | | | | |
|-------------------------------------|-----|--------|--------|--------|
| 3PbO, N ₂ O ₃ | 745 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |
|-------------------------------------|-----|--------|--------|--------|

| | nach | | (3) | | PETERS. | | | | | Mittel |
|-------------------------------------|--------|-------|-------|------|---------|-------|-------|-------|-------|--------|
| | | | | | Mittel | | | | (4) | |
| PbO | 89.78 | 89.31 | 89.11 | 9.94 | 10.02 | 89.21 | 89.26 | | | 89.26 |
| N_2O_3 | 10.22 | 10.27 | 10.35 | | | 10.15 | 10.39 | 10.40 | 10.60 | 10.36 |
| $3\text{PbO}, \text{N}_2\text{O}_3$ | 100.00 | 99.58 | 99.46 | | | 99.36 | 99.65 | | | 99.70 |
| N | 3.77 | 3.67 | 3.70 | | | 3.69 | 3.91 | 3.83 | | 3.87 |

b) *Normal.* $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. — 1. Man leitet durch die Lsg. von 2PbO , $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ [s. 257] in h. W. CO_2 , das 75% des PbO fällt, und läßt das gelbe Filtrat freiwillig, CHEVREUL (*Ann. Chim.* 83, (1812) 72; *Gilb.* 46, (1814) 176), oder in der Leere, PELIGOT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 2, 87; *Ann.* 39, (1841) 338), verdunsten. Beim Abdampfen in der Wärme entweicht N_2O_3 . CHEVREUL. Aehnlich aus $4\text{PbO}, \text{N}_2\text{O}_3, \text{N}_2\text{O}_5, 2\text{H}_2\text{O}$. BERZELIUS. Siehe bei 4PbO , $3\text{N}_2\text{O}_3, \text{N}_2\text{O}_5, 4\text{H}_2\text{O}$ [s. 268]. — 2. Zers. von AgNO_3 mit PbCl_2 und Verdunsten der Lsg. VON LANG (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 1860; *J. prakt. Chem.* 86, (1862) 300). Man mischt bei 25° gesättigte Lsgg. von PbCl_2 und AgNO_3 in den ber. Vol., bringt das Filtrat nach Ergänzung des fehlenden Salzes bei -12° bis -15° durch kräftiges Rühren auf etwa $\frac{1}{3}$ Vol. und engt weiter im Exsikkator über H_2SO_4 ein. Bei etwas höherer Temp. mengt sich $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und PbO zum wasserfreien Salz (gef. 69.08% Pb, 29.29 NO_3 , 9.20 N; ber. 69.20, 30.80, 9.39). A. CHILESOTTI (*Atti dei Linc.* [5] 17, (1908) I, 829 [I]). — Gelbe lange Säulen, PELIGOT, Blättchen, CHEVREUL, Krusten, LANG, berusteingelbe durchsichtige Prismen. CHILESOTTI. — Sehr leicht zersetzlich, PELIGOT, luftbeständig. LANG. Erhitzen zers. wie das Zn- und Cd-Salz. LANG. — Sll. in Wasser. PELIGOT; LANG; CHILESOTTI. Leitet in stärker konz. Lsgg. weit schlechter als $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und PbCl_2 . In 0.1n.-Lsg. sind weniger Ionen als bei $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, etwa ebenso viel wie bei PbCl_2 . Aeq. Leitfähigkeit bei 25°:

| | | | | | | | |
|---|------|------|------|------|-------|-------|-------|
| v | 16 | 32 | 64 | 128 | 250 | 512 | 1024 |
| A | 59.4 | 72.3 | 85.5 | 98.9 | 111.3 | 122.1 | 129.7 |

CHILESOTTI (I). In den stärker konz. Lsgg. ist $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ weniger ionisiert als PbCl_2 . Dies ergibt sich aus der EMK. von 0.0135 Volt bei 21° der Kette $\text{Pb}/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2, 0.1\text{n.}/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2, 0.1\text{n.}/\text{Pb}$, die das letztere Pb als Lösungselektrode hat. CHILESOTTI (II, 173). — Die Lsg. zers. sich beim Abdampfen. LANG. Schon beim Einengen über H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temp. entweichen nitrose Gase. Auch riechen 0.06 bis 0.1n. Lsgg. bei gewöhnlicher Temp. Lsgg. von mittlerer Verd. zeigen ein mit der Zeit schwach ansteigendes Leitvermögen. Unter Luftabschluß entstehen $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, das die Lsg. alkal. macht, und NO , dem viel H beigemischt ist. Gleichgewicht scheint bei 100° etwa dann einzutreten, wenn etwa 13% des NO_2 umgewandelt sind. Bei Luftzutritt geht die Zers. weiter und wird verwickelter. CHILESOTTI (II).

| | LANG. | | Berechnet | CHILESOTTI.
Gefunden |
|------------------------|-------|-------|----------------------|-------------------------|
| | | | | |
| PbO | 223 | 70.36 | Pb 65.27 | 65.60 |
| N_2O_3 | 76 | 23.96 | NO_2' 29.05 | 29.40 |
| H_2O | 18 | 5.68 | | |

$\text{PbO}, \text{N}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$ 317 100.00

E. *Bleinitritnitrate.* a) *Basisch.* — Die $\text{Pb}(\text{OH})_2$ enthaltenden s. S. 260 ff. — $30\text{PbO}, 9\text{N}_2\text{O}_3, \text{N}_2\text{O}_5$. Bzw. $20\text{PbO}, 9\text{Pb}(\text{NO}_3)_2, \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. — Man kocht die Lsg. von 25 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in 1 l W. 10 Stdn. mit 31.2 g Pb, dampft auf etwa $\frac{7}{8}$ l ab, filtriert von 3.5 g ungel. Pb ab, versetzt mit 50 ccm sd. KNO_3 -Lsg. (1 ccm = 0.0574 g N_2O_3) ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 : \text{KNO}_3 : \text{Pb} = 4 : 4 : 7$), kocht 5 Min. auf, gießt von ungel. $4\text{PbO}, 3\text{Pb}(\text{OH})_2, 3\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$ ab und läßt die hellgelbe Lsg. erkalten. Ausbeute klein. Mntterlange farblos. — Zu Warzen

vereinte zitronengelbe Kristalle. PETERS (I, 43; II, 146). Nach MÜLLER rhombische prismatische Kriställchen; ∞P , $\infty\text{F}\infty$, 0P . PETERS (I, 53; II, 154).

| PETERS. | | | | |
|---|--------|-------|--------|--------|
| | | | | Mittel |
| PbO | 89.40 | 89.33 | 89.47 | 89.40 |
| N_2O_3 | 9.16 | 9.18 | 9.33 | 9.26 |
| N_2O_5 | 1.44 | 1.46 | 1.39 | 1.43 |
| $30\text{PbO}, 9\text{N}_2\text{O}_3, \text{N}_2\text{O}_5$ | 100.00 | 99.97 | 100.19 | 100.09 |
| N | 3.76 | 3.77 | 3.80 | 3.79 |

b) *Normal*. $3\text{Pb}(\text{NO}_2)_2, \text{Pb}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$ [?]. — Fällt man aus der Lsg. von $2\text{Pb}(\text{OH})_2, \text{Pb}(\text{NO}_2)_2, \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ [S. 266] die Hälfte des Pb durch H_2SO_4 , BERZELIUS, oder leitet man CO_2 ein, solange sich PbCO_3 abscheidet, so liefert das Filtrat beim Verdunsten in der Leere zitronengelbe Oktaeder, BERZELIUS; beim Abdampfen anfangs weiße Nadeln und Schuppen, dann gelbe Oktaeder. CHEVREUL. — Ist nach BERZELIUS und nach NICKLÈS (*Compt. rend.* 27, 244; *J. B.* 1847/48, 385) $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2, \text{H}_2\text{O}$ (gef. von BERZELIUS 5.7% H_2O , von NICKLÈS 5.85), das nach NICKLÈS mit $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ zusammen kristallisieren kann; nach PELIGOT ein Gemenge, nach GERHARDT u. GOMÈS (*Compt. rend.* 34, 187; *J. B.* 1852, 396) das Nitritnitrat (gef. von GOMÈS 63.5% Pb, 8.4 N, 5.10 H_2O); nach CHILESOTTI (II, 483) ein Gemenge.

F. *Bleinitrate*. F^1 . *Blei(2)-nitrate*. *Plumbonitrate*. a) *Basisch*. — Die meisten Verbb. sind wasserhaltig, also sicher mit $\text{Pb}(\text{OH})_2$ zusammengesetzt [S. 268 ff.].

α) $6\text{PbO}, \text{N}_2\text{O}_5$. — Aus $6\text{PbO}, \text{N}_2\text{O}_5, \text{H}_2\text{O}$ [s. dieses S. 269] bei 170° . BERZELIUS; LÖWE; GEUTHER. — NaOH liefert rotes PbO. GEUTHER.

β) $5\text{PbO}, \text{N}_2\text{O}_5$ [?]. — Aus $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. und NH_3 [wieviel?]. CALVERT (*Compt. rend.* 22, (1846) 480). Bei 30 Min. langem Kochen der Lsg. von 50 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in 200 ccm W. mit 12 ccm NH_3 , Waschen auf dem Filter mit möglichst wenig W. und Trocknen wird $\text{Pb}(\text{OH})\text{NO}_3$ erhalten. ATHANASESCO (*Bull. soc. chim.* [3] 13, (1895) 179).

γ) $3\text{PbO}, \text{N}_2\text{O}_5$. — Vgl. a. S. 246. — Aus $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ bei 357° unter ständigem Absaugen, bis nach 10 Tagen keine nitrosen Gase mehr abgegeben werden. — Zers. sich bei Rotglut weiter und hinterläßt reines PbO. — Gef. 86.03% PbO (ber. 86.10). L. BAEKELAND (*J. Am. Chem. Soc.* 26, (1904) 398).

δ) $3\text{PbO}, 2\text{N}_2\text{O}_5$. — 1. Durch 10tägiges Erhitzen von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ im offenen Gefäß. BAEKELAND (397). — 2. Durch Dissoziation von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ bei Ggw. von viel Sauerstoff. L. R. MORGAN (*J. Phys. Chem.* 8, (1904) 416; *C.-B.* 1905, I, 427). — Beständiger als $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Dissoziationsdruck 260 mm (gegen 514 für $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$). — Gef. 73.98% PbO (ber. 75.56). BAEKELAND.

b) *Normal*. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. — *Bleisalpeter*. — α) *Darstellung*. — 1. Lösen von Pb in w. verd. HNO_3 [erfolgt leicht, s. S. 84], von PbO oder PbCO_3 , auch durch Ausziehen von Pb_3O_4 mit verd. HNO_3 , sowie Lösen von PbCl_2 [s. bei diesem] in HNO_3 oder Nitraten. Bildungswärme: $\text{Pb}, \text{N}_2, \text{O}_6$ 105 400 cal., A. COLSON (*Compt. rend.* 148, 837; *C.-B.* 1909, I, 1743), 105 500, J. THOMSEN (*Ber.* 12, 2062; *J. B.* 1879, 113), 105 600, BERTHELOT (*Compt. rend.* 90, 779; *Bull. soc. chim.* [2] 33, 509; *J. B.* 1880, 119); $\text{PbO}_2, \text{N}_2\text{O}_4$ 109 510, THOMSEN; $\text{PbO}, \text{N}_2\text{O}_6$ 40 200, BERTHELOT (*Annuaire pour l'an 1877*, 395; *J. B.* 1877, 126); $\text{PbO}, 2\text{HNO}_3, \text{aq}$. 15 400, BERTHELOT (*Compt. rend.* 78, (1874) 1177), 17 700 ohne, 25 380 mit Fällung, THOMSEN (*Thermochem. Unterss.*, Leipzig 1882, I, 387); für das feste Salz 19 700, BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [6] 21, (1890) 356); (ber. aus der des PbCl_2) 108 100 cal. P. GÜNLHER (*Z. Elektrochem.* 23, (1917) 199). STAS (*Bull. Acad. Belg.* [2] 10, (1860) 299) erhitzt das Pb mit konz. HNO_3 , wobei das $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ sich fast vollständig als Kristallmehl abscheidet. Nur wenn die Einw. der Säure und das Trocknen ununterbrochen fortgesetzt werden, bis sich keine Spur Säure bei 125° bis 130° entwickelt, erreichen 160 bis 200 g, anscheinend trocken, durch 8- bis 12stündiges Erhitzen auf 140° bis 155° im trocknen Luftstrom ein konstantes Gewicht. A. GUTHRIER u. J. LOHMANN (*J. prakt. Chem.* [2] 71, 182; *C.-B.* 1905, I, 1074) konnten $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ nicht vollständig trocken erhalten. E. BONJEAN (*Compt. rend.*

148, (1909) 1765) fand Pb(NO₃)₂ in Pb-Leitungsrohren von Ozonisierungsanlagen infolge der B. von N-O-Verbb., die in HNO₃ übergingen. — 2. Man bringt in Lsg. NaNO₃ mit PbSiF₆ zusammen und filtriert von Na₂SiF₆ ab. W. MILLS (*D. R.-P.* 164 609, 15. 3. 1904; *C.-B.* 1905, II, 1652).

β) *Reinigung*. — 1. Durch Umkristallisieren. Bei langsamem Verdunsten der k. Lsg. durchsichtige, beim Abkühlen des h. gesättigten oder beim Verdampfen in der Hitze undurchsichtige Kristalle. KNOR (*C.-B.* 1853, 17). Neutrale wss. Lsgg. geben immer milchweiße, porzellanartig trübe Kristalle; HNO₃ enthaltende, namentlich wenn man mit viel freier HNO₃ versetzt, in der Hitze konz. und langsam erkalten läßt, wasserhelle, klare, große. VON HAUER (*Ber. Wien. Akad.* 39, (1860) 439); J. W. RETGERS (*Z. physik. Chem.* 9, (1892) 267). Gegen Orange Poirrier No. 4 neutrale Lsgg. liefern sowohl durch Verdunsten bei etwa gleich bleibender Temp. von 18° bis 21° oder bei einer sich zwischen 18° und -4° ändernden als auch durch langsame oder schnelle Abkühlung zwischen 40° und -4° optisch inaktive Kristalle, die mehr oder weniger durchsichtig sind, je nachdem die Kristallisation langsam oder schnell vor sich geht. J. MOREL (*Bull. soc. franç. minér.* 11, (1888) 231 [II]). Das aus wss. Lsg. abgeschiedene Pb(NO₃)₂ ist immer etwas basisch. W. K. LEWIS (*Dissert., Breslau* 1908; *Z. physik. Chem.* 63, (1908) 171). Wss. Lsgg. lassen auf Zusatz von A. äußerst kleine durchsichtige Oktaeder, von HNO₃ Oktaeder, die bei langsamerer B. Würfelflächen haben, fallen. P. GAUBERT (*Bull. soc. franç. minér.* 25, (1902) 228 [III]; *Z. Kryst.* 39, (1904) 192). Beim Wachsen in gesättigter w. Pb(NO₃)₂-Lsg. werden die Kristalle undurchsichtig, wenn sie von mehreren Konz.-Strömen getroffen werden. GAUBERT (III, 231). Sie schließen dann 0.3% H₂O ein, die durchsichtigen sehr viel weniger. L. WULFF (*Z. Kryst.* 4, (1880) 147). In Ggw. von HNO₃ bleiben sie im allgemeinen durchsichtig, weil das Wachsen wegen der beträchtlich verminderten Löslichkeit langsamer als in wss. Lsg. erfolgt. GAUBERT (III, 236). S. a. unter γ). — 2. Man fällt die Lsg. von gewöhnlichem Pb(NO₃)₂ im verstopften Rundkolben durch H₂S, filtriert, wäscht, löst in HNO₃, filtriert, fällt mit H₂SO₄, filtriert, wäscht, löst in (NH₄)₂C₂H₃O + NH₃, fällt mit H₂S, löst in HNO₃, dampft zur Trockne, nimmt mit W. auf, filtriert durch einen Gooch-Neubauer-Pt-Tiegel und krist. in Glas-, dann mehrmals in Platingefäßen unter jedesmaligem Zentrifugieren der Kristalle im Gooch-Pt-Tiegel. K. FAJANS u. J. FISCHLER (*Z. anorg. Chem.* 95, (1916) 290). Man befeuchtet die Kristalle mit eiskaltem W., zentrifugiert und wiederholt das Waschen. Die letzten Spuren von HNO₃ lassen sich nur durch ziemlich viele Kristallisationen entfernen. Man kann sie durch Erhitzen beseitigen und dann, statt aus W. zu kristallisieren, das Nitrat aus h. gesättigter wss. Lsg. durch konz. HNO₃ fällen. K. FAJANS u. M. LEMBERG (*Z. anorg. Chem.* 95, (1916) 309). — 3. Man löst Handelsware in W., filtriert durch einen Pt-Schwamm-Goochtiiegel, dampft in einer Pt-Schale bis nahe zur Sättigung ein, fügt viel umdestillierte HNO₃ zu, läßt abkühlen, zentrifugiert im Pt-Goochtiiegel, wäscht mehrmals mit konz. HNO₃ und wiederholt das Umkristallisieren sechsmal mit Filtration zwischen den beiden letzten Malen. In dem aus diesem Prod. elektrol. gefällten Pb zeigt das ultraviolette Funkenspektrum kein Cu und Ag. G. P. BAXTER u. F. L. GROVER (*J. Am. Chem. Soc.* 37, (1915) 1033). — 4. Man löst zweimal mit Pb(NO₃)₂-Lsg. (oder einmal damit und einmal mit PbCl₂-Lsg.) elektrolytisch gereinigtes Pb in HNO₃, dampft bis fast zur Trockne, löst in W. und krist. dreimal wie unter 3. Funkenspektrum des Pb wie bei 3. Analytisch nachzuweisen 0.004 (0.003)% Ag + Cu. BAXTER u. GROVER (1032). — 5. (Ausgeführt von J. W. SHIPLEY.) Man fällt PbCl₂ aus der Lsg. des Handels-Pb(NO₃)₂, wäscht, schwemmt in W. auf, sättigt dieses mit H₂S, löst in

HNO₃, krist. das Pb(NO₃)₂ im Glasgefäß, löst, filtriert durch Pt-Schwamm und krist. dreimal im Pt-Gefäß. Reinheit wie 3. BAXTER u. GROVER (1033). Ueber reine Verbb. aus verschiedenen Quellen s. a. BAXTER u. GROVER (1048).

γ) *Eigenschaften des festen Salzes.* — Dimorph. Meist kubisch, tetraëdrisch-pentagondodekaedrisch. Zwillinge nach {211}; spinellartige beim Drehen der znerst aus konz. Lsg. ausgeschiedenen Kristalle mit der Mutterlauge. Zwillinge im Winkel von 120°, wenn eine Fl. zur Lsg. gesetzt wird, die eine Brown'sche Bewegung erzeugt. P. GAUBERT (*Bull. soc. franç. minér.* 19, (1896) 431). Gewöhnlich entsteht beim Verdunsten oder Abkühlen konz. Lsgg. nur die als Oktaeder erscheinende Kombination der beiden Tetraeder. Durch unterbrochene Kristallisation, durch Lösungs-genossen (wie HNO₃ oder Nitrate) oder durch Diffusion von A. bilden sich Kristalle mit tetraedrischen Pentagondodekaedern und mit Pentagondodekaedern. L. WULFF (*Z. Kryst.* 4, (1880) 139); SCACCHI (*Pogg.* 109, (1860) 366); J. MOREL (*Bull. soc. franç. minér.* 9, (1886) 294 [I]). Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* 1908, II, 107). S. a. HÄLDINGER (*Edinb. J. Sc.* 1, (1824) 102); WACKERNAGEL (*Kastn. Arch.* 5, (1825) 295). Vgl. a. unter β). Beim Kristallisieren in Ggw. von Methylblau (1/7000) erscheinen Würfelflächen am Oktaeder oder reine, auf den Flächen gestreifte Würfel. Farbige Anwachsstreifen bilden Pyramiden. Die auf die Würfelflächen aufgesetzten sind wesentlich stärker gefärbt als die auf den Oktaederflächen. Bei Ggw. von A. kehrt sich diese Erscheinung an den nur schwach gefärbten Anwachsteilen um. P. GAUBERT (*Bull. soc. franç. minér.* 23, (1900) 211). Kubische Kristalle, die auf das polarisierte Licht wirken, entstehen im allgemeinen durch langsames Verdunsten (bei 18° bis -4°) von Lsgg., die (bezogen auf W.) Spuren bis 20% HNO₃ (35° Bé) enthalten (durchsichtig, bis 5% HNO₃ optisch oktaedrisch, darüber dodekaedrisch); aus sehr schwach sauren bei Ggw. von 1% (auf Pb(NO₃)₂ bezogen) (NH₄)NO₃, KNO₃, NaNO₃, Fe₂(SO₄)₃, CuSO₄, PbSO₄ (ähnlich wie ohne diese Salze); aus basischen Lsgg. (nicht vollständig durchsichtige Kristalle, die aus vielen kleinen zusammengesetzt sind; B. nicht immer unmittelbar, namentlich nicht in schwach basischen Lsgg. oder bei Ggw. von verhältnismäßig viel PbO); aus viel KNO₃ enthaltenden Lsgg. selbst bei schnellem Abkühlen (sehr wirksame Kristalle der dodekaedrischen Form); in Ggw. wechselnder Mengen des isomorphen Ba(NO₃)₂ oder Sr(NO₃)₂ unter allen Bedingungen (unter beträchtlicher Verminderung der Löslichkeit; außerordentlich wirksame Kristalle des oktaedrischen Typus mit lebhaften Färbungen, die selbst bei kaum durchscheinenden Kristallen zu erkennen sind). Ungünstig beeinflussen [s. a. oben] die B. der wirksamen Form schnelle Abkühlung der Lsg., Lösen in der Wärme bei gewissem Säuregehalt, erhöhte Temp., Ueberschuß an HNO₃, Ggw. kleiner Mengen PbCl₂ oder Pb(C₂H₃O₂)₂, Ggw. von viel (NH₄)NO₃ oder NaNO₃. MOREL (II, 232). — Monokline harte, glänzende, durchsichtige Prismen (a : b : c = 0.7858; 1 : 2.7185; γ = 70° 22'), geometrisch isomorph mit KClO₃, entstehen durch abwechselndes Erhitzen und Abkühlen von etwas rauchende HNO₃ enthaltenden Lsgg. zwischen 0° und 40°. J. MOREL (*Bull. soc. franç. minér.* 13, (1890) 337 [III]).

D. 4.545, J. BEHR (*N. Jahrb. Miner.* 1903, I, 135; *Z. Kryst.* 41, (1906) 667); D.²⁴ 4.531, J. W. RETGERS (*Z. physik. Chem.* 4, (1889) 201); D.²⁰ 4.530, M. LE BLANC u. P. ROHLAND (*Z. physik. Chem.* 19, (1896) 277); D.^{3.9} 4.472, JOULE u. PLAYFAIR; D. 4.235, BUIGNET; 4.3998, KARSTEN; 4.509, SCHRÖDER; 4.581, FILHOL. D. des undurchsichtigen 4.40, des durchsichtigen 4.45. GAUBERT (II, 236). — Anormale Doppelbrechung? MÄRBACH (*Pogg.* 94, (1855) 417); F. KLOCKE (*N. Jahrb. Miner.* 1880, I, 76; 1881, II, 268); WULFF (*Z. Kryst.* 31, (1899) 511). Brechungsindices (n) für C 1.7730, D 1.7820, F 1.8065, H. TOPSÖE u. C. CHRISTIANSEN (*Danske Skrifter* [5] 9, (1873) 645; *Pogg. Erg.* 6, (1873) 499; *Ann. Chim. Phys.* [4] 31, (1873) 1); bei 20° für Na-Licht 1.7820, woraus folgt Aequivalentrefraktion 28.57 bzw. 15.36, LE BLANC u. ROHLAND;

für Na 1.7815 (1.7814), Th. W. RICHARDS u. W. C. SCHUMB (*J. Am. Chem. Soc.* 40, (1918) 1903); für Li 1.7733, Na 1.7843, Tl 1.7933. BEHR. Verhalten im polarisierten Licht s. oben. Das Reflexionsvermögen hat im Ultrarot (etwa bei 7,5, 12,5 und 15 μ) drei Höchstpunkte. CL. SCHAEFER u. M. SCHUBERT (*Ann. Phys.* [4] 55, 577; C.-B. 1918, II, 601). Im langwelligen ultraroten Spektrum Reflexionsmaximum bei 79 μ . TH. LIEBISCH u. H. RUBEENS (*Ber. Berl. Akad.* 1919, 876). — Von der Verbindungswärme können höchstens 87,5% in el. Energie übergehen. F. BRAUN (*Wied. Ann.* 16, (1882) 593). Im Dewar-Gefäß krist. zeigt eine um einige Hundertel Grad niedrigere Temp. als die Umgebung. H. GREINACHER (*Ann. Phys.* [4] 24, (1907) 70). — Schmp. 450° bis 470°, aus der Erstarrungskurve (NH₄)NO₃-Pb(NO₃)₂ durch Extrapolation ermittelt; vorher Zers. B. BOGITSCH (*Compt. rend.* 161. (1915) 790). — DE. 16 für t = 75 cm. W. SCHMIDT (*Ann. Phys.* [4] 11, (1903) 114).

Luftbeständig. — Bei 110° verliert das monokline nicht an Gew., MORELL (III); das gewöhnliche, wie bei Darst. 1. getrocknete im Luftstrom bei 200° nicht; gibt bei wenig höherer Temp. fortwährend saure Dämpfe ab. STAS. Entwickelt beim Glühen unter Verknistern O und NO₂ und läßt PbO zurück. [Ältere Angabe.] Die Zers. beginnt zwischen 205° und 223°, ist aber sehr langsam, erst bei 357° kräftiger. In der Leere werden schon bei 205° bis 223° nitrose Gase in reichlicher Menge entwickelt. Käufliches „chemisch reines“ gibt bereits bei bedeutend niedrigeren Temp., zuweilen schon bei 100°, Säuredämpfe ab, weil es Spuren von Feuchtigkeit enthält. Die Rk. Pb(NO₃)₂ \rightleftharpoons PbO + O + 2NO₂ ist umkehrbar. Wird reines vollkommen trocknes Pb(NO₃)₂ im geschlossenen luftleeren Rohr auf 357° erhitzt, so entwickeln sich sehr bald rote nitrose Dämpfe und die Rotfärbung der Gase ist bald sehr kräftig. Wird bei diesem Punkte die Erhitzung unterbrochen und das Rohr langsam abkühlen gelassen, so sind nach einigen Stunden die roten Dämpfe wieder verschwunden, und beim Öffnen zeigt sich, daß die Leere wieder hergestellt, alle gasförmigen Prodd. also wieder absorbiert sind. Bei der Dissoziation in der Leere treten folgende Drucke auf:

| | | | | | | | |
|------------|-----|-----|------|------|------|-------|--------|
| bei t° | 223 | 230 | 250 | 274 | 296 | 357 | 448 |
| p in mm Hg | 6.2 | 6.9 | 11.8 | 32.6 | 78.4 | 514.0 | 1180.0 |

und bleiben bei jeder Temp. praktisch dieselben, gleichgültig, wie groß die Menge des Salzes ist, wenn sie nur zur Entw. der zur Erreichung der Druckgrenze erforderlichen Menge Gase ausreicht. Ueberschuß von NO₂ und O erniedrigt sie. Werden die gasförmigen Dissoziationsprodd. bei 357° wiederholt entfernt, so fällt der Druck plötzlich von 514 auf 260 mm Hg. Den gleichen Dissoziationsdruck zeigt Pb(NO₃)₂, das lange (etwa 10 Tage) im offenen Gefäß auf 357° erhitzt worden ist. Wahrscheinlich findet beim Erhitzen zunächst Dissoziation in O, NO₂ und 3PbO, 2N₂O₅ statt, das gegen 357° unter Absaugen der Gase in 3PbO, N₂O₅ dissoziiert. Dieses wird erst bei Rotglut zu PbO zers. L. BAEKELAND (*J. Am. Chem. Soc.* 26, (1904) 391). Nach dem Massenwirkungsgesetz ist $k = \sqrt{p_1} \times p_2^2$ (p₁ Teildruck des O, p₂ des NO₂). Normal ist k = 0.062 bei 357°; bei Ggw. von viel O entsteht 3PbO, 2N₂O₅. Die aus der Veränderung der Dissoziationswärme mit der Temp. ber. Werte stimmen nur unter 600° mit den gef. überein. L. R. MORGAN (*J. Phys. Chem.* 8, (1904) 416; C.-B. 1905, I, 427). Unbeständiger als AgNO₃. A. COLSON (*Compt. rend.* 148, (1909) 837). Zers. sich in der Leere (2 mm) bei 283°. Glüht man Pb(NO₃)₂ im Silbertiegel nicht bis zur völligen Zers., bis es sich mit einer metallischen Haut überzogen hat, und kocht die erkaltete M. mit W. aus, so setzt das Filtrat beim Erkalten Pb(OH)₂, Pb(NO₃)₂, die Mutterlauge beim Abdampfen Pb ab, während Pb(NO₃)₂ gel. bleibt. HESS (*Pogg.* 12, (1828) 262). — NO wirkt nicht. E. DIVERS (*Chem. N.* 78, 314; *J. B.* 1898, 435; *Proc. Chem. Soc.* 1898/99, 221; *J. Chem. Soc.* 75, (1899) 83). Langsam l. in geschm. (NH₄)NO₃. BOGITSCH. Erhöht die Umwandlungstemp. des KNO₃. M. BELLATI u. J. LUSSANA (*Z. physik. Chem.* 9, 378; *J. B.* 1892, 320). Im übrigen s. über die Schmelzen unter Pb und K bzw. Na. Ba(NO₃)₂ kann mit Pb(NO₃)₂ nur zusammen

geschm. werden, wenn man die Mischung in kleinen Kristallen über KNO₃ oder NaNO₃ oder ein Gemenge beider bringt. E. MAUMENÉ (*Compt. rend.* 97, 45, 1215; *J. B.* 1883, 129). Verpufft auf glühenden Kohlen, schwach beim Reiben mit S. [Aeltere Angaben.] — Nimmt (feucht) HCl-Gas sehr schnell unter heftiger Entw. roter Dämpfe auf. J. W. THOMAS (*J. Chem. Soc.* 33, 367; *Chem. N.* 37, 246; *J. B.* 1878, 215). — POCl₃ im Ueberschuß entwickelt rote Dämpfe, aus denen sich in einer Kältemischung nur wenige Tropfen einer gelblichen Fl. verdichten lassen. W. C. WILLIAMS (*J. Chem. Soc.* 49, 222; *J. B.* 1886, 341). — BaO₂ liefert beim Zusammenreiben PbO, O und Ba(NO₃)₂. W. SPRING u. M. LUCION (*Bull. soc. chim.* [3] 3, 4; *J. B.* 1890, 573). — Geschm. AgNO₃ löst bei 250° etwa 20% Pb(NO₃)₂, bei 350° etwa 80%, wobei Wärme absorbiert ist. Eine 25%ig. Lsg. zers. sich in der Leere bei 350° [vgl. oben die Zers. des nicht gel. Pb(NO₃)₂], unter gewöhnlichem Druck bei 380° bis 385°. COLSON.

δ) *Lösungen.* — [S. a. im allgemeinen Teil, S. 112ff.] — 1. *In Wasser.*
1a. *Physikalische Eigenschaften.* — L. in W. unter starker Abkühlung. H. ROSE. 1 T. löst sich in 7½ T. k. W., MITSCHERLIN; in 1.989 T. W. von 17,5° zu einer Fl. von D. 1.3978, KARSTEN; in 1.707 T. W. von 22,3° und in 1.585 von 24,3°. KOPP. 1 T. löst sich

| | | | | | | | |
|-----|------|------|------|------|------|------|------------|
| bei | 0° | 10° | 25° | 45° | 65° | 85° | 100° |
| in | 2.58 | 2.07 | 1.65 | 1.25 | 0.99 | 0.83 | 0.72 T. W. |

KREMERS (*Pogg.* 92, (1854) 497). 100 T. W. von 21,2° lösen 53.3 T. Pb(NO₃)₂, FR. RÜDORFF (*Pogg.* 148, (1873) 456); von 11° etwa 49 g. A. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] 18, (1879) 320). 100 g W. lösen bei 17° 52.76 g Pb(NO₃)₂ oder 0.3188 g-Aeq.; 1000 g-Mol. W. 57.45 g-Aeq. H. EULER (*Ark. Kem. Min.* 1, (1903/4) 156). 100 T. der bei 19° bis 20° gesättigten Lsg. enthalten 35.80 T. Salz. v. HAUER (*Ber. Wien. Akad.* [II] 53, 221; *J. B.* 1866, 59). 1 l der bei 15° gesättigten Lsg. enthält 461.49 g Salz, 928.58 g W. und hat die D. 1.39. MICHEL u. KRAFFT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 41, (1854) 471). Niedrigere Werte fand MULDER (*Bijdragen tot de Geschiedenis van het scheikundig gebonden Water, Rotterdam* 1864). Die bei 25,3° gesättigte Lsg. enthält 59.60 g Pb(NO₃)₂ auf 100 g W. oder 1.646 Mol./l. LEWIS. In 1 l Lsg. sind 372.81 g oder 1.7993 g-Mol., RICHARDS u. SCHUMB; bei 24,45° 1.6172 g-Mol., bis auf 0,75%₀₀ in Uebereinstimmung mit der Löslichkeit der Verb. aus Carnotitblei, K. FAJANS u. M. LEMBERG (*Z. anorg. Chem.* 95, (1916) 323) [vgl. a. K. FAJANS u. J. FISCHLER (*Z. anorg. Chem.* 95, (1916) 292)]; bei 20° 1.52 g-Mol., P. FEDOTIEW (*Z. anorg. Chem.* 73, (1911) 173); bei 17° 485.1 g Pb(NO₃)₂ oder 2.931 g-Aeq.; in 100 g Lsg. 34.54 g Pb(NO₃)₂. EULER. Die monokline Modifikation ist wl. selbst in h. W., mehr l. in HNO₃-haltigem. MOREL (III). — Dichte nach J. WAGNER (*Z. physik. Chem.* 5, (1890) 36):

| | | | | |
|------------|--------|--------|--------|--------|
| Normalität | ¼ | ½ | ¾ | 1 |
| D. | 1.1380 | 1.0699 | 1.0351 | 1.0175 |

D.₄¹⁵ nach J. H. LONG (*Wied. Ann.* 11, (1880) 39):

| | | | | | | |
|-------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| % Pb(NO ₃) ₂ | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 |
| D. | 1.0449 | 1.0937 | 1.1467 | 1.2043 | 1.2678 | 1.3358 |

D. der bei 8° gesättigten Lsg. 1.372. ANTHON. D._{17.5}^{17.5} der gesättigten Lsg. 1.433; im übrigen nach G. TH. GERLACH (*Z. anal. Chem.* 27, (1888) 283):

| | | | | | | | |
|-------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| % Pb(NO ₃) ₂ | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 |
| D. | 1.044 | 1.092 | 1.144 | 1.200 | 1.263 | 1.333 | 1.409 |

D._{17.5}^{17.5} nach H. SCHIFF (*Ann.* 110, (1859) 67):

| | | | | | | | |
|-------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| % Pb(NO ₃) ₂ | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 |
| D. | 1.016 | 1.033 | 1.050 | 1.068 | 1.087 | 1.106 | 1.126 |

| % Pb(NO ₃) ₂ | 16 | 18 | 20 | 24 | 28 | 32 | 36 |
|-------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| D. | 1.146 | 1.168 | 1.190 | 1.237 | 1.288 | 1.342 | 1.400 |

D.^{19,5} nach P. KREMERS (*Pogg.* 96, (1855) 39):

| % Pb(NO ₃) ₂ | 9.99 | 18.46 | 25.77 | 32.33 | 37.12 |
|-------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| D. | 1.0933 | 1.1854 | 1.2772 | 1.3712 | 1.4490 |

D.¹⁸ Kontraktion (K) und Mol.-Vol. (v) nach K. BINDEL (*Wied. Ann.* 40, (1890) 383):

| % Pb(NO ₃) ₂ | 8.4 | 37.9 | 42.3 | 47.8 |
|---|--------|--------|--------|--------|
| 1 Mol. Pb(NO ₃) ₂ in x Mol. W. | 200 | 30 | 25 | 20 |
| D. ¹⁸ | 1.0771 | 1.4854 | 1.6045 | 1.6663 |
| K | 1.0072 | 1.0498 | 1.0796 | 1.0501 |
| v | 3650 | 586 | 487 | 415 |

D.¹⁸ für die 8.4%ige Lsg. nach THOMSEN. Die zweite Lsg. ist bei 25°, die dritte bei 40°, die vierte bei 60° gesättigt. Die für sie ber. Mol.-Vol. stimmen mit den gef. überein. BINDEL. D.^{24,45} der bei 24.45° gesättigten Lsg. 1.444 499 ± 0.000 013 gegen 1.443 587 ± 0.000 016 der Lsg. aus Carnotitblei, 1.443 586 ± 0.000 015 der aus Pechblendeblei. FAJANS u. LEMBERG. D. der bei 17° gesättigten Lsg. 1.405. EULER. S. a. KOHLRAUSCH (*Wied. Ann.* 6, (1879) 1, 145); I. TRAUBE (*Z. anorg. Chem.* 8, (1895) 26); LONG bei der el. Leitfähigkeit [S. 251]. Die Lsg. von 48.3 T. in 100 W. erleidet beim Versetzen mit dem gleichen Vol. W. eine Kontraktion von 0.228%. R. BROOM (*Wied. Ann. Beibl.* 10, (1886) 604). Mol. Anfangskontraktion bei 20° (durch Extrapolieren) 0.029. H. GILBAULT (*Z. physik. Chem.* 29, (1897) 436). Der Wärmebindung beim Lösen entspricht ein bei Temp.-Erhöhung kleiner werdender Kontraktionskoeffizient. M. LEWALT-JESERSKI (*J. russ. phys. Ges.* 47, (1915) 177; *C.-B.* 1916, I, 779). Densitätszahl 41. J. A. GROSHANS (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* 4, 1; *J. B.* 1885, 49). — Zusammendrückbarkeit: GILBAULT. Kapillarerhebung in einem Rohr von 0.5 mm Durchmesser bei 15° 54.1 für eine Lsg. von D. 1.133. C. A. VALSON (*Compt. rend.* 74, 103; *J. B.* 1872, 18). Innere Reibung (gegen die von W. = 1) bei 25° in n. Lsg. 1.1010, 0.5 n. 1.0418, 0.25 n. 1.0174, 0.125 n. 1.0066; allgemein $\eta = A^x$, worin $A = 1.0897$, $x = g\text{-Aeq./l.}$ WAGNER. — Diffusion: Koeffizient (1 Tag) bei 1 Mol. Pb(NO₃)₂ in 136 Mol. W. 0.66, in 514 Mol. 0.71. SCHEFFER (*Z. physik. Chem.* 2, (1888) 400). Relativer gegen NaNO₃ bei je 2.5%ig. Lsgg. 0.65. C. MARIIGNAC (*Arch. phys. nat.* [2] 50, 89; *Ann. Chim. Phys.* [5] 2, 546; *Compt. rend.* 78, 1523; *J. B.* 1874, 37). — Optisches: Spez. Dispersionsvermögen 0.351. PH. BARBIER u. L. ROUX (*Compt. rend.* 110, 457; 111, 180; *Bull. soc. chim.* [3] 3, 255; 4, 9; *J. B.* 1890, 390). Refraktion der Lsg. mit 0.139 g Pb(NO₃)₂ (bei 100° getrocknet) in 1 g W. 0.7309. F. FOUQUÉ (*Ann. Observ.* 9, (1868) 186). Atomrefraktion 24.3. J. H. GLADSTONE. Die Molekularrefraktion kann sich beim Verd. um 5 bis 8% ändern, meist sehr wenig oder verschwindend. J. H. GADSTONE u. W. HIBBERT (*J. Chem. Soc.* 67, 831; *J. B.* 1893, 103). Die größten Abweichungen vom Gesetz der selektiven Absorption liegen im Ultraviolett, sodaß hier auf eine Eigenabsorption des Pb geschlossen werden muß. K. SCHAEFER (*Z. wiss. Phot.* 8, 212; 17, 193; *C.-B.* 1910, II, 187; 1918, II, 102). [Vers. von A. HAFIZ.] Vollständige Absorption der 0.5 n.-Lsg. bei λ 346. W. N. HARTLEY (*Proc. Chem. Soc.* 18, 67; *C.-B.* 1902, I, 1037). Das kontinuierliche Spektrum reicht für n₂₀ und n₃₀ Lsgg. bis 302.1, für n₄₀ bis 306.5, für n₅₀ bis 308.6, für n₆₀ bis 309.3, für n₇₀ und n₈₀ bis 307.5, Absorptionsbande 307.5 bis 355.0. W. N. HARTLEY (*J. Chem. Soc.* 83, (1903) 227). Absorptionskoeffizient für X-Strahlen: T. E. AURÉN (*Phil. Mag.* [6] 33, (1917) 471).

Thermische Eigenschaften: Lösungswärme für 1 Mol. in 400 Mol. W. —7610 cal., J. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 17, (1878) 165; *Ber.* 6, (1873) 710; 11, (1878) 1021); in 930 bis 1860 Mol. W. —8220 cal. BERTHELOT (*Compt. rend.* 77, (1873) 64; *Ann. Chim. Phys.* [5] 4, (1875) 101). Lösungswärme (L) bei 14° bis 15°, Verdünnungswärme (V) beim Verd. mit 0, 170, 175, 180 Mol. W., spez. Wärme (c) und Mol.-Wärme (w) nach BINDEL (393, 388):

| | | | | | |
|--|-------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | % Pb(NO ₃) ₂ | 8.4 | 37.9 | 42.3 | 47.8 |
| 1 Mol. Pb(NO ₃) ₂ | in x Mol. W. | 200 | 30 | 25 | 20 |
| | L | -7104 | -4504 | -4246 | -4086 |
| | V | -7104 | -2600 | -2853 | -3018 |
| | c | 0.919 | 0.646 | 0.603 | 0.569 |
| | w | 3612 | 562 | 471 | 393 |

Spez. Wärme und Molekularwärme nach C. MARIGNAC (*Arch. phys. nat.* [2] 55, 113; *Ann. Chim. Phys.* [5] 8, 410; *J. B.* 1876, 68):

| | | | | | | | |
|-----------------|--------|-------------|--------|-----|----------------|------|--|
| | | Spez. Wärme | | | Molekularwärme | | |
| Aeq. | 50 | 100 | 200 | 50 | 100 | 200 | |
| bei 21° bis 26° | 0.7507 | 0.8510 | 0.9162 | 924 | 1813 | 3602 | |
| bei 18° bis 51° | 0.7500 | 0.8507 | 0.9173 | 923 | 1813 | 3606 | |

Zunahme beim Uebergehen von gewöhnlicher Temp. zu einer um 30° höheren —7, —3 bzw. 10 Zehnmillionstel bei 50, 100 bzw. 200 Aeq. MARIGNAC. — Koeffizienten a und b der Wärmeausdehnung nach S. DE LANNOY (*Z. physik. Chem.* 18, (1895) 443):

| In 100 g Lsg.
g Pb(NO ₃) ₂ | a | b | bei Temp. von |
|--|------------|--------------|---------------|
| 4 | 0.000 0963 | 0.000 003 49 | 40° bis 85° |
| 4 | 0.000 020 | 0.000 005 15 | 0° bis 40° |
| 10 | 0.000 141 | 0.000 003 28 | 40° bis 76.5° |
| 10 | 0.000 103 | 0.000 004 1 | 0° bis 40° |
| 15 | 0.000 175 | 0.000 003 1 | 40° bis 73° |
| 15 | 0.000 127 | 0.000 001 3 | 0° bis 40° |
| 25 | 0.000 2438 | 0.000 002 67 | 0° bis 70.5° |

— Beim Verd. der Lsg. tritt Abkühlung ein. J. MOSER (*Monatsh.* 6, 634; *Ber. Wien. Akad.* 92, 652; *J. B.* 1885, 246). Temp.-Aenderung beim Verd. der bei 9° gesättigten Lsg. mit dem gleichen Vol. W. —0.37 bzw. —0.33. J. POLLOCK (*Chem. N.* 79, (1899) 56). Wärmetönungen beim Verd. einer Lsg. mit 1 Mol. Pb(NO₃)₂ in 40 Mol. W. bei 18° durch 60 Mol. W. —1.23 Cal., durch 160 Mol. —1.98, durch 360 Mol. —2.50. THOMSEN (*Thermochem. Unters.*, III). — Gefrierpunktserniedrigung (Δ^0) nach L. C. DE COPPET (*Ann. Chim. Phys.* [4] 25, (1872) 548; *J. B.* 1871, 31):

| | | | | | |
|------------|-----|-----|-----|-----|------|
| Konz. | 8 | 12 | 16 | 24 | 32 |
| Δ^0 | 0.9 | 1.2 | 1.5 | 2.0 | 2.5; |

der 1%ig. Lsg. 0.104°, F. M. RAOULT (*Compt. rend.* 87, (1878) 167); der 16.6%ig. Lsg. (501.5 Millimol in 1 l W.) 1.500°. LE BLANC u. NOYES (*Z. physik. Chem.* 6, (1890) 386). Gefrierpunktserniedrigung bei c = g Pb(NO₃)₂ in 100 g W. und c¹ = Millimol in 1 l nach FR. RÜDORFF (*Pogg.* 145, (1872) 607):

| | | | | | | | | | |
|------------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| c | 8 | 10 | 16 | 20 | 24 | 28 | 30 | 32 | 34 |
| Δ^0 | 0.80 | 1.00 | 1.45 | 1.70 | 1.95 | 2.20 | 2.30 | 2.40 | 2.55; |

nach FR. GUTHRIE (*Phil. Mag.* [5] 2, (1876) 214):

| | | | | | | |
|------------|-----|-----|-----|-----|-------|-------|
| c | 5 | 10 | 15 | 20 | 26.23 | 29.89 |
| Δ^0 | 0.3 | 0.5 | 0.7 | 1.2 | 2.5 | 0.0 ; |

nach H. HAUSERATH (*Ann. Phys.* [4] 9, (1902) 543):

| | | | | | |
|----------------|---------|---------|---------|---------|--------|
| c | 0.01198 | 0.03985 | 0.09285 | 0.1844 | 0.5749 |
| c ¹ | 0.362 | 1.204 | 2.805 | 5.570 | 17.37 |
| Δ^0 | 0.00199 | 0.00638 | 0.01449 | 0.02770 | 0.815 |
| i | 2.98 | 2.87 | 2.79 | 2.68 | 2.54 |

[i das Verhältnis der Gefrierpunktserniedrigung zu der für nicht dissoziierte Mol. ber.];

nach C. L. v. ENDE (*Ueber das Verhalten der Bleisalze in Lsgg.*, Dissert., Götting. 1899; *Z. anorg. Chem.* 26, (1901) 138):

| | | | |
|----------------|--------|-------|-------|
| c | 0.7628 | 1.276 | 2.555 |
| c ¹ | 24.0 | 40.0 | 80.0 |
| ∠ ⁰ | 0.114 | 0.175 | 0.325 |
| i | 2.59 | 2.43 | 2.28; |

nach K. DRUCKER (*Z. Elektrochem.* 11, (1905) 214):

| | | | | | |
|----------------|---------|---------|-------|-------|--------|
| c ¹ | 9.02 | 17.37 | 24 | 40 | 80 |
| ∠ ⁰ | 0.04425 | 0.08152 | 0.110 | 0.174 | 0.326. |

Formale Gefrierpunktniedrigung $\Delta t/N$, worin N die Zahl der Formelgeww. der in 1000 g W. gel. Menge Pb(NO₃)₂ nach den besten Werten von HAUSRATH und PONSOT (*Ann. Chim. Phys.* [7] 10, (1897) 79), und Molzahl i, die mit dem Ionisationsgrad γ nach $i = 1 + \gamma$ zusammenhängt, nach A. A. NOYES u. K. G. FALK (*J. Am. Chem. Soc.* 32, (1910) 1025):

| | | | | | | | | | | |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Aeq. in 1 l W. | 0.005 | 0.006 | 0.01 | 0.02 | 0.05 | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 0.4 | 0.5 |
| $\Delta t/N$ | 5.164 | 5.128 | 5.016 | 4.844 | 4.548 | 4.270 | 3.960 | 3.756 | 3.560 | 3.428 |
| i | 2.779 | 2.760 | 2.700 | 2.607 | 2.448 | 2.298 | 2.136 | 2.028 | 1.923 | 1.854 |

— Sdp. der gesättigten Lsg. 103.5⁰, KREMERS, in emaillierten Eisengefäß, im Glasgefäß 104.1⁰. Im erstern Falle wird die höchste Temp. beim Kochen lange Zeit beibehalten, auch wenn schon ein steifer Kristallbrei entstanden ist; im letztern sinkt sie nach Ausscheiden von sehr viel Salz auf 103.7⁰. G. TH. GERLACH (*Z. anal. Chem.* 26, (1887) 449). Sdp. bei 140 T. Pb(NO₃)₂ in 160 T. W. 102.2⁰, T. GRIFFITHS (*J. Sci. No.* 35, 90; *Pogg.* 2, (1824) 227); nach GERLACH (bei c g Salz in 100 g W.):

| | | | | | | | |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| c | 11 | 26 | 44 | 65 | 87 | 111 | 137 |
| t ⁰ | 103.5 | 101.0 | 101.5 | 102.0 | 102.5 | 103.0 | 103.5 |

Siedepunkterhöhung [s] und molekulare [s_m] sowie das Verhältnis der letztern zu der für nicht dissoziierte Mol. ber. [i] bei Lsgg. mit p g-Mol. Pb(NO₃)₂ in 1000 g W. nach A. SMITS (*Z. physik. Chem.* 39, (1901) 418):

| p | s | s _m | i |
|--------|--------------------|----------------|------|
| 0.0474 | 0.070 ⁰ | 14.76 | 2.84 |
| 0.0869 | 0.090 ⁰ | 10.35 | 1.99 |
| 0.4174 | 0.418 ⁰ | 10.01 | 1.93 |
| 0.8793 | 0.824 ⁰ | 9.37 | 1.80 |

Dampfdruckerniedrigung (∠ in mm) bei 100⁰ (760 mm) nach G. TAMMANN (*Z. physik. Chem.* 2, (1888) 46):

| | | | | |
|---|------|------|------|------|
| p | 0.5 | 1 | 2 | 3 |
| ∠ | 12.3 | 23.5 | 45.0 | 63.0 |

Vgl. a. RAOULT. — Wegen der weit gehenden Hydratation in Lsg. setzt Pb(NO₃)₂ die Kristallisationsgeschwindigkeit von Eis aus unterkühlten wss. Lsgg. stark herab. J. H. WALTON u. A. BRANN (*J. Am. Chem. Soc.* 38, (1916) 1161).

Elektrisches. Leitungswiderstand nach E. BOUTY (*Compt. rend.* 98, 140; *Ann. Chim. Phys.* [6] 3, 433; *J. B.* 1884, 262):

| | | | | |
|---------------|----------------|-----------------|------------------|------------------|
| Aeq. in 1 l W | $\frac{1}{20}$ | $\frac{1}{200}$ | $\frac{1}{1000}$ | $\frac{1}{4000}$ |
| | 3.721 | 2.834 | 2.530 | 2.212; |

für 0.1 Aeq./l 1.462. E. BOUTY (*Compt. rend.* 103, 39; *J. B.* 1886, 270). Das Verhältnis R₀ des mol. Widerstandes zu dem einer KCl-Lsg. mit gleich viel Mol. (m)

in 1 l ist $R_0 = 1 + A \times m^{1/3}$, worin $A = 1.116$. E. BOUTY (*Compt. rend.* 102, 1372; *J. B.* 1886, 266). [Ueber Leitfähigkeit s. a. S. 115.] Leitvermögen ($10^8 \times k_0$ auf Hg bei 0° bezogen, k_0 ber. nach $k_t = k_0 (1 + \alpha t + \beta t^2)$ nach J. H. LONG (*Wied. Ann.* 11, (1880) 39):

| % Pb(NO ₃) ₂ | D. der Lsgg. | t° | 10 ³ × k | 10 ⁸ × k ₀ | α | β |
|-------------------------------------|----------------|-------|---------------------|----------------------------------|--------|-------------|
| 5 | 1.0451 (14°) | 17.83 | 178 | 102 | 0.0412 | + 0.000 040 |
| | | 29.89 | 231 | | | |
| | | 39.69 | 275 | | | |
| 10 | 1.0939 (14°) | 18.04 | 301 | 172 | 0.0401 | + 0.000 086 |
| | | 29.62 | 389 | | | |
| | | 38.97 | 463 | | | |
| 15 | 1.1468 (14.5°) | 17.67 | 398 | 228 | 0.0406 | + 0.000 089 |
| | | 29.33 | 517 | | | |
| | | 39.84 | 629 | | | |
| 20 | 1.2045 (14.3°) | 18.24 | 489 | 278 | 0.0396 | + 0.000 113 |
| | | 29.89 | 635 | | | |
| | | 39.59 | 763 | | | |
| 25 | 1.2678 (15°) | 18.01 | 561 | 322 | 0.0390 | + 0.000 122 |
| | | 28.85 | 717 | | | |
| | | 38.65 | 866 | | | |
| 32.28 | 1.3716 (15°) | 18.09 | 648 | 355 | 0.0443 | + 0.000 068 |
| | | 27.53 | 807 | | | |
| | | 38.04 | 989 | | | |

Aequivalentleitfähigkeit [Mittel aus 2 Bestt. in Hg-Einheiten; $v = 1$ g-Aeq. in x l] bei 25° nach E. FRANKE (*Z. physik. Chem.* 16, (1895) 471):

| | | | | | | | |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| v | 16 | 32 | 64 | 128 | 256 | 512 | 1024 |
| Λ | 91.93 | 101.2 | 109.5 | 116.1 | 122.2 | 125.9 | 127.1; |

nach A. ROSENHEIM u. V. J. MEYER (*Z. anorg. Chem.* 49, (1906) 13) bei 25°:

| | | | | | |
|---|-----|-----|-----|-----|------|
| v | 64 | 128 | 256 | 512 | 1024 |
| Λ | 105 | 115 | 123 | 130 | 136; |

nach F. KOHLRAUSCH u. E. GRÜNEISEN (*Ber. Berl. Akad.* 1904, 1215) bei 18°:

| | | | | | | | | | | | | | |
|---|------|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| v | 1 | 2 | 5 | 10 | 20 | 50 | 100 | 200 | 500 | 1000 | 2000 | 5000 | 10000 |
| Λ | 42.0 | 53.2 | 67.4 | 77.3 | 86.4 | 97.0 | 103.5 | 108.7 | 113.5 | 116.1 | 118.1 | 119.9 | 120.7; |

nach A. A. NOYES u. K. G. FALK (*J. Am. Chem. Soc.* 34, (1912) 462, 466) bei 18° [an zweiter Stelle die umgerechneten Werte von KOHLRAUSCH u. GRÜNEISEN]:

| | | | | | | | |
|--------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Milli-Aeq./l | 0 | 0.1 | 0.2 | 0.5 | 1 | 2 | 5 |
| Λ | 122.6 | 120.73 | 119.94 | 118.08 | 116.13 | 113.54 | 108.68 |

| | | | | | | | |
|--------------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Milli-Aeq./l | 10 | 20 | 50 | 100 | 200 | 500 | 1000 |
| Λ | { 103.55 | 97.01 | 86.38 | 77.27 | 67.36 | 53.21 | 42.02 |
| | { 103.6 | 97.2 | 86.8 | 77.9 | 68.5 | 55.6 | 46.2; |

nach W. D. HARKINS mit F. L. HUNT (*J. Am. Chem. Soc.* 33, (1911) 1819) bei 25°, sowie Ionenkonz. 1000 Σi:

| | | | | | |
|---------|-------|-------|-------|-------|--------|
| Konz. | 0.0 | 20.0 | 50.0 | 100.0 | 200.0 |
| Λ | 141.8 | 112.9 | 101.0 | 90.5 | 79.0 |
| 1000 Σi | | 15.9 | 35.6 | 63.8 | 111.5; |

nach G. JÄGER (*Monatsh.* 8, 721; *J. B.* 1887, 310) [vgl. dazu S. 115] bei 23°:

| bei | $\frac{1}{20}$ | $\frac{1}{40}$ | $\frac{1}{80}$ | $\frac{1}{160}$ g-Val. |
|------------------------|----------------|----------------|----------------|------------------------|
| Leitfähigkeit | 3984 | 2092 | 1114 | 588 |
| rel. Leitf. der Valenz | 79 680 | 83 680 | 89 120 | 94 080 |

S. a. H. FERNAU (*Z. anorg. Chem.* 17, (1898) 327); W. CONRAD (*Dissert. Göttingen* 1903). In unendlicher Verd. $\lambda_0 = 121.9$. ST. J. BATES (*J. Am. Chem. Soc.* 35, (1913) 519). Molarleitfähigkeit [Grenzwert 246.0, DRUCKER] nach H. C. JONES u. C. A. JACOBSON (*J. Am. Chem. Soc.* 40, (1908) 394):

| ν | 0° | 10° | 25° | 35° |
|-------|-------|-------|-------|-------|
| 2 | 46.30 | 63.55 | 92.68 | 113.0 |
| 8 | 71.12 | 97.32 | 139.8 | 169.5 |
| 16 | 84.43 | 103.3 | 161.5 | 195.6 |
| 32 | 93.85 | 128.3 | 181.5 | 118.8 |
| 128 | 115.1 | 153.1 | 214.0 | 256.7 |
| 512 | 129.1 | 171.9 | 238.3 | 287.1 |
| 1024 | 133.6 | 178.1 | 247.4 | 297.5 |
| 2048 | 135.1 | 178.7 | 247.2 | 299.0 |

Temperatur-Koeffizienten

(in Einheiten der Leitfähigkeit und in Hundertteilen):

| ν | 0° bis 10° | | 10° bis 25° | | 25° bis 35° | |
|-------|------------|------|-------------|------|-------------|------|
| | Einheiten | % | Einheiten | % | Einheiten | % |
| 2 | 1.72 | 3.71 | 1.94 | 3.05 | 2.03 | 2.19 |
| 8 | 2.62 | 3.68 | 2.83 | 2.91 | 2.97 | 2.12 |
| 16 | 2.88 | 3.41 | 3.21 | 2.83 | 3.41 | 2.11 |
| 32 | 3.44 | 3.67 | 3.55 | 2.77 | 3.73 | 2.05 |
| 128 | 3.80 | 3.30 | 4.06 | 2.65 | 4.27 | 2.00 |
| 512 | 4.28 | 3.32 | 4.43 | 2.58 | 4.88 | 2.05 |
| 1024 | 4.45 | 3.33 | 4.62 | 2.59 | 5.01 | 2.03 |
| 2048 | 4.36 | 3.23 | 4.57 | 2.55 | 5.18 | 2.10 |

Molarleitfähigkeit (μ), Dissoziation (α) und Temp.-Koeffizient (k) in Hundertteilen von zweimal umkrist. und bei 120° getrocknetem Pb(NO₃)₂ nach E. J. SHAEFFER u. H. C. JONES (*Am. Chem. J.* 49, (1913) 237):

| ν | 35° | | | 50° | | 35° bis 50° | 65° | | 50° bis 65° |
|-------|-------|----------|-------|----------|------|-------------|----------|------|-------------|
| | μ | α | μ | α | k | μ | α | k | |
| 2 | 111.5 | 36.0 | 143.0 | 35.9 | 1.88 | 175.9 | 35.8 | 1.53 | |
| 8 | 170.2 | 54.9 | 218.4 | 54.8 | 1.88 | 267.8 | 54.5 | 1.51 | |
| 16 | 196.6 | 63.5 | 251.7 | 63.2 | 1.93 | 309.4 | 62.9 | 1.53 | |
| 32 | 220.4 | 71.2 | 281.6 | 70.8 | 1.81 | 347.8 | 70.7 | 1.53 | |
| 128 | 261.0 | 84.3 | 333.3 | 83.8 | 1.85 | 410.2 | 83.4 | 1.53 | |
| 512 | 291.0 | 93.9 | 369.6 | 92.9 | 1.80 | 455.0 | 92.5 | 1.54 | |
| 1024 | 300.0 | 96.9 | 385.1 | 96.8 | 1.89 | 477.7 | 97.2 | 1.60 | |
| 2048 | 309.6 | 100.0 | 397.9 | 100.0 | 1.90 | 491.8 | 100.0 | 1.64 | |

Temp.-Koeffizienten bei 18° $\alpha = 0.0224$, $\beta = 0.000078$. F. KOHLRAUSCH (*Ber. Berl. Akad.* 1901, 1026). — Aus λ_∞ folgt die Ionenbeweglichkeit ($\frac{1}{2}$ Pb) 61.5. Sie ist groß entsprechend der geringen inneren Reibung [S. 248] der Lsgg. KOHLRAUSCH u. GRÜNEISEN. Ueberführungszahl für Pb⁺⁺ bei 25° 0.487 in 0.1 und 0.03 n.-Lsgg. K. G. FALK (*J. Am. Chem. Soc.* 32, (1910) 1565); A. A. NOYES u. K. G. FALK (*J. Am. Chem. Soc.* 11, (1911) 1452, 1455). — Hydrolytischer Zerfall bei 80° für halbäquivalent-n. Lsgg. 0.15%, J. WALKER u. E. ASTON (*J. Chem. Soc.* 67, 576; *Chem. N.* 71, 280; *J. B.* 1895, 375); in n./₂-Lsgg. bei 85° 0.096%. J. H. LONG (*J. Am. Chem. Soc.* 18, (1896) 717; *Z. physik. Chem.* 22, (1897) 140). Hydrolyse bei 85.5° und 100° nach C. KULLGREN (*Z. physik. Chem.* 85, (1913) 473):

| g-Aeq. Pb(NO ₃) ₂ | 2 | 8 | 32 | 128 | |
|--|-------------|-------|-------|-------|-------|
| Hydrolyse % | { bei 85.5° | 0.082 | 0.141 | 0.253 | 0.482 |
| | { bei 100° | 0.103 | 0.220 | 0.400 | 0.742 |

Dissoziationskonstante bei 100° 41×10^{-8} . KULLGREN (480). — Die bei 24.45° gesättigte Lsg. enthält 0.03205 Mol. Nitrat/Mol. H₂O. FAJANS u. LEMBERT. Die Dissoziation ist größer als die des PbCl₂. Der erststufige Zerfall erfolgt in [Pb(NO₃)] und [NO₃']; Wert für 0.1-, 0.2-, 0.3- und 0.4 n. HNO₃ als Lsg. — Mittel 0.15, 0.3, 0.5 und 0.65; Konz. des Pb in den Lsgg. 0.0005 bis 0.0036 Mol./l, des H⁺ 0.09 bis 0.35 Mol./l. Der Wert des zweitstufigen Zerfalls in [Pb''] und [NO₃'] ist nicht konstant; er wird zu 0.17 im Mittel angenommen. K. BECK u. PH. STEGMÜLLER (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 34, (1910) 446; *Z. Elektrochem.* 17, (1911) 844). Dissoziationskonstante für die zweite Stufe 0.23, C. L. VON ENDE (*Z. anorg. Chem.* 26, (1901) 162); 0.11. LEWIS (*Dissert., Breslau* 1908, 34). Der aus der Leitfähigkeit ermittelte Dissoziationsgrad (γ) stimmt mit dem aus der Gefrierpunkterniedrigung berechnet überein. Er ergibt für 0.009 bis 0.08 Mol./l Unterschiede von +4.2 bis -7.9% und beträgt bei 18°

| | | | | | |
|------------|---------|---------|-------|-------|-------|
| für Mol./l | 0.00902 | 0.01737 | 0.024 | 0.040 | 0.080 |
| γ | 0.799 | 0.745 | 0.708 | 0.652 | 0.574 |

K. DRUCKER (*Z. Elektrochem.* 11, (1905) 214). Dissoziation [s. a. S. 252] in Hundertteilen bei den Verd. v (g-Mol. in x l) nach JONES u. JACOBSON:

| | | | | |
|------|-------|-------|-------|-------|
| v | 0° | 10° | 25° | 35° |
| 2 | 34.3 | 35.6 | 37.5 | 37.8 |
| 8 | 52.6 | 54.5 | 55.3 | 56.7 |
| 16 | 62.5 | 63.4 | 65.3 | 65.4 |
| 32 | 69.5 | 71.8 | 73.4 | 73.2 |
| 128 | 85.2 | 85.7 | 86.6 | 85.9 |
| 512 | 95.6 | 96.2 | 96.4 | 96.0 |
| 1024 | 98.9 | 99.7 | 100.0 | 99.5 |
| 2048 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |

Die verhältnismäßig geringe Ionisation der Lsgg. folgt aus Potentialmessungen an Konzentrationsketten. Vgl. die Messungen an Zellen mit Bleiamalgam-Elektroden von FERNAU und von CONRAD. Durch Kombination eines Halbelements aus verbleitem Pt in x äq.-n. Pb(NO₃)₂-Lsgg. (teilweise unter Zusatz von KNO₃) mit einer n. Elektrode ergibt sich das Potential ϵ_c (gegen die n. Elektrode) zu:

| | | | | | | | | |
|---|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Pb(NO ₃) ₂ } Konz. | 1 | 1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| | KNO ₃ } | 1 | 1 | 0.1 | 0.1 | 1 | 0.01 | 1 |
| ϵ_c | 0.434 | 0.452 | 0.455 | 0.462 | 0.483 | 0.485 | 0.483 | 0.522 |

und die Pb''-Ionen-Konz. (die in der 0.01 n.-Lsg. = 1 gesetzt) zu 35 in n.-Lsg. und 8 in 0.1 n. Die Neigung der Ionen zur B. von Komplexen ist gering, zum Unterschied von PbCl₂ und Pb(C₂H₃O₂)₂. ST. LABENDZINSKI (*Zur Kenntnis der Konstitution von Salzlsgg., Dissert., Breslau* 1904); R. ABEGG (*Z. Elektrochem.* 10, (1904) 78). In äq.-n. Pb(NO₃)₂ ist $\epsilon_c = 0.443$ Volt; Pb''-Konz. 0.108 (bezogen auf 0.0194 für gesättigte wss. PbCl₂). CL. IMMERWAHR (*Beiträge zur Kenntnis der Löslichkeit von Schwermetall-Ndd. auf elektroch. Wege, Dissert., Breslau* 1900; *Z. Elektrochem.* 7, (1901) 489). LEWIS fand bei 25.3°:

| | | | | | |
|----------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Mol./l | 1 | 0.4 | 0.25 | 0.05 | 0.01 |
| π | 0.439 | 0.443 | 0.445 | 0.455 | 0.469 |
| Pb''-Konz. | 0.0503 | 0.0408 | 0.0354 | 0.0168 | 0.0054 |
| Dissoziation % | 5 | 10 | 14 | 34 | 54 |

S. a. HARKINS mit HUNT auf S. 251. Nach NOYES u. FALK (475) proc. Ionisation bei 18°:

| | | | | | | | | | | |
|------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Milliäq./l | 1 | 2 | 5 | 10 | 20 | 50 | 100 | 200 | 500 | 1000 |
| | 94.7 | 92.6 | 88.6 | 84.5 | 79.3 | 70.8 | 63.5 | 55.9 | 45.4 | 37.7 |

— In Ketten aus verschiedenen konz. Lsgg. geht der Strom von der schwächeren zur stärkern Lsg. Die EMK. steigt schneller als proportional der abs. Temp. S. LUSSANA (*Atti Ist. Vcnet.* [7] 3, (1891/92) 1111; *Wied. Ann. Beibl.* 17, 662; *J. B.* 1893, 167). — Mkr. Be-

trachtung der Ausscheidungen bei der Elektrolyse gemischter Pb(NO₃)₂-Ba(NO₃)₂-Lsgg. ergibt, daß die Metalle in der Fl. gel. bleiben und erst aus der übersättigten Lsg. fallen. O. LEHMANN (*Z. physik. Chem.* 4, 525; *J. B.* 1889, 292). — Zers.-Spannung der Lsgg., Polarisation und andere el. Eigenschaften siehe S. 117 ff.

1^b. *Chemisches Verhalten.* — [s. a. S. 142 ff.]. — Die Lsg. des aus HNO₃ enthaltendem W. umkrist., 6 Stdn. auf 100° und 12 Stdn. auf 130° im trocknen Luftstrom erhitzten Kahlbaumschen Salzes reagiert auf Lackmus alkal., auf Rosolsäure sauer. W. D. HARKINS (*J. Am. Chem. Soc.* 33, (1911) 1809). Beim Erhitzen im Bombenrohr auf 200° bildet sich ein unl. Nd. aus reichlichen weißen Kristallen. H. W. FISCHER (*Habilitationsschrift, Breslau 1907; C.-B.* 1909, I, 261). — NaOH liefert 3PbO, H₂O oder PbO, [ältere Angabe] [s. a. S. 144 und bei jenen Verbb.]; in der Konz. 1:10 bis 20 T. W. beim Schütteln gelbes kristallinisches PbO unter Zwischen-B. von 6PbO, N₂O₅, H₂O. A. GEUTHER (*Ann.* 219, (1883) 65). — NH₃ bildet zunächst nacheinander niedere Verbb., in größeren Mengen das Salz 5PbO, Pb(NO₃)₂, H₂O, D. STRÖMHOLM (*Z. anorg. Chem.* 38, (1904) 444); unabhängig von seiner Menge nur Pb(OH)NO₃ (beim Kochen). ATHANASESCO (*Bull. soc. chim.* [3] 13, (1895) 180). [s. a. die basischen Bleinitrate.] KNO₂-Lsg. bildet in der Siedhitze zunächst Pb(OH)₂, Pb(NO₃)₂ und zwar, wenn Pb(NO₃)₂:KNO₂=1:1 bis 1/3 Mol., bei größerer Menge (1:1½ bis 2) 2Pb(OH)₂, Pb(NO₂)₂, Pb(NO₃)₂; bei noch steigender jedenfalls an Pb(NO₂)₂ reichere und stärker basische Verbb. oder isomorphe Gemische und schließlich (1:4 Mol.) vielleicht Pb(OH)₂, Pb(NO₂)₂. F. PETERS (*Einige Prodd., die durch Einw. von Pb und von KNO₂ auf Pb(NO₃)₂ entstehen, Dissert. Basel (Berlin) 1893, 57 [I]; Z. anorg. Chem.* 11, (1896) 157 [II]). HNO₃ schlägt das Salz aus der wss. Lsg. nieder. BRACONNOT (*Ann. Chim. Phys.* 52, (1833) 288). — H₂S₂O₈ gibt nur in neutraler oder nahezu neutraler Lsg. einen weißen, sich unter B. von PbO₂ bald bräunenden Nd. K. ELBS (*Z. Elektrochem.* 2, 162; *J. B.* 1895, 532). — Geht, wenn es im Ueberchuß vorhanden ist, leicht in die Ndd. anderer Pb-Salze mit über. BERZELIUS. — Ra-Emanation liefert CO und CO₂. Ihre Menge entspricht 0.102 mg C für 1 cmm Emanation. W. RAMSAY u. F. L. USHER (*Ber.* 42, (1909) 2930). — Al wirkt (bei 10° bis 16° und Luftabschluß) auf verd. Lsgg. anscheinend nicht, auf konz. sehr beschränkt, weil das zuerst sich kristallinisch abscheidende Pb gelbes Nitritnitrat bildet und das Al sich dann mit basischem Bleinitrat bedeckt. J. B. SENDERENS (*Bull. soc. chim.* [3] 15, (1896) 217 [II]). [s. a. S. 143.] — Sb und Bi reagieren nicht. SENDERENS (II, 219, 218). — Zn fällt [vgl. S. 143] aus verd. und konz. Lsgg. das Pb unter allmählich vollständiger Zers. des zunächst entstehenden Zn(NO₃)₂, B. von Zn(OH)₂, NH₄NO₂ und etwas NH₃. Lange nach Fällung des Pb entw. sich wenige Blasen Gas. SENDERENS (II, 216). — Cd fällt [vgl. S. 143] zunächst Pb, dieses löst sich zu Nitritnitrat, das auf dem Cd basisches Bleinitrat absetzt, worauf die Rk. zum Stillstand kommt. Nach einem Monat ist noch der größte Teil des Pb in der Fl., die etwas NH₃ enthält. Gas entw. sich nicht. SENDERENS (II, 214). — Sn [vgl. S. 143] wirkt nicht. SENDERENS (II, 213). — Pb färbt [vgl. S. 144] schon in der Kälte die neutralen Lsgg. (1 bis 40 % ig.; in verschlossenen Gefäßen) gelb unter B. von Nitritnitrat [B. in der Hitze s. S. 255], das gel. bleibt, und von weißem Pb(OH)NO₃, 1/4 H₂O [S. 274]. Dieses setzt sich auf den Bleistangen zwischen metallglänzenden Blättchen von Pb an, die erscheinen, nachdem sich das Pb bald nach dem Eintauchen mit einer schwärzlichen Haut überzogen hat. Sie bilden sich auch auf reinem Pb, also nicht als eine Folge der Elektrolyse durch Verunreinigungen, und gehen beim Herausnehmen aus der Fl. schnell in Pb(OH)₂ über. In der Fl. verwandeln sie sich in etwa einem Monat in Pb(OH)NO₃, 1/4 H₂O, umso schneller, je konzentrierter die ursprüngliche Pb(NO₃)₂-Lsg. ist. In 0.5 % ig. erscheinen statt des Pb gelbe

Kriställchen von Bleinitrit. J. B. SENDERENS (*Bull. soc. chim.* [3] 11, (1894) 424 [I]). Die Ursache der Abscheidung der Pb-Blättchen ist wahrscheinlich eine Elektrolyse durch eine Kette, deren eine Elektrode aus den Kristallen im Innern der Bleistange und deren andere aus der geschm. und gleichsam angelassenen Oberflächenschicht besteht. SENDERENS (I, 1164). Pb bildet, ähnlich KNO₂, bei der Einw. auf h., meist sd., Pb(NO₃)₂-Lsg. zunächst basisches Nitrat, bei wachsender Menge immer stärker basische und nitrithaltig werdende basische Nitritnitate und zuletzt basische Nitrite. Die Art der Einw. verläuft jedenfalls etwa folgendermaßen: Bei $\frac{1}{7}$ At. Pb: 1 Mol. Pb(NO₃)₂ entsteht Pb(OH)₂, Pb(NO₃)₂; bei $\frac{1}{4}$: 1 schon Nitrit, das aber noch in der Mutterlauge bleibt; bei $\frac{7}{8}$: 1 bis 1: 1 die Verb. 2Pb(OH)₂, Pb(NO₂)₂, Pb(NO₃)₂, die bei dazwischen liegenden Mengen Pb(NO₃)₂ mit Pb(OH)₂, Pb(NO₃)₂ isomorphe Mischungen bildet; bei wachsenden Mengen Pb entstehen isomorphe Mischungen von 2Pb(OH)₂, Pb(NO₃)₂, Pb(NO₃)₂ mit Pb(OH)₂, Pb(NO₂)₂; bei $1\frac{1}{2}$ At. Pb: 1 Mol. Pb(NO₃)₂ die Verb. 2PbO, 2Pb(OH)₂, Pb(NO₂)₂, Pb(NO₃)₂; vorher isomorphe Mischungen dieses Salzes mit Pb(OH)₂, Pb(NO₃)₂ und 2PbO, Pb(OH)₂, Pb(NO₂)₂, Pb(NO₃)₂; bei $2\frac{1}{6}$: 1 die Verb. 2PbO, Pb(OH)₂, Pb(NO₂)₂; vorher isomorphe Gemenge von ihr mit 2PbO, 2Pb(OH)₂, Pb(NO₂)₂, Pb(NO₃)₂ (bis $\frac{1}{4}$: 1), dann eine isomorphe Mischung von 2PbO, Pb(OH)₂, Pb(NO₂)₂ mit Pb(OH)₂, Pb(NO₂)₂, dann 2PbO, Pb(NO₂)₂ und ein isomorphes Gemenge von ihm mit 2PbO, Pb(OH)₂, Pb(NO₂)₂. PETERS (I, 55; II, 156). [Näheres s. bei den einzelnen Verbb.] Die Einw. beginnt merklich schon bei 25°. LEWIS. — Fe scheidet, entgegen ältern Angaben [s. S. 144], Blei weder aus konz. (1 Mol./l), noch verd. ($\frac{1}{40}$ Mol./l), weder aus k. noch 100° w., weder aus neutraler noch saurer Lsg. ab. SENDERENS (II, 699). K₃Fe(CN)₆ fällt einen Nd., aus dessen wss. Lsg. dunkelrotes Pb₂(NO₃)[Fe(CN)₆], 5H₂O [s. ds. Handb. IV, 3] krist. E. MÜLLER u. O. DIEFENTHÄLER (*Ber.* 43, (1910) 2321). — Ni wirkt (bei 10° bis 16° unter Luftabschluß) nicht auf neutrale Lsgg. Co wird (bei 10° bis 16°) nur im Anfang angegriffen unter sehr schwacher Rosafärbung der Fl. und Bedecken mit schwarzem Pb, das allmählich in kleine Nadeln von Pb(OH)(NO₃), $\frac{1}{4}$ H₂O [S. 274] übergeht. SENDERENS (II, 214). — Cu(OH)₂ fällt graues Pb(OH)NO₃. A. MAILHE (*Compt. rend.* 134, 233; *C.-B.* 1902, I, 520). Ein Gemenge von CuJ und J bildet sofort PbJ₂, während sich die Lsg. durch Cu(NO₃)₂ grün färbt. [Umkehrung der Rk. bei PbJ₂.] P. FEDOTIEW (*Z. anorg. Chem.* 73, (1911) 173). — Rohrzucker wird invertiert, zu erklären durch die hydrolytische Spaltung des Pb(NO₃)₂. Inversionskonstante C = 0.00244, Hydrolyse des Salzes 0.096%. J. H. LONG (*J. Am. Chem. Soc.* 18, 120, 693; *J. B.* 1896, 173). — Rft negative Krümmungen der Wurzel hervor. M. LILIENFELD (*Ber. d. Bot. Ges.* 23, 91; *C.-B.* 1905, I, 1328). — Durch Behandlung von Bakterien mit Pb(NO₃)₂ lassen sich Bakterien herstellen, die gegen Ausflockungsmittel Uebergänge von den Bakterien zu den Agglutininbakterien bilden. H. BECHOLD (*Z. physik. Chem.* 48, 385; *C.-B.* 1904, II, 283).

2. *Lösungen in andern Mitteln wie reinem Wasser.* — Aus der mit Salpetersäure versetzten wss. Lsg. krist. [s. S. 244] reines Pb(NO₃)₂. Die Menge des kristallinischen Nd. wächst mit der Menge der HNO₃. A. DITLE (*Ann. Chim. Phys.* [5] 18, (1879) 320). Auch diese Lsg. der monoklinen Abart liefert die gewöhnlichen oktaederähnlichen Kristalle. MOREL (III). Konz. HNO₃ löst in der Kälte Spuren, sd. kaum 0.7 g/l. DITTE. — Von Nitraten [Näheres unter Pb und K, Na] verdoppelt KNO₃ die Löslichkeit des Pb(NO₃)₂ in Wasser. FR. RÜDORFF (*Pogg.* 148, (1873) 456). NaNO₃ setzt sie herab, J. NICOL (*Phil. Mag.* [5] 17, (1884) 550); ebenso Ba(NO₃)₂. H. EULER (*Ark. Kem. Min.* 1, (1904) 143). Geschm. (NH₄)NO₃ löst auffallend langsam. B. BOGITCH (*Compt. rend.* 161, (1915) 790). Ueber die Löslichkeit in geschm. AgNO₃ s. S. 247. — L. in Hydrazin unter Erwärmung (aus der Lsg. scheidet sich eine weiße Verb ab); wl. in dem Hydrat, C. A. LOBRY DE BRUYN (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* 15, (1896) 174; 14, (1895) 85). Ll. in wasserfreiem Hydrazin (0.52 g in 1 ccm) unter Zers. (gelbe Abscheidung). Die elektrisch gut leitende Lsg. setzt an der Kathode einen schwarzen Nd., l. in HCl, ab. T. W. B. WELSH u. H. J. BRODERSON

(*J. Am. Chem. Soc.* 37, (1915) 819). — L. in fl. Ammoniak. FRANKLIN; F. M. G. JOHNSON u. N. T. M. WILSMORE (*Trans. Faraday Soc.* 3, (1907) 77; *Elektrochem. Z.* 14, (1908) 227); R. BOSSUET u. L. HACKSPILL (*Compt. rend.* 157, (1913) 720). Die Lsg. hat bei -34° und der Konz. $v = 105$ die Leitfähigkeit $\mu = 77$. H. P. CADY (*J. Phys. Chem.* 1, (1896/97) 707). Die EMK. der Kette Pb-Amalgam/(Pb(NO₃)₂ verd. [Pb(NO₃)₂ konz. (in fl. NH₃)]/Pb-Amalgam entspricht, wenn man die aus der Leitfähigkeit ber. Ionenkonz. einsetzt, der Helmholtz'schen Formel. H. P. CADY (*J. Phys. Chem.* 9, 477; *C.-B.* 1905, II, 53). Rkk. der Lsg. s. S. 147, 148, 275. — Alkohole: 100 g abs. Methylalkohol lösen bei 20.5° 0.04 g, abs. A. 1.37 g. LOBRY DE BRUYN (*Z. physik. Chem.* 10, (1892) 783). 100 g A., D. 0.9282, löst bei 4° 4.96 g Pb(NO₃)₂, 8° 5.82, 22° 8.77, 40° 12.8, 50° 14.9. GÉRARDIN (*Ann. Chim. Phys.* [4] 5, (1865) 129). — Amine: Unl. in wasserfreiem Aethylamin, mit dem wahrscheinlich eine Verb. entsteht. F. L. SHINN (*J. Phys. Chem.* 11, (1907) 538). Verbb. [Näheres unter Pb und C] sind möglich mit Aminen der Fettreihe, Anilin, Toluidin, Pyridin, Chinolin, Piperidin, schwer mit Mono- und Dimethylamin. BR. LACHOWICZ (*J. prakt. Chem.* [2] 39, 99; *J. B.* 1889, 192). Versetzt man wss. Pb(NO₃)₂ mit dem gleichen Vol. A. und dann mit Anilin oder o-Toluidin, so fällt Pb(OH)NO₃, das aus W. in Säulchen oder Blättchen krist. [s. 273]. BR. LACHOWICZ (*Monatsh.* 10, (1889) 884). Der Sdp. des Pyridins [Komplexverb. damit unter Pb und C] wird durch 1.26 bis 4.24 % Pb(NO₃)₂ um 0.110 bis 0.355^o erhöht. Daraus folgt das Mol.-Gew. des Pb(NO₃)₂ zu 345.50 bis 362.28, im Mittel 352.07 (ber. 330.35). Die Lsg. färbt sich allmählich gelb. Bei hohen Konz. wird der Sdp. nicht mehr beständig, sondern steigt fortwährend. A. WERNER mit M. SCHMULOW (*Z. anorg. Chem.* 15, (1897) 21). Löslichkeit von Pb(NO₃)₂ (x g) in Pyridin (100 g) bei steigender Temp. nach J. H. WALTON jr. u. R. C. JUDD (*J. Am. Chem. Soc.* 33, (1911) 1040).

| | | | | | | | | |
|-----|-------|-------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|
| t° | —19.4 | —14.5 | —10.0 | 0.00 | 5.4 | 8.7 | 14.72 | 19.97 |
| x g | 2.93 | 2.14 | 1.90 | 3.54 | 3.93 | 5.39 | 6.13 | 6.78 |
| t° | 24.75 | 30.03 | 34.97 | 40.03 | 45.00 | 49.97 | 59.52 | 70.00 |
| x g | 8.56 | 10.98 | 13.20 | 16.94 | 22.03 | 29.37 | 36.70 | 47.92 |
| t° | 80.00 | 89.93 | 94.94 | 99.89 | 104.90 | 109.90 | | |
| x g | 61.60 | 90.21 | 128.06 | 143.36 | 152.00 | 163.80 | | |

In Pyridin ist Pb(NO₃)₂ nicht Elektrolyt. Deshalb scheidet der Strom (Pb-Anode) bei gleichzeitiger Ggw. von AgNO₃ nur Ag ab. A. W. SPERANSKI u. E. G. GOLDBERG (*J. russ. phys. Ges.* 32, (1901) 797). Molarleitfähigkeit der Lsg. in Pyridin (vom spez. Leitvermögen 7.5×10^{-7}) nach A. T. LINCOLN (*J. Phys. Chem.* 3, (1899) 457; *Z. Elektrochem.* 6, (1899/1900) 384):

| | | | |
|---|------|-------|-------|
| v | 21.1 | 55.96 | 168.5 |
| μ | 0.81 | 1.57 | 3.25 |

Mannit liefert beim Erhitzen in Ggw. von W. einen Nd. von Pb₄(NO₃)₂, C₆H₈O₆, der sich durch sd. W. zu basischem Bleinitrat [s. c] auf S. 269] zers. A. SMOLKA (*Ber. Wien. Akad.* [II] 91, (1885) 579).

ε) Analysen.

| | STAS. | | | DÖBEREINER. SVANBERG. BERZELIUS. | | | | | |
|---------------------------------|-------|--------|---------|------------------------------------|-----|--------|-------|--------|--------|
| Pb | 207 | 62.54 | 62.513 | PbO | 223 | 67.37 | 67.6 | 67.40 | 67.22 |
| N ₂ O ₆ | 124 | 37.46 | 37.487 | N ₂ O ₆ | 108 | 32.63 | 32.4 | 32.60 | 32.78 |
| PbN ₂ O ₆ | 331 | 100.00 | 100.000 | PbO, N ₂ O ₆ | 331 | 100.00 | 100.0 | 100.00 | 100.00 |

Gef. im monoklinen 67.2% PbO, 8.0 N (ber. 67.4, 8.5). MOREL (III).

F². Pb(NO₃)₄. *Blei(A)-nitrat, Plumbinitrat.* [2] — Entsteht vielleicht zunächst beim Lösen von PbO₂ in HNO₃, wird aber schnell wieder durch das W. zers. A. CHWALA u. H. COLLE (*Z. anal. Chem.* 50, (1911) 241).

II^b. Mit Sauerstoff und Wasserstoff im Molekül. A. *Bleioxyd-Ammoniak* [?]. — 1 T. Bleiglätte löst sich beim Digerieren in 6 T. wss. NH_3 oder $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ zu einer dunkelgelben, nicht kristallisierbaren Fl. KARSTEN. Die Lsg. ist trübe. WITTSTEIN (*Repert.* 63, (1833) 329). — Zahlreiche, teilweise krist. Verb. von PbO mit NH_3 , mit NH_3 und HNO_3 und mit HNO_3 führt CALVERT (*Compt. rend.* 22, (1846) 480) ohne Darstt. und Analysen an.

B. *Bleinitrite. Basisch.* — Ein wasserfreies s. unter II^a [S. 241]. — Vielleicht sind als einfache Formen nur $\text{Pb}(\text{OH})_2, \text{Pb}(\text{NO}_2)_2$ (sowie $2\text{PbO}, \text{Pb}(\text{NO}_2)_2$) und $2\text{PbO}, \text{Pb}(\text{OH})_2, \text{Pb}(\text{NO}_2)_2$ zuzulassen, während die andern Verb. isomorphe Mischungen sind. F. PETERS (*Einige Prodd., die durch Einw. von Blei u. von KNO_2 auf $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ entstehen, Dissert., Basel (Berlin) 1893, 54 [I]; Z. anorg. Chem.* 11, (1896) 152 [II]). — $4\text{PbO}, \text{N}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$ läßt sich von einer Säure H_3NO_4 ableiten: 2PbHNO_4 . Die Verb. $\text{Pb}(\text{OH})_2, \text{Pb}(\text{NO}_2)_2$ kann als Salz der orthosalpetrigen Säure H_3NO_3 gelten, nämlich $\text{Pb} : \text{NO}_3 : \text{Pb} : \text{NO}_3 : \text{Pb}$. CHILESOTTI (II, 383).

a) $4\text{PbO}, \text{N}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$. *Bzw.* $2\text{PbO}, \text{Pb}(\text{OH})_2, \text{Pb}(\text{NO}_2)_2$. $\frac{3}{4}$ basisches Salz. — 1. Man kocht ungefähr 12 Stdn. lang in einem langhalsigen Kolben 1 T. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ mit $1\frac{1}{2}$ T. oder mehr Pb und ungefähr 50 T. W., filtriert und läßt abkühlen. BERZELIUS (*Gilb.* 40, (1812) 194, 200; 46, (1814) 156); CHEVREUL (*Ann. Chim.* 83, (1812) 72; *Gilb.* 46, (1814) 176). [s. a. C. a.] Man nimmt auf 20 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, das in 1 l W. gel. ist, 30 g Pb (1 Mol.: 2.5 At.), kocht 4 Stdn., worauf die Fl. nur noch schwach gelb gefärbt ist, und krist. einmal um, wodurch nicht selten beigemengtes $4\text{Pb}(\text{OH})_2, 2\text{Pb}(\text{NO}_2)_2, \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ oder $20\text{PbO}, \text{Pb}(\text{OH})_2, 11\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$ entfernt wird. Oder man kocht 10 g $(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2)$ von der Konz. 1:100 mit 20 g Pb 10 Stdn. Umkristallisieren unnötig. N. v. LORENZ (*Ber. Wien. Akad.* [II] 84, (1881) 1156). Man muß von einer sehr verd. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. ausgehen, damit sich nicht neben der Verb. weniger basische Nitrite oder Nitratnitrite abscheiden. (I) Man kocht in einem Rundkolben mit Rückflußkühler die Lsg. von 25 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in $1\frac{1}{2}$ l W. mit 25 g elektrol. erhaltenem Bleischwamm 2 Stdn. und mit weitem 6 g noch 1 Std., filtriert die schwach gelbe Lsg. sofort von Pb und einem weißlichen Körper, läßt erkalten, gießt von einem weißen Pulver ab, läßt über Nacht stehen und trennt von den blaß lachs-farbenen Kristallen ein leichteres weißes Pulver durch Abschwemmen. (II) Man verfäht ebenso mit $25 + 6 + 5$ g Pb 8 Stdn. Ausbeute 30 g hell lachsfarbener Nadeln in Büscheln. In der Mutterlauge ist $\text{Pb} : \text{NO}_2 = 1:0.775$, $\text{Pb} : \text{N} = 1:0.924$. (III) Man kocht die Lsg. von 30 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ [in $1\frac{1}{2}$ l W.] mit 40 g in mehreren Anteilen zugefügtem Pb $3\frac{1}{2}$ Stdn., bis sich rosafarbene neben ziemlich viel goldfarbenen Kristallen absetzen, kocht dann von neuem mit überschüssigem Pb 7 Std., wäscht die rosa lachsfarbenen Nadeln und trocknet zwischen Papier. A. CHILESOTTI (*Atti dei Linc.* [5] 17, (1908) II, 294 [II]). Die Lsg. färbt sich beim Kochen zunächst gelb, durch B. von gelbem $2\text{Pb}(\text{OH})_2, \text{Pb}(\text{NO}_2)_2, \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und entfärbt sich dann. CHEVREUL. Bei zu kurzem Kochen erhält man ziegelfarbige Nadeln, die durch $2\text{PbO}, 3\text{Pb}(\text{OH})_2, \text{Pb}(\text{NO}_2)_2, \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ verunreinigt sind. CHEVREUL; PELIGOT. DießB. erfolgt nach BERZELIUS und CHEVREUL auch bei völligem Luftabschluß und unter Entw. von NO . Letztere beginnt gewöhnlich erst bei 80° und wird später fast unmerklich. BROMEIS (*Ann.* 72, 38; *J. B.* 1849, 280). Der Vorgang ist also wohl folgender: $5\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 11\text{Pb} = 4(4\text{PbO}, \text{N}_2\text{O}_3) + 2\text{NO}$. Hiernach kommen auf 100 T. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 137.6 T. Pb . Nach CHEVREUL nehmen 100 T. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ bei sehr langem Kochen 135, nach BERZELIUS 127 T. Pb [nach PETERS 140.8 T., s. Verb. b. a.] auf. 100 T. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ müßten nach der Formel 238.3 T. Salz liefern; CHEVREUL erhielt ungefähr 216.5. KRAUT. — 2. Vermutlich durch weit gehende Hydrolyse von $2\text{PbO}, \text{N}_2\text{O}_3, 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ [S. 260]. CHILESOTTI (II, 289).

Blaß fleischrote, CHEVREUL, hell lachsfarbene, CHILESOTTI, rosenrote, PELIGOT, zuweilen grünbraune, BROMEIS, seidenglänzende, zu Sternen vereinigte Nadeln, CHEVREUL; bei schnellem Abkühlen der Lsg. weißes Pulver.

PELIGOT. Die Kristallform ist wegen Kleinheit der Individuen und Mattheit ihrer Oberflächen schwierig festzustellen. Die Angabe von BROMEIS, das System der ganzen Reihe sei das rhombische, beruht auf einem Irrtum. Wenigstens ist $2\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1\frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ nach BECKE unzweifelhaft monoklin. v. LORENZ. Alle Verb. der Reihe, die kristallographisch bestimmt werden konnten, sind nach MÜLLER rhombisch. PETERS (I, 53; II, 153). — Trocken luftbeständig. Verliert sein [Hydroxyl-] H_2O erst über 100° , PELIGOT, noch nicht bei 150° . BROMEIS. Gibt schon bei 100° etwas, beim Glühen sämtliches N_2O_3 ab, CHEVREUL, ohne zu schmelzen. BERZELIUS. L. in 143 T. W. von 23° , in 33 T. sd., CHEVREUL; in 1250 T. k. W., in 34.5 T. sd. zu einer stark alkal. Fl. Fällt man aus der Lsg. einen Teil des Pb durch H_2SO_4 oder CO_2 , so wird sie gelb. Aus der Lsg. fällt CO_2 63.6% PbO. Setzt man zum festen Salz k. HNO_3 oder konz. Essigsäure allmählich, damit keine Erhitzung eintritt, so wird ohne Gasentw. eine gelbe Fl. erhalten. Die essigsäure Lsg. von 100 T. Salz nimmt beim Schütteln mit PbO_2 49.5 T. (ber. für 2 Mol. auf 1 Mol. der Verb. 48.44) auf unter B. von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$. PELIGOT.

| | | | BERZELIUS. | CHEVREUL. | v. LORENZ. |
|---|-----|--------|------------|-----------|------------|
| 4PbO | 892 | 90.47 | 90.38 | 90.1 | 90.36 |
| N_2O_3 | 76 | 7.71 | 7.74 | 9.9 | 7.77 |
| H_2O | 18 | 1.82 | 1.88 | | 1.74 |
| $4\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 986 | 100.00 | 100.00 | 100.0 | 99.87 |

Die Zahlen von v. LORENZ sind das Mittel aus den beiden Darst.

| | | PELIGOT. BROMEIS. | | | Berechnet | | CHILESOTTI.
Gefunden | | |
|--|-----|-------------------|-------|--------|---------------|-------|-------------------------|-------|-------|
| | | | | | | I. | II. | III. | |
| 4PbO | 892 | 90.47 | 90.42 | 90.39 | Pb | 83.96 | 83.96 | 83.98 | 83.84 |
| 2N | 28 | 2.84 | 3.10 | 2.74 | NO_2 | 9.34 | 9.38 | 9.50 | 9.41 |
| 3O | 48 | 4.87 | | 4.58 | N | 2.85 | 2.899 | 2.89 | 2.898 |
| H_2O | 18 | 1.82 | 1.93 | 2.29 | | | | | |
| $\text{Pb}_4\text{N}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 986 | 100.00 | | 100.00 | | | | | |

b) $10\text{PbO} \cdot 3\text{N}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. α) Mit 1 Mol. H_2O . Bzw. $6\text{PbO} \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$. — Man löst [ähnlich bei den andern Verb.] 50 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in 2 l ausgekochtem sd. W., gibt 86 g Pb in kleinen, dünnen, blanken Schnitzeln zu, kocht in einem langhalsigen Kolben mit durchbohrtem Stopfen unter gelegentlichem Ersatz des verdampften W. und zeitweisem Umschütteln 40 Stdn., filtriert, läßt erkalten, wäscht mit ausgekochtem k. W., preßt zwischen Fließpapier und trocknet an der Luft. Die Fl. wird nach 1 Std. schmutzig gelb, hellt sich nach $2\frac{1}{2}$ Stdn. auf und wird nach 32 Stdn. scheinend wieder etwas gelber. Von den 86 g Pb werden 70.4 g gel., sodaß das zur B. der Salze nötige Verhältnis $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 : \text{Pb} = 4 : 9$ ist. — Gelbbraunliche seidglänzende konzentrisch angeordnete feine Nadeln. PETERS (I, 27; II, 134).

| | | PETERS. | | | | Mittel |
|---|--------|---------|-------|------|------|--------|
| PbO | | 90.05 | 89.97 | | | 89.97 |
| N_2O_3 | | 9.22 | 9.04 | 9.04 | 9.21 | 9.13 |
| H_2O (Hydroxyl-) | | 0.73 | 0.58 | 0.62 | | 0.60 |
| $10\text{PbO} \cdot 3\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 100.00 | 99.59 | | | | 99.70 |
| N | | 3.40 | 3.40 | 3.40 | | 3.40 |

β) Mit 3 Mol. H_2O . Bzw. $4\text{PbO} \cdot 3\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$. — 1. Aus der schwach gelben Mutterlauge von $4\text{PbO} \cdot 3\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [s. 261] durch Eindampfen auf etwa ein Drittel. Von mit ausgeschiedenem gelben $5\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ mechanisch zu trennen. PETERS (I, 25; II, 134). — 2. Der bei der Darst. von $20\text{PbO} \cdot 9\text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ [s. 242] bleibende Rückstand wird mit 400 ccm sd. W. auf ein Filter gespült und abtropfen

gelassen. PETERS (I, 43; II, 146). — 3. Der bei der Darst. von 6PbO , $8\text{Pb}(\text{OH})_2$, $6\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$, $3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $4\text{H}_2\text{O}$ [s. 263] bleibende gelbe Rückstand wird nach und nach mit $1\frac{1}{2}$ l sd. W. gewaschen (im Waschwasser bis zuletzt HNO_3) und aus dem Ungel. der gelbe Anteil von dem weißen mechanisch geschieden. PETERS (I, 41; II, 144). — Nach (1) gelbgrüne blumenkohllartige Gebilde. PETERS. Nach MÜLLER gelbes feines Pulver, dessen prismatische Kriställchen fast vollkommen undurchsichtig sind (wie es scheint, infolge Zers.; sie zeigen Aggregatpolarisation); oder gelbgrünliche, am Aufsatzpunkte gelber getönte blumenkohllartige Kristallhaufen. PETERS (I, 53; II, 155). — S. a. m), S. 264.

| | nach (1) | | PETERS. (2) | | | Mittel (3) | |
|--|----------|-------|-------------|-------|------|------------|-------|
| PbO | 88.76 | 88.71 | 88.89 | 88.68 | | 88.79 | 89.10 |
| N_2O_3 | 9.09 | 9.84 | 9.25 | 8.94 | 9.07 | 9.03 | 9.16 |
| $\text{H}_2\text{O}(\text{OH}-)$ | 2.05 | | 2.05 | 2.07 | | | 2.06 |
| 10PbO , $3\text{N}_2\text{O}_3$, $3\text{H}_2\text{O}$ | 100.00 | | 99.88 | 99.82 | | | 99.89 |
| N | 3.36 | | 3.31 | 3.36 | 3.38 | | |

c) 3PbO , N_2O_3 , H_2O . Bzw. PbO , $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$. $\frac{2}{3}$ basisches Salz. — Durch Hydrolyse von 2PbO , N_2O_3 , $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ [s. e, β]. CHILESOTTI (II, 289).

d) 32PbO , $11\text{N}_2\text{O}_3$, H_2O . Bzw. 20PbO , $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $11\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$. — Ist vielleicht 2PbO , $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$ [S. 241]. CHILESOTTI (II, 294). — Durch Kochen einer Lsg., die in 1 l 50 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ erhält, mit 55 g Pb (gleichzeitig mit $6\text{Pb}(\text{OH})_2$, $5\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und 5PbO , $6\text{Pb}(\text{OH})_2$, $3\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$, $2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) oder von 2 At. Pb in einer Lsg. von der Konz. 1:35 oder von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. 1:20 mit etwas mehr als $1\frac{3}{4}$ At. Pb bei gleich bleibendem Vol., bis auf den nicht verbrauchten Bleispänen Kriställchen entstehen. — Zwl. auch in k. W. Krist. daraus sehr langsam in Wäzchen (nach 24 Std.), dann in konzentrisch strahligen Drusen von oft 2 cm Durchmesser (nach 3 bis 4 Tagen). v. LORENZ (1155).

| | v. LORENZ. | | |
|--|------------|--------|--|
| PbO | 89.31 | 89.37 | Mittel aller 3 Darst. und der nach der ersten umkrist. Verb. |
| N_2O_3 | 10.47 | 10.36 | |
| H_2O | 0.22 | 0.29 | |
| 32PbO , $11\text{N}_2\text{O}_3$, H_2O | 100.00 | 100.02 | |
| N | 3.89 | 3.93 | |

e) 2PbO , N_2O_3 , $x\text{H}_2\text{O}$. α) Mit 1 Mol. H_2O . Bzw. $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$. — 1. Man kocht die Lsg. von $2\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ [s. 266] kurze Zeit mit Pb und läßt erkalten. Setzt sich auf den Kristallen der Ausgangsverb. ab. BROMEIS. — 2. Langsames Erkalten der h. Lsg. von 20 g β) in 125 ccm Mutterlauge. CHILESOTTI (II, 291). — Goldgelbe rhombische Nadeln. Rektanguläre Prismen mit rhombischen Pyramiden. Einspringende Winkel am Ende deuten auf Zwillingsbildung. BROMEIS. W. zers. CHILESOTTI (II, 288).

| | BROMEIS. | | | CHILESOTTI. | | |
|---|----------|--------|--------|---------------|----------|-------|
| | | | | Berechnet | Gefunden | |
| 2PbO | 446 | 82.60 | 82.46 | Pb | 76.65 | 76.70 |
| 2N | 28 | 5.18 | 4.91 | NO_2 | 17.06 | 18.68 |
| 3O | 48 | 8.89 | 8.93 | | | 76.26 |
| H_2O | 18 | 3.33 | 3.70 | | | 17.12 |
| 2PbO , N_2O_3 , H_2O | 540 | 100.00 | 100.00 | | | |

β) Mit $1\frac{1}{2}$ oder 2 Mol. H_2O . Bzw. $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$, 0,5 oder H_2O . — Aus der sd. 30% ig. Lsg. von 3KNO_2 , $2\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$, H_2O durch Zusatz von frisch gefälltem gewaschenen 3PbO , H_2O in wenig W. unter fortwährendem Umrühren, bis ein bleibender Nd. auftritt, beim Erkalten der schnell ab-

gesaugten Lsg. Waschen mit wenig W.; Trocknen zwischen Papier oder auf poröser Platte. Verunreinigt durch etwas KNO_3 , ein Doppelnitrit oder $\text{Pb}(\text{OH})_2, \text{Pb}(\text{NO}_2)_2$. — Blaßgelbe perlmutterglänzende Kristalle. W. zers., zunächst zu $3\text{PbO}, \text{N}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$ [c], das bei 25° (30°) mit der Verb. e, β in Gleichgewicht ist bei etwa 60 (75) Millimol NO_2 /l und 84 (105) Millimol Pb /l. Die Lsg. ändert ihre Zus. erst, wenn sämtliches e, β in c) übergeführt ist. Beim Fortschreiten der Hydrolyse (bei 30° etwa 10 Millimol NO_2 /l) entsteht vermutlich $4\text{PbO}, \text{N}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$ [a] als feste Phase. CHILESOTTI (II, 379). Ohne Zers. umkristallisierbar, wobei entweder β oder α erhalten wird, wenn man die kalt gesättigte Lsg. von den festen Prodd. der Hydrolyse befreit und in ihr frisches Salz bei höherer Temp. löst. CHILESOTTI (II, 289). Zur Reinigung von β trägt man in die erhitzte Mutterlauge unter ständigem Rühren die Verb. in kleinen Anteilen ein, bis sie sich nicht mehr löst, filtriert schnell vom Rückstand, läßt erkalten, saugt ab, wäscht mit wenig k. W. und trocknet zwischen Papier. CHILESOTTI (II, 291).

| | Berechnet | | CHILESOTTI. | | | | | | | |
|---------------|--|-----------------------------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | für das Salz mit | | Gefunden | | | | | | | |
| | $1\frac{1}{2}$ Mol. H_2O | 2 Mol. H_2O | | | | | | | | |
| Pb | 75.39 | 74.17 | 74.17 | 74.05 | 75.04 | 74.87 | 74.54 | 74.69 | | |
| NO_2 | 16.77 | 16.51 | 16.80 | | 13.97 | 13.78 | 17.33 | 17.43 | 16.80 | 16.83 |

| | | CHILESOTTI. | | |
|---------------|-----------------|-------------|-------|-------|
| | | Gefunden | | |
| Umkrist. Salz | { Pb | 74.83 | 74.42 | 74.42 |
| | { NO_2 | 16.34 | 16.21 | 16.44 |

C. *Bleinitritnitrate. Basisch. Untersalpetersaure Bleioxyde.* — Vielleicht liegen isomorphe Mischungen bis auf die Stammformen $2\text{Pb}(\text{OH})_2, \text{Pb}(\text{NO}_2)_2, \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und $2\text{PbO}, 2\text{Pb}(\text{OH})_2, \text{Pb}(\text{NO}_2)_2, \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ vor. PETERS (I, 54; II, 152). — a), b) und c) haben fast dieselbe Zus. Vgl. GERHARDT (*Laurent et Gerhardt, C. R.* 6, 166). — Eine wirkliche Verb. ist wohl nur $2\text{Pb}(\text{OH})_2, \text{Pb}(\text{NO}_2)_2, \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. CHILESOTTI (II, 474). — Die bleiärmern Salze entstehen [vgl. a. unter B. und s. 255, 254] durch Einw. von Pb oder von KNO_2 auf $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. und gehen durch Kochen mit PbO oder mit KNO_2 in stärker basische Verb. über. PETERS (I, 14, 30, 36; II, 126, 136, 141). — Im folgenden sind die Verb. nach fallender Basizität angeordnet, von $\text{PbO} : (\text{N}_2\text{O}_3 + \text{N}_2\text{O}_5) = 3\frac{1}{2} : 1$ bis $2 : 1$ Mol., die mit gleicher Basizität nach abnehmendem Verhältnis $\text{N}_2\text{O}_3 : \text{N}_2\text{O}_5$.

a) $7\text{PbO}, \text{N}_2\text{O}_3, \text{N}_2\text{O}_5, 3\text{H}_2\text{O}$. Bzw. $2\text{PbO}, 3\text{Pb}(\text{OH})_2, \text{Pb}(\text{NO}_2)_2, \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. — 1. Man kocht die Lsg. von $2\text{Pb}(\text{OH})_2, \text{Pb}(\text{NO}_2)_2, \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ mit Pb, BROMEIS, mit PbO. PELIGOT. — 2. Man kocht 2 Mol. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ mit 3 At. Pb und sehr viel W. und läßt das gelbe Filtrat erkalten. Stets NO-Entw. Bei mehr als 2 At. Pb und längerem Kochen erhält man eine farblose Lsg. von $2\text{PbO}, \text{Pb}(\text{OH})_2, \text{Pb}(\text{NO}_2)_2$ und bei kürzerem Kochen eine blaßgelbe, die beim Erkalten a) im Gemenge mit $2\text{Pb}(\text{OH})_2, \text{Pb}(\text{NO}_2)_2, \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ anschießen läßt. Letzteres wird durch sd. W. entfernt. PELIGOT. — BERZELIUS erhielt bei längerem Kochen von 1 T. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ mit $1\frac{1}{2}$ T. Bleiblech und 50 T. W. bald Kristalle des blaßroten $2\text{PbO}, \text{Pb}(\text{OH})_2, \text{Pb}(\text{NO}_2)_2$ [S. 257], bald ziegelfarbige Nadeln. Diese bilden sich zuweilen und bestehen nach PELIGOT aus einem Gemenge jenes Salzes und von a), das sich schwierig durch sd. W. trennen läßt, aber durch Kochen mit Pb sich völlig in a) verwandelt. — Pomeranzengelbe rhombische Säulen. Kombinationen eines Prismas, Domas und eines diesem entsprechenden vertikalen Pinakoids. BROMEIS (*Ann.* 72, (1849) 45). — Verliert das H_2O [des OH] über 100° . L. in konz. Essigsäure; wenn man diese allmählich hinzufügt, damit keine Erhitzung eintritt, ohne Entw. eines Gases. Die gelbe Lsg. von 100 T. Salz löst 27 T. (ber. 26,57) PbO_2 unter Entfärbung und B. von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ auf. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg. zers. in $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$. PELIGOT.

| | | | PELIGOT. | BROMEIS. |
|---|------|--------|----------|----------|
| 7PbO | 1561 | 86.78 | 86.66 | 86.42 |
| 4N | 56 | 3.11 | 3.17 | 3.18 |
| 8O | 128 | 7.11 | | 7.40 |
| 3H ₂ O | 54 | 3.00 | 3.03 | 3.00 |
| 7PbO, N ₂ O ₃ , N ₂ O ₅ , 3H ₂ O | 1799 | 100.00 | | 100.00 |

b) $14\text{PbO}, 3\text{N}_2\text{O}_3, \text{N}_2\text{O}_5, 6\text{H}_2\text{O}$. *Bzw.* $4\text{PbO}, 6\text{Pb}(\text{OH})_2, 3\text{Pb}(\text{NO}_2)_2, \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.
— Bildet sich wie a). — Orangerote, aber stärker glänzende und flächenreichere Kristalle. BROMEIS.

| | | | BROMEIS. |
|---|------|--------|----------|
| 14PbO | 3122 | 87.55 | 87.70 |
| 8N | 112 | 3.14 | 3.20 |
| 14O | 224 | 6.28 | 6.18 |
| 6H ₂ O | 108 | 3.03 | 2.92 |
| 14PbO, 3N ₂ O ₃ , N ₂ O ₅ , 6H ₂ O | 3566 | 100.00 | 100.00 |

c) $14\text{PbO}, \text{N}_2\text{O}_3, 3\text{N}_2\text{O}_5, 6\text{H}_2\text{O}$. *Bzw.* $4\text{PbO}, 6\text{Pb}(\text{OH})_2, \text{Pb}(\text{NO}_2)_2, 3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.
— Durch mehrtägiges Kochen von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ mit viel überschüssigem Pb scheiden sich auf Kristallen des grünen $3\text{PbO}, \text{N}_2\text{O}_3$ [s. 241] hell ziegelrote harte dieser Verb. ab, die mechanisch getrennt werden. — Rhombische Prismen von {110} mit etwa 57°, kombiniert mit {011} von etwa 117°; spaltbar nach {001} und wenig nach {110}. BROMEIS. Vgl. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1906, I, 125).

| | | | BROMEIS. |
|---|------|--------|----------|
| 14PbO | 3122 | 86.01 | 86.02 |
| 8N | 112 | 3.08 | 3.07 |
| 18O | 288 | 7.93 | 7.82 |
| 6H ₂ O | 108 | 2.98 | 3.99 |
| 14PbO, N ₂ O ₃ , 3N ₂ O ₅ , 6H ₂ O | 3630 | 100.00 | 100.00 |

d) $10\text{PbO}, 2\text{N}_2\text{O}_3, \text{N}_2\text{O}_5, 4\text{H}_2\text{O}$. *Bzw.* $4\text{PbO}, 3\text{Pb}(\text{OH})_2, 2\text{Pb}(\text{NO}_2)_2, \text{Pb}(\text{NO}_3)_2, \text{H}_2\text{O}$. — 1. Durch 8½ stündiges Kochen der Lsg. von 50 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in 1½ l W. mit 54.7 g Pb (4 Mol. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$: 7 At. Pb). In den ersten 2 Stdn. ist die Fl. dunkelgelb, wird dann heller und schmutzig, trübt sich nach 3 Stdn., wobei sich die größte Menge des Pb gel. hat, und wird schließlich allmählich hellgelb. Das Filtrat wird beim Abkühlen schnell sehr trübe. PETERS (I, 24; II, 132). — 2. Eine Lsg. von 25 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in ½ l W. wird mit 23.4 g Pb bis zu dessen vollständigem Verschwinden 7½ Stdn. gekocht [vgl. $2\text{PbO}, 2\text{Pb}(\text{OH})_2, \text{Pb}(\text{NO}_2)_2, \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ unter f) Darst. 1.], mit ¼ l ausgekochtem W. und mit 16.84 g PbO versetzt und unter zeitweiligem Umschütteln noch 4 Stdn. gekocht. Man filtriert von vielem gelbrötlichem Rückstand (20 g) ab und läßt das gelbe Filtrat erkalten. Ausbeute gering. Mutterlauge gelb. PETERS (I, 31; II, 137). — Nach (1) orangefarbene schwach glänzende tafelförmige undurchsichtige, nach (2) rötlichgelbe Kriställchen. PETERS (I, 24, 31, 53; II, 132, 137, 154).

| | PETERS. | | | | | | | | |
|---|---------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|--------|
| | nach | | (1) | | Mittel | | (2) | | Mittel |
| PbO | 87.03 | 86.89 | 86.99 | 87.07 | 6.44 | 86.98 | 86.82 | 86.88 | 86.85 |
| N ₂ O ₃ | 5.94 | 6.30 | 6.31 | 6.14 | | 6.30 | 5.90 | 5.95 | 5.93 |
| N ₂ O ₅ | 4.22 | 4.66 | 4.39 | | | 4.53 | 4.23 | 4.00 | 4.12 |
| H ₂ O (des OH) | 2.10 | 2.02 | 2.02 | | | 2.02 | 2.08 | | 2.08 |
| H ₂ O (Krist.) | | 0.70 | | | | | | | |
| 10PbO, 2N ₂ O ₃ , N ₂ O ₅ , 4H ₂ O | 100.00 | | | | | | | | |
| N | 3.29 | 3.54 | 3.47 | | | 3.51 | 3.22 | 3.30 | 3.26 |

e) $16\text{PbO}, 3\text{N}_2\text{O}_3, 2\text{N}_2\text{O}_5, 5\text{H}_2\text{O}$. *Bzw.* $6\text{PbO}, 5\text{Pb}(\text{OH})_2, 3\text{Pb}(\text{NO}_2)_2, 2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.
— Durch 6½ stündiges Kochen der Lsg. von 50 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in 2 l W. mit 62.5 g Pb (1 Mol. : 2 At., nötig nur 1½ bis 1¾). Die Fl. wird bald ziem-

lich trübe und allmählich hellgelb. Das meiste Pb ist schon nach 2 Stdn. gel. Das Gemenge von mkr. rotbraunen Kristallen (Tafeln?) und weißen Blättchen wird mit so viel sd. W. behandelt, daß ein Teil noch ungel. bleibt und das ziemlich farblose Filtrat erkalten gelassen. — Orangefarbene nadel-förmige Kristalle, die schnell zu einem feinen Pulver aus fast undurch-sichtigen Körnern zerfallen. PETERS (I, 23, 53; II, 131, 154).

| PETERS. | | | | | |
|---|--------|--------|--------|-------|--------|
| | | | | | Mittel |
| PbO | 86.97 | 86.71 | 86.83 | 86.65 | 86.78 |
| N_2O_3 | 5.57 | 6.02 | 5.95 | 5.96 | 5.98 |
| N_2O_5 | 5.27 | 5.23 | 5.19 | | 5.21 |
| H_2O (als OH) | 2.19 | 2.12 | 2.07 | 2.11 | 2.10 |
| $16\text{PbO}, 3\text{N}_2\text{O}_3, 2\text{N}_2\text{O}_5, 5\text{H}_2\text{O}$ | 100.00 | 100.08 | 100.04 | | 100.02 |
| N | 3.42 | 3.57 | 3.56 | | 3.57 |

f) $6\text{PbO}, \text{N}_2\text{O}_3, \text{N}_2\text{O}_5, 2\text{H}_2\text{O}$. Bzw. $2\text{PbO}, 2\text{Pb}(\text{OH})_2, \text{Pb}(\text{NO}_2)_2, \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. — 1. Durch 4stündiges Kochen von 50 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in $1\frac{1}{2}$ l W. mit 46.9 g Pb. Die Fl. bleibt in den ersten $1\frac{1}{4}$ Stdn. rein dunkelgelb, wird dann schmutzig- (nach $1\frac{1}{2}$ Stdn. ist die größte Menge des Pb gel.) und allmählich heller gelb. Bei einer andern Darst., bei der weniger häufig umgeschüttelt wurde, war die Lsg. noch nach $3\frac{1}{2}$ Stdn. gelb und klar und verschwand das Pb vollständig erst nach 7 Stdn. Hierbei schieden sich zwei grün-gelbe Kriställchen ab, die entfernt wurden. PETERS (I, 21; II, 130). — 2. Die Lsg. von 25 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in $\frac{1}{2}$ l W. wird bis zum vollständigen Lösen von 19.5 g Pb 4 Stdn. lang (vgl. Darst. von $3\text{Pb}(\text{OH})_2, 2\text{Pb}(\text{NO}_2)_2, \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ [S. 265]) und dann nach Zusatz von 16.84 g PbO noch 6 Stdn. gekocht. Es wurden etwa 5 g PbO verbraucht. Mutterlauge schwach gelb. PETERS (I, 30; II, 136). — Orange-farbige glänzende Kriställchen. PETERS. Nach MÜLLER rhombische Schüppchen, $\infty\text{P}\infty, \infty\text{P}\infty, \text{P}$; Auslöschung parallel Kante $\infty\text{P}\infty: \infty\text{P}\infty$; $a = 106^\circ$ bis 107° . PETERS (I, 53; II, 154).

| PETERS. | | | | | | | | |
|--|--------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|
| | nach | | (1) | | Mittel | (2) | | Mittel |
| PbO | 85.86 | 85.69 | 85.63 | 85.87 | 85.73 | 85.49 | 85.46 | 85.48 |
| N_2O_3 | 4.89 | 5.52 | 5.56 | 5.44 | 5.51 | 5.09 | 5.10 | 5.10 |
| N_2O_5 | 6.94 | 6.08 | 6.23 | 6.23 | 6.18 | 6.35 | 6.04 | 6.20 |
| $\text{H}_2\text{O}(\text{OH}-)$ | 2.31 | 2.28 | 2.27 | | 2.28 | 2.36 | | 2.36 |
| $6\text{PbO}, \text{N}_2\text{O}_3, \text{N}_2\text{O}_5, 2\text{H}_2\text{O}$ | 100.00 | 99.57 | 99.69 | | 99.70 | 99.19 | | 99.14 |
| N | 3.61 | 3.62 | 3.67 | 3.63 | 3.64 | 3.53 | 3.45 | 3.49 |

Im Original ist nach (2) 100,21 bzw. 100.00 addiert. Obige Zahlen sind nach den Analysen-angaben für N_2O_3 zu hoch (richtig 4.77, 4.64, Mittel 4.70), demnach die für N_2O_5 zu niedrig (richtig z. B. 7.33 statt 6.35). Danach würde die erste Summe nach (2) statt auf 99.19 auf 99.97 kommen. — Der etwas zu hohe N_2O_3 -Gehalt nach (1) erklärt sich vielleicht durch Anhaften von etwas $4\text{Pb}(\text{OH})_2, 3\text{Pb}(\text{NO}_2)_2, \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ enthaltender Mutterlauge. PETERS.

g) $9\text{PbO}, \text{N}_2\text{O}_3, 2\text{N}_2\text{O}_5, 4\text{H}_2\text{O}$. Bzw. $2\text{PbO}, 4\text{Pb}(\text{OH})_2, \text{Pb}(\text{NO}_2)_2, 2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. — Durch 7stündiges Kochen von 25 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und 15.3 g KNO_3 in $1\frac{1}{2}$ l W. mit 31.3 g Pb. Die Fl. färbt sich schon in der ersten Stde. stark gelb, wird nach etwa $2\frac{1}{2}$ Stdn. augenscheinlich heller, hat nach etwa 3 Stdn. das meiste Pb gelöst und läßt nach 7 Stdn. 4 g zurück, sodaß auf 1 Mol. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 2 Mol. KNO_3 und $1\frac{3}{4}$ At. Pb ver-braucht werden. Filtrat sehr hellgelb. — 2. Man ersetzt KNO_3 durch NaNO_3 . Auch mit $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ scheint dieselbe Verb. zu entstehen. — Dunkelgelbe wenig glänzende und wenig durchsichtige Tafeln. Nach MÜLLER rhombisch, ∞P und ein ziemlich steiles Brachydoma. PETERS (I, 28, 53; II, 135, 154).

| PETERS. | | | | | | |
|---|--------|----------|----------|----------|-------|--|
| | nach | (1) | Mittel | (2) | | |
| PbO | 84.63 | 84.57 | 84.64 | 84.70 | 85.04 | |
| N_2O_3 | 3.21 | 3.12 | 3.15 | 3.14 | 3.33 | |
| N_2O_5 | 9.12 | 8.62 | 8.50 | 8.56 | | |
| $\text{H}_2\text{O}(\text{OH}-)$ | 3.04 | 3.18 | 3.16 | 3.17 | | |
| $9\text{PbO}, \text{N}_2\text{O}_3, 2\text{N}_2\text{O}_5, 4\text{H}_2\text{O}$ | 100.00 | 99.98[?] | 99.94[?] | 99.97[?] | | |
| N | 3.55 | 3.40 | 3.36 | 3.38 | | |

h) $23\text{PbO}, 6\text{N}_2\text{O}_3, 3\text{N}_2\text{O}_5, 12\text{H}_2\text{O}$. *Bzw.* $6\text{PbO}, 8\text{Pb}(\text{OH})_2, 6\text{Pb}(\text{NO}_3)_2, 3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$. — Durch $7\frac{1}{2}$ stündiges Kochen von 25 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in $\frac{1}{2}$ l W., Zusatz von 50 ccm KNO_2 -Lsg. (1 ccm = 0.0574 g N_2O_3), sodaß $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 : \text{KNO}_2 : \text{Pb} = 2 : 2 : 3$, weiteres halbstündiges Kochen mit dem niedergefallenen wl. Teil, Filtrieren und Stehenlassen des gelben etwas trüben Filtrats. Mutterlauge farblos. Ausbeute ziemlich klein. — Gelbliche glänzende Kriställchen. PETERS (I, 41; II, 144).

PETERS.

| | | | | | Mittel |
|----------------------------------|-------|-------|-------|------|--------|
| PbO | 83.72 | 83.65 | 83.85 | | 83.75 |
| N_2O_3 | 7.45 | 7.44 | 7.39 | 7.36 | 7.40 |
| N_2O_5 | 5.30 | 5.43 | 5.39 | | 5.41 |
| $\text{H}_2\text{O}(\text{OH-})$ | 2.35 | 2.27 | 2.28 | | 2.28 |
| H_2O (Krist.) | 1.18 | | | | |

| | | | | | |
|---|--------|------|------|--|------|
| $23\text{PbO}, 6\text{N}_2\text{O}_3, 3\text{N}_2\text{O}_5, 8 + 4\text{H}_2\text{O}$ | 100.00 | | | | |
| N | 4.13 | 4.13 | 4.16 | | 4.15 |

i) $10\text{PbO}, 3\text{N}_2\text{O}_3, \text{N}_2\text{O}_5, 16\text{H}_2\text{O}(\?)$. *Bzw.* $6\text{Pb}(\text{OH})_2, 3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2, \text{Pb}(\text{NO}_3)_2, 10\text{H}_2\text{O}$. — Man kocht die Lsg. von 50 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in 2 l W. $4\frac{1}{2}$ Std. mit 39.1 g Pb (4 Mol.: 5 At.), dampft im Kolben auf $1\frac{3}{4}$ l ein, läßt erkalten und 2 Tage bei gewöhnlicher Temp. stehen und dampft die von den schwefelgelben stark glänzenden Tafeln (u. Mk. Gemenge von $2\text{Pb}(\text{OH})_2, \text{Pb}(\text{NO}_3)_2, \text{Pb}(\text{NO}_3)_2, 2\text{H}_2\text{O}$ mit dickern und viel weniger durchsichtigen Kristallen) abgegrissene schwach gelbliche Mutterlauge auf etwa die Hälfte ein. Ausbeute klein. — Orangegelbe glänzende Einzelkriställchen. PETERS (I, 19; II, 128). Kristallform nach MÜLLER wie bei f). PETERS (I, 53; II, 154). — Gef. 78.26% PbO, 8.37 N_2O_3 , 3.77 N_2O_5 , 2.86 $\text{H}_2\text{O}(\text{OH-})$, 4.07 N (ber. 78.12, 8.00, 3.79, 3.78, 3.94). Trotz der bedeutenden Abweichung im H_2O -Gehalt stimmt die Formel am besten auf die übrigen Analysenergebnisse. PETERS (I, 19; II, 128).

k) $20\text{PbO}, 6\text{N}_2\text{O}_3, 3\text{N}_2\text{O}_5, 17\text{H}_2\text{O}$. *Bzw.* $11\text{Pb}(\text{OH})_2, 6\text{Pb}(\text{NO}_3)_2, 3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$. — Man kocht 6 Stdn. die Lsg. von 25 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in $\frac{1}{2}$ l W. mit 15.6 g Pb, setzt 50 ccm KNO_2 -Lsg. (1 ccm = 0.0574 g N_2O_3) zu ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 : \text{KNO}_2 : \text{Pb} = 1 : 1 : 1$), kocht mit dem Nd. 30 Min., filtriert von einem geringen Rest ab und läßt das gelbe Filtrat erkalten. Ausbeute nach 12 Stdn. groß. Mutterlauge schwach gelb. — Pomeranzengelbe stark glänzende Blättchen. PETERS (I, 37; II, 141).

PETERS.

| | | | | | Mittel |
|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|--------|
| PbO | 80.40 | 80.14 | 80.41 | 80.15 | 80.23 |
| N_2O_3 | 8.23 | 8.21 | 8.13 | | 8.17 |
| N_2O_5 | 5.85 | 5.85 | 5.85 | | 5.85 |
| $\text{H}_2\text{O}(\text{OH-})$ | 3.57 | 3.30 | 3.22 | | 3.26 |
| H_2O (Krist.) | 1.95 | | | | |

| | |
|--|--------|
| $20\text{PbO}, 6\text{N}_2\text{O}_3, 3\text{N}_2\text{O}_5, 11 + 6\text{H}_2\text{O}$ | 100.00 |
|--|--------|

l) $12\text{PbO}, 5\text{N}_2\text{O}_3, \text{N}_2\text{O}_5, x\text{H}_2\text{O}$. α) *Mit 6 Mol. H_2O .* [Ueber CaCl_2 oder H_2SO_4 getrocknet.] *Bzw.* $6\text{Pb}(\text{OH})_2, 5\text{Pb}(\text{NO}_3)_2, \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. — Durch Erhitzen der Lsg. von 50 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ mit 54.7 g Pb (1 Mol.: $1\frac{3}{4}$ At.). — Gef. (Mittel aus 2 Darstt.) 81.82% PbO, 11.43 N_2O_3 , 4.00 N_2O_5 , 3.18 H_2O , Summe 100.43 (ber. 81.79, 11.61, 3.30, 3.30). VON LORENZ (1151).

β) *Mit 10 Mol. H_2O .* [An der Luft getrocknet.] *Bzw.* $6\text{Pb}(\text{OH})_2, 5\text{Pb}(\text{NO}_3)_2, \text{Pb}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$. — Man kocht die Lsg. von 25 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in $\frac{1}{2}$ l W. mit 15.6 g Pb, setzt so viel KNO_2 hinzu, daß ungefähr $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 : \text{KNO}_2 : \text{Pb} = 1 : 3 : 1$ wird, kocht mit dem Nd. noch 30 Min., filtriert, läßt kristallisieren und entfernt die auf der Oberfläche sich bildenden einzelnen gelbgrünlichen

Kristalle. Die schwach gelbgrünliche Mutterlauge gibt bei weiterm Konz. rein gelbe Kristalle. — Gelbe glänzende Prismen, z. T. breiter; nach MÜLLER rhombische Kristalle von vorherrschend prismatischem Habitus. PETERS (I, 39; II, 143).

PETERS.

| | PbO | 80.00 | 80.47 | 80.40 | 80.37 | Mittel |
|-------|--|--------|-------|-------|-------|--------|
| | N_2O_3 | 11.38 | 10.82 | 10.79 | 11.37 | 10.99 |
| | N_2O_5 | 3.23 | 3.27 | 3.23 | | 3.25 |
| | $\text{H}_2\text{O}(\text{OH}-)$ | 3.23 | 3.10 | 3.17 | | 3.14 |
| | H_2O (Krist.-) | 2.16 | | | | |
| <hr/> | | | | | | |
| | $12\text{PbO}, 5\text{N}_2\text{O}_3, \text{N}_2\text{O}_5, 6+4\text{H}_2\text{O}$ | 100.00 | | | | |
| | N | 5.04 | 4.83 | 4.84 | | 4.84 |

Die Uebereinstimmung zwischen dem gef. und dem ber. Hydroxyl- H_2O ist nicht so gut für die auf die andern Bestandteile besser passende Formel $13\text{Pb}(\text{OH})_2, 10\text{Pb}(\text{NO}_3)_2, 2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2, 8\text{H}_2\text{O}$, die verlangt: 80.44% PbO, 10.98 N_2O_3 , 3.12 N_2O_5 , 3.38 + 2.08 H_2O . PETERS.

m) $10\text{PbO}, 4\text{N}_2\text{O}_3, \text{N}_2\text{O}_5, 5\text{H}_2\text{O}$. Bzw. $5\text{Pb}(\text{OH})_2, 4\text{Pb}(\text{NO}_3)_2, \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. — 1. Durch Kochen gleicher Geww. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in wss. Lsg. und Blei. VON LORENZ (1151). — 2. Aus der schwach gelben Mutterlauge von d) durch Eindampfen auf $\frac{1}{3}$, wobei sie sich stärker gelb färbt. Von dem gleichzeitig ausgeschiedenen gelbgrünen $4\text{PbO}, 3\text{Pb}(\text{OH})_2, 3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ [S. 258] mechanisch zu trennen. Die Mutterlauge hiervon liefert beim Eindampfen auf 100 cem einen gelben Anschuß. PETERS (I, 25; II, 133, 154). — Dunkel honiggelbe lange dünne Tafeln. VON LORENZ. Goldgelbe glasglänzende tafelförmige rhombische Kristalle von etwa 1 cm Länge. PETERS.

| | Berechnet
VON PETERS. | VON LORENZ. | | PETERS. | Mittel |
|-------|--|-------------|--------|---------|--------|
| | PbO | 81.60 | 81.95 | 81.73 | 81.73 |
| | N_2O_3 | 11.14 | 11.17 | 10.55 | 10.64 |
| | N_2O_5 | 3.96 | 3.79 | 3.96 | 4.00 |
| | $\text{H}_2\text{O}(\text{OH}-)$ | 3.30 | 3.26 | 3.46 | 3.32 |
| <hr/> | | | | | |
| | $10\text{PbO}, 4\text{N}_2\text{O}_3, \text{N}_2\text{O}_5, 5\text{H}_2\text{O}$ | 100.00 | 100.17 | 99.70 | 99.70 |
| | N | 5.14 | | 4.92 | 4.97 |

n) $8\text{PbO}, 3\text{N}_2\text{O}_3, \text{N}_2\text{O}_5, 4 + x\text{H}_2\text{O}$. Bzw. $4\text{Pb}(\text{OH})_2, 3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2, \text{Pb}(\text{NO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$. α) *Kristallwasserfrei*. — 1. Aus der gelblichen Mutterlauge von f) [S. 262] nach dem Eindampfen auf die Hälfte, wobei sie anscheinend allmählich viel stärker gelb wird. — 2. Nochmaliges Einengen der Mutterlauge liefert dieselbe Verb. — Nach (1) zitronengelbe stark glänzende Prismen, teilweise breit (tafelförmig), nach (2) mehrfach um einen gemeinsamen Mittelpunkt angeordnet. PETERS (I, 22; II, 131).

| | | nach | (1) | PETERS. | (2) | Mittel |
|-------|---|--------|-------|---------|-------|--------|
| | PbO | 81.37 | 80.64 | 80.36 | 80.58 | 80.53 |
| | N_2O_3 | 10.41 | 10.51 | | | 10.51 |
| | N_2O_5 | 4.93 | 5.73 | | | 5.73 |
| | $\text{H}_2\text{O}(\text{OH}-)$ | 3.29 | 2.93 | | | 2.93 |
| <hr/> | | | | | | |
| | $8\text{PbO}, 3\text{N}_2\text{O}_3, \text{N}_2\text{O}_5, 4\text{H}_2\text{O}$ | 100.00 | 99.81 | | | 99.70 |

β) *Mit $\frac{2}{3}$ Mol. Kristallwasser*. [Ueber CaCl_2 oder H_2SO_4 getrocknet.] — Aus der Lsg. von 50 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ durch 46.9 g Pb (1 Mol. : $1\frac{1}{2}$ At.). — Gelbe gestreckte dünne Tafeln. — Gef. (Mittel aus 2 Darstt.) 81.09% Pb, 10.51 N_2O_3 , 4.58 N_2O_5 , 3.61 H_2O , Summe 99.79, 5.06 N (ber. 80.94, 10.35, 4.90, 3.81, 5.08). VON LORENZ (1150).

γ) *Mit 2 Mol. Kristallwasser*. [An der Luft getrocknet.] — Man kocht 25 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in $\frac{1}{2}$ l W. 5 Stdn. wie zur Darst. von $2\text{Pb}(\text{OH})_2, \text{Pb}(\text{NO}_3)_2, \text{Pb}(\text{NO}_3)_2, 2\text{H}_2\text{O}$

[S. 267], setzt $\frac{1}{2}$ l ausgekochte sd. Lsg. von so viel KNO_2 zu, daß $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$: KNO_2 : $\text{Pb} =$ etwa 1 : 2 : 1 wird, gießt das Gemenge von Fl. und Nd. in $\frac{1}{2}$ l ausgekochtes sd. W., kocht auf, läßt absetzen, filtriert und läßt erkalten. Rückstand weiß. Mutterlauge mit schwach gelbem Schimmer. — Gelbe rhombische Kristalle mit vorherrschend prismatischem Habitus, die sich meist der Länge und Breite nach übereinander schichten. PETERS (I, 38, 53; II, 142, 154).

| | PETERS. | | | | Mittel |
|---|---------|-------|-------|-------|--------|
| PbO | 80.05 | 80.03 | 80.08 | | 80.06 |
| N_2O_3 | 10.25 | 10.09 | 10.12 | 10.10 | 10.10 |
| N_2O_5 | 4.85 | 5.04 | | | 5.04 |
| $\text{H}_2\text{O}(\text{OH}-)$ | 3.23 | 3.06 | 3.13 | | 3.10 |
| H_2O (Krist.-) | 1.62 | | | | |
| $8\text{PbO}, 3\text{N}_2\text{O}_3, \text{N}_2\text{O}_5, 4 + 2\text{H}_2\text{O}$ | 100.00 | | | | |
| N | | 5.04 | | | |

o) $6\text{PbO}, 2\text{N}_2\text{O}_3, \text{N}_2\text{O}_5, 3 + x\text{H}_2\text{O}$. Bzw. $3\text{Pb}(\text{OH})_2, 2\text{Pb}(\text{NO}_2)_2, \text{Pb}(\text{NO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$.
 α) *Kristallwasserfrei*. — Wie i), aber aus der Mutterlauge von den beim langsamen Abkühlen der ursprünglichen Lsg. in Watte anschließenden zitronengelben stark glänzenden Tafeln. Ausbeute klein. — Orange gelbe glänzende, schuppig zusammengewachsene rhombische Kriställchen; nach MÜLLER $\alpha = 100^\circ$. — Gef. 9.43% N_2O_3 , 7.35 N_2O_5 , 5.39 N (ber. 9.21, 6.54, 5.10). PETERS (I, 19, 53; II, 129, 153).

β) *Mit 2 Mol. Kristallwasser*. — Aus 50 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und 42 g Pb. — Gelbe sechsseitige Tafeln. — Gef. (Mittel) 80.29% PbO, 9.08 N_2O_3 , 6.26 N_2O_5 , 3.82 H_2O , Summe 99.45, 4.97 N (ber. 80.41, 9.14, 6.48, 3.97, 5.05). VON LORENZ.

p) $16\text{PbO}, 5\text{N}_2\text{O}_3, 3\text{N}_2\text{O}_5, 10\text{H}_2\text{O}$. Bzw. $8\text{Pb}(\text{OH})_2, 5\text{Pb}(\text{NO}_2)_2, 3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2, 2\text{H}_2\text{O}$. — Aus 1 Mol. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und $1\frac{1}{4}$ At. Pb. — Gef. (Mittel aus nicht umkrist. und aus umkrist.) 79.98% PbO, 8.66 N_2O_3 , 7.44 N_2O_5 , 4.04 H_2O , Summe 100.12, 5.12 N (ber. 80.14, 8.54, 7.28, 4.04, 5.04). VON LORENZ.

q) $10\text{PbO}, 3\text{N}_2\text{O}_3, 2\text{N}_2\text{O}_5, 7\text{H}_2\text{O}$. — Wie t, α), aber bei höherer Temp. BROMEIS.

r) $14\text{PbO}, 4\text{N}_2\text{O}_3, 3\text{N}_2\text{O}_5, 12\text{H}_2\text{O}$. Bzw. $7\text{Pb}(\text{OH})_2, 4\text{Pb}(\text{NO}_2)_2, 3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2, 5\text{H}_2\text{O}$. — Man versetzt in der Siedhitze die Lsg. von 25 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in $\frac{1}{2}$ l W. mit 150 ccm KNO_2 -Lsg. (1 ccm = 0.0574 g N_2O_3) (1 : 3 Mol.), kocht $\frac{3}{4}$ Stdn. und dampft auf $\frac{1}{2}$ l ein, wobei sich der Nd. stark vermindert, filtriert vom Rest ab und läßt erkalten. — Rhombische Täfelchen. PETERS (I, 36, 53; II, 140, 153).

| | PETERS. | | | | Mittel |
|---|---------|-------|------|--|--------|
| PbO | 78.70 | 78.83 | | | 78.83 |
| N_2O_3 | 7.67 | 7.74 | 7.62 | | 7.68 |
| N_2O_5 | 8.18 | 8.16 | 8.20 | | 8.18 |
| $\text{H}_2\text{O}(\text{OH}-)$ | 3.18 | | | | 3.20 |
| H_2O (Krist.-) | 2.27 | | | | |
| $14\text{PbO}, 4\text{N}_2\text{O}_3, 3\text{N}_2\text{O}_5, 7 + 5\text{H}_2\text{O}$ | 100.00 | | | | |
| N | 4.96 | 4.98 | 4.99 | | 4.99 |

s) $26\text{PbO}, 7\text{N}_2\text{O}_3, 6\text{N}_2\text{O}_5, 21\text{H}_2\text{O}$. Bzw. $13\text{Pb}(\text{OH})_2, 7\text{Pb}(\text{NO}_2)_2, 6\text{Pb}(\text{NO}_3)_2, 8\text{H}_2\text{O}$. — Durch 7stündige Einw. von 31.27 g Pb auf 50 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in Lsg. zwischen 60° und 70° oder bei 100° . — Im äußeren Ansehen nicht von t, β) zu unterscheiden. — Gef. (Mittel aus 5 Darstt.) 78.82% PbO, 7.27 N_2O_3 , 8.37 N_2O_5 , 5.15 H_2O , Summe 99.61 (ber. 78.82, 7.23, 8.81, 5.14). VON LORENZ (1148).

t) $4\text{PbO}, \text{N}_2\text{O}_3, \text{N}_2\text{O}_5, 2 + x\text{H}_2\text{O}$. *Bzw.* $2\text{Pb}(\text{OH})_2, \text{Pb}(\text{NO}_3)_2, \text{Pb}(\text{NO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}[\text{Pb}_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)(\text{NO}_3), x/2\text{H}_2\text{O}]$. α) *Kristallwasserfrei*. — Zuerst von PROUST erhalten und als salpetersaures Bleisuboxyd betrachtet; von BERZELIUS als halb-salpetrig-saures Bleioxyd. — 1. Man erhitzt 1 Mol. wss. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ mit etwas über 1 At., BERZELIUS; mit 1 At. Bleiblech, PELIGOT, einige Stunden zwischen 70° und 75° und läßt die gelbe Fl. erkalten. Die Einw. beginnt [s. a. S. 254/5] zwischen 50° und 55° , erfolgt aber zwischen 70° und 75° schneller. Im Anfange des Erhitzens setzen sich auch Kristalle von basischem Bleinitrat ab. BERZELIUS. Ueber 80° zers. sich wieder ein Teil des Salzes unter Entw. von NO. Die Temp. ist möglichst niedrig zu halten, sonst bilden sich leicht stärker basische Verb. BROMEIS. Auch bei gelindem Kochen entsteht die Verb., aber mit 2 Mol. Kristall- H_2O [s. β]. PETERS. Aus 100 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und 78 g Pb (4 Mol.:5 At.) erhält man bei 78° nach völligem Lösen des Pb nur t, α), nicht mit ziegelrotem $14\text{PbO}, \text{N}_2\text{O}_3, 3\text{N}_2\text{O}_5, 6\text{H}_2\text{O}$ gemengt, BERZELIUS; zusammen mit $7\text{PbO}, \text{N}_2\text{O}_3, \text{N}_2\text{O}_5, 3\text{H}_2\text{O}$, PELIGOT; bei gelindem Kochen ein Gemenge, dessen einer Bestandteil $4\text{PbO}, \text{N}_2\text{O}_3, \text{N}_2\text{O}_5, 4\text{H}_2\text{O}$ ist. PETERS. — 2. Leitet man die aus rauchender HNO_3 beim Erhitzen aufsteigenden Dämpfe durch in W. verteiltes PbO , so wird es weiß und löst sich dann völlig zu einer dunkelgelben Fl., die beim Abdampfen viel seidglänzende Schuppen von Bleinitrit [oder vielmehr basischem Bleinitritnitrat?] neben wenig Bleinitrat liefert. FRITZSCHE (*J. prakt. Chem.* 19, (1840) 179).

Gelbe glänzende Blätter und lange platte Nadeln. BERZELIUS. Rektanguläre Prismen mit rhombischen Pyramiden. BROMEIS. Zeigen 2 Axen doppelter Strahlenbrechung. HERSCHEL. Blät roten Lackmus, BERZELIUS; schmeckt schwach süß und schrumpfend. CHEVREUL. — Verliert sein $[\text{OH}]_2\text{H}_2\text{O}$ erst über 100° , PELIGOT; gibt schon bei 100° etwas Säure ab und wird bei stärkerem Erhitzen teigig und dunkler. CHEVREUL. Entwickelt beim Erhitzen, ohne zu schm., wss. Säuredämpfe und rote Gase. Fängt an bei 85° sich zu zers. Schm. bei höherer Temp. in seinem H_2O ?] unter Aufblähen; behält aber seine Form bei, wenn man den H_2O -Gehalt sehr langsam durch allmählich gesteigerte Hitze entzieht, sogar, wenn es schließlich weiß und in der Glühhitze beständig geworden ist. CHEVREUL. — L. in 80 T. W. von 23° , CHEVREUL, in 85 T. von gewöhnlicher Temp., BROMEIS, in 10.6 sd.; die gelbe Lsg. wird durch CO_2 getrübt. CHEVREUL. Das trockne Salz bleibt beim Kochen mit W. unverändert, zers. sich langsam bei Ggw. von Blei. BROMEIS. — Erwärmte stärkere Säuren entwickeln rote Dämpfe. BERZELIUS; CHEVREUL. L. in k. konz. Essigsäure, die zum Vermeiden von Erhitzung allmählich zugefügt wird, ohne Zers. mit gelber Farbe. Die Lsg. von 100 T. Salz in Essigsäure löst 44 T. PbO_2 (ber. für 1 Mol. t, α) 42.99) unter B. von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$. Wss. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ liefert $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ und $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, PELIGOT; AgNO_3 sogleich einen Nd. von AgNO_2 . GERHARDT. — Die Lsg. in 4 Mol. Essigsäure enthält 2 Mol. $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, 1 Mol. $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$ und 1 Mol. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, die beiden letztern zum größten Teil frei. (NO_2) -haltige komplexe Ionen sind nicht vorhanden. In geringer Menge bildet sich wohl ein komplexes Salz mit Ionen wie $(\text{NO}_3)^-(\text{NO}_4)^{--}$ oder $(\text{N}_2\text{O}_5)^-$ oder $(\text{N}_4\text{O}_9)^-$ o. dgl. A. CHILESOTTI (*Atti dei Linc.* [5] 17, (1908) II, 475).

| | PELIGOT. | BERZELIUS. | BROMEIS. |
|---|----------|------------|----------|
| 4PbO | 892 | 80.23 | 79.90 |
| 4N | 56 | 5.04 | 5.00 |
| 8O | 128 | 11.50 | 5.0 |
| 2H ₂ O | 36 | 3.23 | 3.33 |
| 4PbO, N ₂ O ₃ , N ₂ O ₅ , 2H ₂ O | 1112 | 100.00 | |
| | | | 100.00 |

β) *Mit $1\frac{1}{3}$ Mol. Kristallwasser*. [Ueber CaCl_2 oder H_2SO_4 getrocknet.] — Durch etwa 6stündige Einw. von 31.27 g Pb auf 50 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ zwischen 60° und 70° oder bei 100° . Das Verhältnis von 1 Mol. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ zu 1 At. Pb muß streng inne gehalten werden. [S. aber nnter α) und γ), sowie w, α .] Umkristallisieren aus W. von 70° bis 80° , weil bei Benutzung von sd. die erkaltende Lsg. sich durch plötzliche Ausscheidung von $\text{Pb}(\text{OH})_2$ trübt. —

Zitronengelbe sechsseitige Tafeln. — Gef. (Mittel aus 2 Darstt.) 78.69% PbO, 6.81 N₂O₃, 9.55 N₂O₅, 5.33 H₂O, Summe 100.38 (ber. 78.52, 6.70, 9.50, 5.28). VON LORENZ (1147).

γ) Mit 2 Mol. Kristallwasser. [An der Luft getrocknet.] — Man kocht 2½ Stdn. lang gelinde die Lsg. von 50 g Pb(NO₃)₂ in 1½ l W. — 1. mit 27.4 g Pb (8 Mol.: 7 At.), — 2. mit 31.3 g Pb (1 Mol.: 1 At.). Nach (1) wird die Fl. fast sofort nach dem Eintragen des Pb gelblich und trübt sich nur zum Schluß ein wenig. Die Kristallisation beginnt in beiden Fällen nach etwa 1 Stde. PETERS (I, 17, 18; II, 127, 128). — Man setzt in der Siedhitze 150 ccm KNO₂-Lsg. (1 ccm = 0.0574 g N₂O₃) zu der Lsg. von — 3. 56.26, — 4. 50 g, — 5. 37.5 g Pb(NO₃)₂ in ½ l W. (1 Mol. Pb(NO₃)₂ : 1⅓, 1½, 2 Mol. KNO₂). Bei (3) und (4) verschwindet der zuerst entstehende Nd. nach einigem Kochen, bei (5) in 40 Min. bis auf eine geringe Trübung, von der nach dem Eindampfen auf ½ l abfiltriert wird. PETERS (I, 33, 34, 35; II, 139, 140). — Nach (1) Tafeln, sehr ähnlich u), die sich zu ziemlich großen Schuppen übereinander lagern; nach (2) schwefelgelbe stark glänzende Kristallanhäufungen; nach (3) perlmutterglänzende Täfelchen von hellgelber Farbe mit einem Stich ins Grünliche; nach (4) und (5) hellgelbe perlmutterglänzende sammetartig anzufühlende Blättchen. PETERS (I, 17, 18, 33, 34, 35; II, 127, 128, 139, 140). Nach MÜLLER rhombisch, Formen wie bei u) oder hellgelbe perlmutterglänzende zarte Täfelchen mit a = 107°. PETERS (I, 53; II, 153).

| | PETERS. | | | | | | | | |
|---|---------|-------|-------|------|--------|-------|-------|------|-----------|
| | nach | | (1) | | Mittel | | (2) | | Mittel |
| PbO | 77.68 | 77.62 | 77.72 | | 77.67 | 77.90 | 77.90 | | 77.90 |
| N ₂ O ₃ | 6.63 | 6.67 | 6.59 | | 6.63 | 6.97 | 6.91 | 7.00 | 6.96 |
| N ₂ O ₅ | 9.42 | 9.39 | 9.39 | | 9.39 | 9.50 | 9.54 | | 9.52 |
| H ₂ O(OH-) | 3.14 | 2.85 | 3.00 | 2.92 | 2.96 | 2.92 | 2.87 | 2.89 | 2.71-2.93 |
| H ₂ O (Krist.-) | 3.13 | | | | | | | | |
| 4PbO, N ₂ O ₃ , N ₂ O ₅ , 2+2H ₂ O | 100.00 | | | | | | | | |
| N | 4.89 | 4.90 | 4.87 | | 4.89 | 5.02 | 5.05 | | 5.04 |

| | PETERS. | | | | | | |
|-------------------------------|----------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|
| | nach (3) | | (4) | | Mittel | | (5) |
| PbO | 77.53 | 77.71 | 77.67 | 77.69 | 77.71 | 77.71 | 77.71 |
| N ₂ O ₃ | 6.64 | 6.62 | 6.48 | 6.55 | 6.82 | 6.88 | 6.85 |
| N ₂ O ₅ | | | | | 9.20 | 9.12 | 9.16 |
| H ₂ O(OH-) | | 3.29 | 3.09 | 3.19 | 3.11 | | 3.11 |
| N | | 4.89 | 4.90 | 4.90 | 4.93 | 4.89 | 4.91 |

δ) In Lösung. — [Außer bei den andern Darstt. unter α) bis γ).] — Beim Stehen von Pb mit Cu(NO₃)₂-Lsg. (1 Mol. in 60 oder 4 l W.) oder AgNO₃-Lsg. (1 Mol. in 20 l W.). J. B. SENDRENS (Bull. soc. chim. [4] 15, (1896) 211). [S. a. Nachtrag zu S. 91 und bei Pb(NO₃)₂, S. 254].

u) 10PbO, 2N₂O₃, 3N₂O₅, 9H₂O. Bzw. 5Pb(OH)₂, 2Pb(NO₂)₂, 3Pb(NO₃)₂, 4H₂O. — Durch 2¼ stündiges Erhitzen der Lsg. von 50 g Pb(NO₃)₂ in 1½ l W. mit 23.5 g Pb (4 Mol.: 3 At.). — Schwefelgelbe weniger stark als v) glänzende tafelförmige rhombische Kriställchen. Nach MÜLLER αP∞, ∞P, P; Auslöschung parallel Kante ∞P:∞P∞; a = 106°. PETERS (I, 16, 53; II, 127, 153).

| | PETERS. | | | | |
|-------------------------------|-----------|-------|----------|--|--------|
| | Berechnet | | Gefunden | | Mittel |
| PbO | 77.74 | 77.77 | | | 77.77 |
| N ₂ O ₃ | 5.30 | 5.32 | 5.17 | | 5.25 |
| N ₂ O ₅ | 11.31 | 11.58 | 11.58 | | 11.58 |
| N | 4.90 | 4.97 | 4.92 | | 4.95 |

v) $16\text{PbO}, 3\text{N}_2\text{O}_3, 5\text{N}_2\text{O}_5, 14\text{H}_2\text{O}$. Bzw. $8\text{Pb}(\text{OH})_2, 3\text{Pb}(\text{NO}_2)_2, 5\text{Pb}(\text{NO}_3)_{2,7}$
 $6\text{H}_2\text{O}$. — Durch $6\frac{1}{2}$ stündiges Erhitzen der Lsg. von 50 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in
 $1\frac{1}{2}$ l W. mit 19.6 g Pb (8 Mol.:5 At.). Die Fl. wird erst nach $\frac{3}{4}$ Stdn. einiger-
 maßen deutlich gelb. — Schwefelgelbe perlmutterglänzende dünne rhombische
 Tafeln und schuppige Anhäufungen; nach MÜLLER $\alpha = 106^\circ$. PETERS (I, 14,
 53; II, 126, 153).

| | 77.75 | 77.94 | 78.14 | 78.10 | Mittel |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|--------|
| PO | | | | | 78.06 |
| N_2O_3 | 4.98 | 5.04 | 5.07 | 5.01 | 5.04 |
| N_2O_5 | 11.78 | 11.62 | 11.62 | | 11.62 |
| $\text{H}_2\text{O}(\text{OH}-)$ | 3.14 | 3.04 | 3.11 | | 3.08 |
| $\text{H}_2\text{O}(\text{Krist.}-)$ | 2.35 | | | | |

| | | | | | |
|---|--------|------|------|--|------|
| $16\text{PbO}, 3\text{N}_2\text{O}_3, 5\text{N}_2\text{O}_5, 8+6\text{H}_2\text{O}$ | 100.00 | | | | |
| N | 4.90 | 4.88 | 4.88 | | 4.88 |

w) $6\text{PbO}, \text{N}_2\text{O}_3, 2\text{N}_2\text{O}_5, 3+x\text{H}_2\text{O}$. Bzw. $3\text{Pb}(\text{OH})_2, \text{Pb}(\text{NO}_2)_2, 2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$.
 α) Mit $\frac{2}{3}$ Mol. Kristallwasser. [Ueber CaCl_2 oder H_2SO_4 getrocknet.] — Durch
 Einw. von 31.27 g Pb auf die Lsg. von 50 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (1 Mol.:1 At.) bei
 60° bis 70° oder bei 100° . — Schwefelgelbe sehr zarte zerbrechliche schief
 rhombische Tafeln. Ihnen ist eine geringe Menge $\text{Pb}(\text{OH})_2, \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ beigemischt,
 die durch Umkristallisieren nicht völlig entfernt werden kann. — Gef. (Mittel aus beiden Darstt.)
 79.00% PbO, 3.98 N_2O_3 , 13.54 N_2O_5 , 3.69 H_2O , Summe 100.21, 4.98 N (ber. 78.90, 4.48,
 12.73, 3.89, 4.95). Von LORENZ (1146).

β) Mit 2 Mol. Kristallwasser. [An der Luft getrocknet.] — Man läßt auf
 die Lsg. von 50 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in $1\frac{1}{2}$ l W. von 65° bis 70° 15.6 g Pb
 (2 Mol.:1 At.) $4\frac{1}{2}$ Stdn. wirken und bis 35° erkalten. Bei weiterem Abkühlen
 entsteht ein Gemenge. Auch bei einstündigem Kochen von 25 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in $\frac{1}{4}$ l W. mit
 7.8 g Pb wird aus der schwach getrübbten Lsg. ein Gemenge von vorwiegenden Rhomboedern
 und von Tafeln, deren Zahl über Nacht zunimmt, erhalten. Die bei 35° abgegossene Mutter-
 lauge liefert $\text{Pb}(\text{OH})_2, \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. — Hellgelbe stark perlmutterglänzende Schüpp-
 chen von meist sechseckigem Umriß; nach MÜLLER Auslöschung parallel einer Kante.
 PETERS (I, 14, 53; II, 125, 153).

| | Berechnet | PETERS.
Gefunden | | Mittel |
|------------------------|-----------|---------------------|-------|--------|
| PbO | 77.77 | 78.37 | 78.09 | 78.23 |
| N_2O_3 | 4.43 | 4.92 | 4.63 | 4.79 |
| N_2O_5 | 12.57 | 12.85 | 12.70 | 12.78 |
| N | 4.90 | 5.16 | 5.02 | 5.09 |

x) $4\text{PbO}, 3\text{N}_2\text{O}_3, \text{N}_2\text{O}_5, 4\text{H}_2\text{O} (?)$. — Die Formel nehmen GERHARDT und GOMÈS an.
 Ein Gemenge, PELIGOT; $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2, \text{H}_2\text{O}$, BERZELIUS, NICKLÈS (*Compt. rend.* 27, (1848) 244),
 das mit $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ zusammen kristallisieren kann. NICKLÈS. — Man fällt aus der Lsg.
 von $4\text{PbO}, \text{N}_2\text{O}_3, \text{N}_2\text{O}_5, 2\text{H}_2\text{O}$ die Hälfte des Pb durch H_2SO_4 , BERZELIUS, oder
 leitet in sie CO_2 , solange sich Carbonat abscheidet, GOMÈS (*Compt. rend.*
 34, (1852) 187), und verdunstet das gelbe Filtrat in der Leere. BERZELIUS.
 Es gibt zunächst weiße Nadeln und Schuppen, dann gelbe Oktaeder.
 CHEVREUL. — Zitronengelbe Oktaeder. BERZELIUS.

| | Berechnet | GOMÈS. | BERZELIUS.
Gefunden | NICKLÈS. |
|----------------------|-----------|--------|------------------------|----------|
| Pb | 63.69 | 63.5 | | |
| N | 8.62 | 8.4 | | |
| H_2O | 5.54 | 5.10 | 5.7 | 5.85 |

D. *Bleinitrate. Basisch.* — Außer in den auf S. 243 erwähnten Verb. ist in ihnen
 wohl Hydroxyl- H_2O anzunehmen. PETERS. — Beim Kochen von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg.
 mit beliebigen Mengen NH_3 entsteht immer f, α). ATHANASESCO (*Bull. soc.*
chim. [3] 13, (1895) 180 [I]).

a) *Stark basische von nicht angegebener Formel.* — Aus $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. fällt $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in der Kälte ein [unreines!] weißes käsiges basisches Nitrat (gef. 84.4% Pb) [b] verlangt 84.89, PETERS], in der Hitze ein orangerotes (gef. 89.5% Pb). M. PLEISSNER (*Arch. Kais. Ges.-Amt* 26, (1907) 397, 394). — Basisches Bleinitrat klärt Zuckerlsgg. F. HERLES (*Z. Ver. Zuckerind.* 1909, 782; C.-B. 1909, II, 1277).

b) $6\text{PbO}, \text{N}_2\text{O}_5, \text{H}_2\text{O}$. [*Bzw.* $4\text{PbO}, \text{Pb}(\text{OH})_2, \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ oder auch $5\text{PbO}, \text{Pb}(\text{NO}_3)_2, \text{H}_2\text{O}$.] — 1. Man fällt $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. durch viel NH_3 , D. STRÖMHOLM (*Z. anorg. Chem.* 38, (1904) 445), durch NH_3 und digeriert den gewaschenen Nd. 12 Stdn. damit. BERZELIUS. Vor der Verb. entstehen der Reihe nach $2\text{PbO}, \text{N}_2\text{O}_5, \text{H}_2\text{O}$ und $10\text{PbO}, 3\text{N}_2\text{O}_5, 5\text{H}_2\text{O}$. Die Mutterlauge braucht nicht entfernt zu werden. STRÖMHOLM. Schneller durch langsames Zutropfen von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. aus einem Scheidetrichter zu der doppelten ber. Menge von k. wss. NH_3 unter gutem Schütteln. A. GEUTHER (*Ann.* 219, (1883) 64). — 2. Man fällt die wss. Lsg. von e) oder f) mit NH_3 . J. LÖWE (*J. prakt. Chem.* 98, 387; *J. B.* 1866, 235). — 3. Einjähriges Digerieren von f, α) (erhalten durch Kochen von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. mit PbO) mit überschüssigem konz. NH_3 unter zeitweisem Umschütteln im verschlossenen Kolben. ATHANASESCO (*Bull. soc. chim.* [3] 15, (1896) 1079 [II]). Aus $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ebenso nicht zu erhalten. [Siehe e.] ATHANASESCO (I, 181; II, 1078). — 4. Bildet sich zuerst beim Versetzen von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. mit schwachem KOH-Uberschuß. A. DITTE (*Compt. rend.* 94, (1882) 1182; *Ann. Chim. Phys.* [5] 28, (1883) 125). [S. a. S. 254.] — 5. Fällung durch $\text{Ba}(\text{OH})_2$ s. unter a). — 6. Man schüttelt aus $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ durch etwas überschüssiges CO_2 -freies wss. NaOH gefälltes und mit CO_2 -freiem W. gewaschenes Bleihydroxyd nach dem Aufschwemmen in W. und Abgießen des Ueberschusses mit 0.05 n. $(\text{NO}_4)\text{NO}_3$, wäscht durch Dekantieren mit CO_2 -freiem W., saugt in CO_2 -freier Luft ab und trocknet, anfangs auf Thon gestrichen, über Natronkalk und H_2SO_4 . Mit $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ nimmt die Fl. die ber. Alkaleszenz an, während 0.05 n. KOH nur 5% ergibt. STRÖMHOLM (444). — Weißes Pulver von schwach schrumpfendem Geschmack. BERZELIUS; LÖWE. Nach (3) kleine glänzende Kristalle, ATHANASESCO (II, 1079); (6) mkr. Kristallkörner. STRÖMHOLM. Gibt in mäßiger Hitze W. ab und wird gelb, kalt wieder weiß. Liefert beim Glühen gelbes pulvriges PbO . Fast unl. in Wasser. BERZELIUS; LÖWE. Bei 170° wasserfrei; verliert bei 200° wenig N_2O_5 , bei 300° noch nicht 25% der vorhandenen Menge unter Annahme einer gelblichen Färbung, die beim Erkalten wieder verschwindet. GEUTHER. Bei 180° wasserfrei; bei 200° zers. Unl. in W., das nicht zers. Ll. in Säuren. ATHANASESCO (II, 1079). NaOH (1:10 bis 20 W.) führt beim Schütteln in gelbes (Unterschied vom wasserfreien $6\text{PbO}, \text{N}_2\text{O}_5$ [S. 243]) PbO über. GEUTHER.

| | | | BERZELIUS. | GEUTHER. | LÖWE. | ATHANASESCO. | STRÖMHOLM. |
|---|------|--------|------------|----------|-------|--------------|------------|
| | | nach | (1) | (1) | (2) | (3) | (6) |
| 6PbO | 1338 | 91.39 | 90.80 | 90.9 | 91.05 | 90.31 | 91.26 |
| N_2O_5 | 108 | 7.38 | 7.37 | | | 7.17 | |
| H_2O | 18 | 1.23 | 1.83 | 1.4 | | 1.70 | |
| $6\text{PbO}, \text{N}_2\text{O}_5, \text{H}_2\text{O}$ | 1464 | 100.00 | 100.00 | | | 99.20 | |

c) $4\text{PbO}, \text{N}_2\text{O}_5, 2\text{H}_2\text{O}$. *Bzw.* $\text{Pb}(\text{OH})_2, \text{PbNO}_3, \text{O}, \text{PbNO}_3, \text{Pb}(\text{OH})_2$. — 1. [Von genau dieser Zusammensetzung?] Bei viertägigem Kochen von Bleinitratmannitid mit viel W. unter Ersatz des verdampfenden fällt ein weißer Körper, der (h. gewaschen und getrocknet) vielleicht diese Verb. ist. Darst. von Bleinitratmannitid, $\text{Pb}_4(\text{NO}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_6)$: Man gibt zu der auf 2 Mol. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ mindestens 1 Mol. Mannit enthaltenden wss. Lsg. bei 80° unter Rühren so viel NH_3 , daß $\frac{2}{3}$ des N_2O_5 daran gebunden werden, läßt, wenn der Nd. nicht mehr verschwindet, ihn mit der Fl. 24 Stdn. kühl und bedeckt stehen, wobei er kristallinisch wird, dekantiert mit k. W., filtriert und wäscht mit Alkohol. A. SMOLKA (*Ber. Wien. Akad.* [II] 91, (1885) 579). — 2. Man läßt auf 50 g gut gepulvertes $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 200 ccm

NH_3 in einer Flasche mit eingeschlifftem Stöpsel 3 Wochen unter täglich mehrmaligem Umschütteln wirken, wäscht den Bodenkörper mit k. W. und trocknet. ATHANASESCO (I, 181). In einem Jahr entsteht dieselbe Verb. viel besser krist. ATHANASESCO (II, 1078). — Kristallinisches Pulver. Gegen 200° beginnt H_2O fortzugehen; über 300° zers. Unl. in W. , das selbst bei langer Berührung fast nicht verändert. ATHANASESCO (I).

| ATHANASESCO (I). | | | | |
|---|-------|--------|--------|-------|
| PbO | 85.93 | 85.76 | 85.83 | 86.18 |
| N_2O_5 | 10.42 | 11.82 | 11.95 | |
| H_2O | 3.49 | 3.49 | 4.01 | 4.12 |
| $4\text{PbO}, \text{N}_2\text{O}_5, \text{H}_2\text{O}$ | 99.84 | 101.07 | 101.79 | |

d) $10\text{PbO}, 3\text{N}_2\text{O}_5, x\text{H}_2\text{O}$. α) Mit 4 Mol. H_2O . — 1. Man setzt (nach ROSCOE-SCHORLEMMER, *Treatise on Chemistry*, II, 1, 289) zu $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. einen kleinen Ueberschuß an NH_3 , kocht den Nd. mit etwas frisch zugefügter $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. bis zum fast völligen Verschwinden des Geruchs nach NH_3 , filtriert h., krist. um und trocknet unter CO_2 -Ausschluß über H_2SO_4 . Häufig mischt sich $\text{Pb}(\text{OH})\text{NO}_3$ bei. Solche Kristallisationen sind zu verwerfen. — 2. Bei großem Ueberschuß an NH_3 unter verschiedenen Konz. und Zeiten des Digerierens. — 3. Man arbeitet nach MORAWSKI unter β) und krist. um. — 4. Der nach LÖWE unter e) aus $2\text{PbO}, \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ durch KNO_3 fallende Nd. wird zweimal umkrist. — Nach (1) kleine flache trikline Tafeln mit etwa 35° Auslöschung, einer optischen Achse im konvergenten Licht und starker Interferenzfigur; nicht meßbar. Nach (4) kleine Büschel. Weniger l. in W. als e). Sd. W. und wiederholtes Umkrist. zers. nicht. A. J. WAKEMAN u. H. L. WELLS (*Am. Chem. J.* 9, (1887) 301).

| | | WAKEMAN u. WELLS. | | | | | | | | |
|--|--------|-------------------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|--|
| | | I. | II. | III. | IV. | V. | I. | II. | III. | |
| nach | | (1) | | | | | | (2) | | |
| PbO | 84.92 | 84.82 | 84.79 | 84.75 | 84.95 | 83.66 | 84.83 | 84.87 | 84.81 | |
| N_2O_5 | 12.34 | 12.32 | 12.23 | 12.27 | 12.53 | 12.90 | 12.10 | 12.43 | 12.17 | |
| H_2O | 2.74 | 2.61 | 2.81 | 2.64 | 2.65 | 2.94 | 2.60 | 2.56 | 2.63 | |
| $10\text{PbO}, 3\text{N}_2\text{O}_5, 4\text{H}_2\text{O}$ | 100.00 | 99.75 | 99.83 | 99.66 | 100.13 | 99.50 | 99.53 | 99.86 | 99.61 | |

| | | WAKEMAN u. WELLS. | | | | |
|------------------------|-------|-------------------|--------|--------|--------|-----|
| | | I. | II. | III. | I. | II. |
| nach | | (3) | | | (4) | |
| PbO | 84.30 | 84.69 | 84.86 | 84.68 | 84.53 | |
| N_2O_5 | 12.34 | 12.93 | 12.11 | 12.41 | 12.41 | |
| H_2O | 3.12 | 2.96 | 3.17 | 2.93 | 3.14 | |
| | 99.76 | 100.58 | 100.14 | 100.02 | 100.08 | |

II. unter (1) die vierte Umkrist. von I. — Die Formel $3\text{PbO}, \text{N}_2\text{O}_5, \text{H}_2\text{O}$ [siehe e, β)] würde verlangen 84.14% PbO, 13.60 N_2O_5 , 2.26 H_2O . WAKEMAN u. WELLS.

β) Mit 5[?] Mol. H_2O . — Die Durchschnittszahlen von MORAWSKI (84.74% PbO, 11.88 N_2O_5 , 2.77 H_2O) passen besser auf Formel α). WAKEMAN u. WELLS (303). [S. a. (3) unter α .] — 1. Aus $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. durch $\frac{2}{3}$ der zur Bindung des N_2O_5 nötigen Menge NH_3 . Man erhitzt die Lsg. von 15 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in 200 ccm W. mit 36 ccm wss. NH_3 (1.026 g NH_3), filtriert von dem geringen Rückstand, läßt erkalten, krist. dreimal um und trocknet bei 100° . TH. MORAWSKI (*J. prakt. Chem.* [2] 22, (1880) 413). [Vgl. dazu f, α .] Man setzt so viel NH_3 zur $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg., daß sie deutlich, aber schwach alkal. wird. STRÖMHOLM (445). — 2. Man kocht Bleinitratglycerid mit viel W. , filtriert von einigen Flocken ab, läßt erkalten und trocknet über H_2SO_4 . Darst. des Bleinitratglycerids: a) Man erbitzt 25 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in 250 ccm W. mit 30 g Glycerin bis fast zum Kochen, fügt 2.57 g NH_3 in wss. Lsg. zu und läßt erkalten. b) Man trägt in die sd. Lsg. von 10 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und 20 g Glycerin in 200 ccm W. 15 g PbO ein,

filtriert nach dem schnellen Lösen und läßt erkalten. — Prismen in reichlicher Menge. Aus h. W. umkristallisierbar; das W. trübt sich und die Verb. löst sich nicht vollständig. Bei 170° wasserfrei. MORAWSKI.

| | MORAWSKI. | | | | | | | |
|--|-----------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|--------|
| | nach | | (1) | (2, a) | | | | (2, b) |
| | | | I. | II. | III. | IV. | | |
| PbO | 84.34 | 84.91 | 85.27 | 84.69 | 84.91 | 84.65 | 84.49 | 84.95 |
| N_2O_5 | 12.25 | | 11.54 | 11.55 | 11.95 | 12.14 | 12.09 | 11.72 |
| H_2O | 3.43 | 2.77 | | | 2.69 | 2.84 | | |
| $10\text{PbO}, 3\text{N}_2\text{O}_5, 5\text{H}_2\text{O}$ | 100.02 | | | | | | | |

Die Zahlen von MORAWSKI können bestätigt werden. SMOLKA (581). — Gef. 84.55% PbO (ber. 84.34). STRÖMHOLM.

e) $3\text{PbO}, \text{N}_2\text{O}_5, x\text{H}_2\text{O}$. [?] α) Mit $\frac{1}{2}$ — β) mit 1 Mol. H_2O . [Bzw. $3\text{PbO}, \text{Pb}(\text{OH})_2, 2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{PbO}, \text{Pb}(\text{OH})_2, \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$]. — Fällt man Bleiessig mit KNO_3 , so entsteht in konz. Lsgg. ein anfänglich klebriger, in verd. ein kristallinischer Nd.; l. in Bleiessig, in 119.2 T. k. W. und in 10.5 T. sd. A. VOGEL d. J. (Ann. 94, 97; J. B. 1855, 398). Je nach der Zns. des Bleiessigs wird e) oder f) oder ein Gemenge erhalten. Aus $2\text{PbO}, \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ (aus 1 Mol. Bleizucker durch mindestens 2 Mol. reines PbO oder nahezu 3 Mol. Bleiglätte) und KNO_3 entsteht α) oder β). LÖWE. So wird nach Umkrist. f, α) erhalten. WAKEMAN u. WELLS (303). Beim Arbeiten nach LÖWE entsteht nur e, α). Man verdunstet die Lsgg. beim Umkristallisieren in der Leere und bewahrt über H_2SO_4 bis zu gleich bleibendem Gew. auf. SMOLKA (582; Monatsh. 6, (1885) 195). — Kleine, an den Gefäßwandungen fest haftende harte Säulen, die in Anhäufung einen schwach bläulichen Stich zeigen. Verliert die letzten Reste H_2O erst nach längerem Erhitzen auf 150° bis 160° , LÖWE; völlig bei 115° . SMOLKA (583). L. in überschüssigem Bleiessig. A. fällt die wss. Lsg. kristallinisch. CO_2 trübt sie und bildet anfangs f), dann $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. LÖWE.

| | LÖWE. | | | SMOLKA. | | | Mittel |
|---|-------|--------|--------|---------|-------|-------|--------|
| | | | | | | | |
| 6PbO | 1338 | 85.11 | 84.90 | 85.56 | 85.05 | 85.19 | 85.27 |
| $2\text{N}_2\text{O}_5$ | 216 | 13.74 | 13.70 | 13.39 | 13.89 | 13.81 | 13.70 |
| H_2O | 18 | 1.15 | 1.40 | 1.43 | 1.27 | 1.19 | 1.17 |
| $6\text{PbO}, 2\text{N}_2\text{O}_5, \text{H}_2\text{O}$ | 1572 | 100.00 | 100.00 | | | | 100.24 |
| | | | | | LÖWE. | | |
| | | | 1338 | 84.15 | 84.26 | | |
| | | | 216 | 13.59 | 13.23 | | |
| | | | 36 | 2.26 | 2.50 | | |
| $6\text{PbO}, 2\text{N}_2\text{O}_5, 2\text{H}_2\text{O}$ | | | 1590 | 100.00 | 99.99 | | |

VOGEL fand in dem bei 100° getrockneten Salz 80.90% PbO und 6.56% bei 205° fortgehendes H_2O . J. LÖWE (Z. anal. Chem. 4, (1865) 360) meint, daß jenes Präparat $\text{Pb}(\text{OH})_2$ enthielt. Dies ist unwahrscheinlich, weil es dreimal umkrist. wurde. KRAUT. Die Möglichkeit liegt vor. Die von KRAUT herangezogene Formel $3\text{PbO}, \text{N}_2\text{O}_5, 3\text{H}_2\text{O}$ (ber. 80.53% PbO, 6.89 H_2O [siehe γ]) ist wohl kaum anzunehmen. Sollte ein Gemenge von b) oder d) und f) erhalten worden sein? PETERS. LÖWE fand bei manchen Darstt. auch 83.17 bis 83.57% PbO. Aber dieser Gehalt verminderte sich beim Umkristallisieren, sodaß vielleicht ein Gemenge verschiedener Salze vorlag. KRAUT (ds. Handb., 6. Anfl., III, 260).

γ) Mit 3 Mol. H_2O . [Bzw. $\text{PbO}, 3\text{Pb}(\text{OH})_2, 2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$]. — S. a. unter α) und β). — Man versetzt $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsgg. mit wenig überschüssigem NH_3 , digeriert in einer verschlossenen Flasche und fügt so oft kleine Mengen von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ hinzu, bis nur noch ein schwacher, durch den Geruch nicht mehr wahrnehmbarer Ueberschuß von NH_3 vorhanden ist. — Weißes Pulver. Schwaches Erhitzen verjagt das H_2O und färbt gelb (nach dem Erkalten weiß), stärkeres zers. zu zitronengelbem PbO. Wl. in W., unl. in salzhaltigem. — Gef. 82.98% PbO, 13.52 N_2O_5 , 3.50 H_2O (ber. 83.21, 13.43, 3.36). BERZELIUS.

f) $2\text{PbO}, \text{N}_2\text{O}_5, x\text{H}_2\text{O}$. a) Mit 1 Mol. H_2O . Bzw. $\text{Pb}(\text{OH})_2, \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Oder $\text{Pb}(\text{OH})\text{NO}_3$. — Von BERZELIUS und von CHEVREUL für wasserfrei gehalten. Das H_2O wurde schon von PERSOZ und von PLOUZE als Hydroxyl- H_2O erkannt; später von LÖWE.

— 1. Durch Einw. von 31.27 g Pb auf 50 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (1 At.: 1 Mol.) in 1 l W. bei 60° bis 70° bzw. bei 100° 30 bzw. 40 Min. lang, von LORENZ (1144); von 4.6 g Pb auf 50 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (1 At.: 7 Mol.) in 1 l W. bei 60° bis 70° (1, a) oder von 7.8 g Pb auf 50 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (1 At.: 4 Mol.) bei Siedhitze in (1, b) $\frac{3}{4}$ oder (1, c) $1\frac{1}{2}$ l W. Auch (1, d) aus der stark gelben Mutterlauge von (1, c) nach dem Eindampfen auf die Hälfte und (1, e) aus der von C , w, β) [S. 268], nachdem sie bei 35° abgegossen worden ist, einen Tag bei gewöhnlicher Temp. gestanden hat und nach der Trennung von dem Anschuß 2 Stdn. lang auf die Hälfte konz. worden ist. Die Fl. färbt sich bei (1, b) und (1, c) nur sehr allmählich, wird aber zuletzt stark gelb. PETERS (I, 13, 14, 15; II, 124, 126). — 2. Konz. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. (1:1 T.) wird im geschlossenen Rohr 4 bis 5 Stdn. auf 310° bis 320° erhitzt. Waschen mit möglichst wenig W. Trocknen. ATHANASESCO (I, 177). — 3. Man versetzt $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. mit nur so viel NH_3 , daß nicht sämtliches Pb niederfällt und läßt das h. Filtrat erkalten, BERZELIUS (*Gilb.* 46, (1814) 1142); versetzt mit der Hälfte der für völlige Zers. ber. Menge NH_3 . STRÖMHOLM (445). Man erwärmt die mit 0.77 g NH_3 in 27 ccm versetzte Lsg. von 15 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in 200 ccm W., bis fast vollständige Lsg. eingetreten ist, läßt das klare Filtrat erkalten und trocknet über H_2SO_4 . Bei 1.026 g NH_3 in 36 ccm bildet sich d, β). MORAWSKI (415). Man kocht die Lsg. von 50 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in 200 ccm W. 30 Min. mit (3, a) weniger als 1, (3, b) 5, (3, c) 12 ccm konz. NH_3 , wäscht auf dem Filter mit möglichst wenig W. und trocknet an der Luft. Auch in der k. Lsg. entsteht durch 12 ccm NH_3 die Verb. ATHANASESCO (I, 179). Läßt man den körnigen Nd., den ein schwacher Ueberschuß an NH_3 in $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. gibt, mit W., das sehr wenig löst, mehrere Monate stehen, so geht er in sehr schöne, stark glänzende Kristalle über. DITE.

— 4. Man kocht $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. mit 1 T. PbO, filtriert und läßt kristallisieren. CHEVREUL (*Ann. Chim.* 83, (1812) 70). Durch halbstündiges Kochen wird die Verb. am einfachsten, sehr rein und sehr gut krist. erhalten. ATHANASESCO (I, 178). — 5. Man erhitzt $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. mit Bleiweiß, filtriert sd. und läßt erkalten. Das CO_2 entwickelt sich lebhaft wie bei freier HNO_3 . Auch bei großem Ueberschuß von Bleiweiß entsteht kein stärker basisches Salz. PLOUZE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 4, (1842) 1107; *J. prakt. Chem.* 25, (1842) 486). — 6. Beim Kochen von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. mit ZnO aus dem Filtrate. PERSOZ (*Ann. Chim. Phys.* 58, (1835) 191). — 7. Aus den h. Filtraten von der Einw. von CdO oder $\text{Cd}(\text{OH})_2$ auf $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ oder von PbO oder $\text{Pb}(\text{OH})_2$ auf $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$. In letzterem Falle krist. später noch $\text{Cd}(\text{OH})\text{NO}_3, \text{H}_2\text{O}$. H. KLINGER (*Ber.* 16, (1883) 997). — 8. Kupfer(2)-hydroxyde werden allmählich zu $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. gefügt, entweder (8, a) braunes $\text{Cu}_2\text{O}(\text{OH})_2$, oder (8, b) blaues $\text{Cu}(\text{OH})_2$. A. MAILHE (*Compt. rend.* 134, (1902) 233; *Bull. soc. chim.* [3] 27, (1902) 178; *Ann. Chim. Phys.* [7] 27, (1902) 384). — 9. Man versetzt KNO_3 -Lsg. mit schwach überschüssigem $\text{PbO}, \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ (durch Behandlung von 1 Mol. PbO mit mindestens 1 Mol. Bleizucker), wäscht den schweren weißen Nd. mit k. ausgekochtem W., löst in sd. W., wobei meist $\text{Pb}(\text{OH})_2$ zurückbleibt, filtriert und läßt bei Luftabschluß erkalten. Trocknen zwischen Fließpapier. J. LÖWE (*Z. anal. Chem.* 4, (1865) 358). — 10. Man versetzt in der Siedhitze die Lsg. von 50 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in $\frac{1}{2}$ l W. mit 100 ccm KNO_2 -Lsg. (1 ccm = 0.0574 g N_2O_3) (1:1 Mol.), wobei unter gleichzeitiger Gelbfärbung der Fl. ein weißer Nd. entsteht, der aber schon nach kurzem Kochen verschwindet, dampft auf etwa 100 ccm ein und läßt erkalten.

Nach dem Abpressen zwischen Papier Trocknen an der Luft. Bei der Darst. entwickelt sich reichlich NO , durch das die gelbliche Fl. einen Stich ins Grünliche erhält oder Rotweinfarbe annimmt. PETERS (I, 32; I, 138). Vgl. auch GUIGNET (*Compt. rend.* 56, 358; *J. B.* 1863, 244). — 11. Aus k. wss. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ durch eine klare Lsg. von PbO , $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ in schwachem Ueberschuß. LÖWE. — 12. Man fällt $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. durch Chinolin, löst den Nd. in der Fl. durch Erwärmen und läßt krist. E. BORSBACH (*Ber.* 23, (1890) 439). — 13. Man trägt in die sd. Lsg. von 20 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und 20 g Glycerin in 200 ccm W. 15 g PbO ein, filtriert und läßt erkalten. Bei 10 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ bildet sich [vgl. unter d, β] Bleinitratglycerid. MORAWSKI (412). — 14. Man schüttelt wss. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ mit Anilin (a), löst den sofort fallenden weißen Nd. in h. W., krist. die farblosen Blättchen um und trocknet an der Luft. o-Toluidin erfordert (b) den Zusatz des gleichen Vol. A. zum Rk.-Gemisch, damit sich sofort der amorphe weiße Nd. bildet, der wieder krist. wird. Ähnlich geben die andern Toluidine, Methyl- und Dimethylanilin, Xylidin und Chinolin in wss. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. schwierig oder nicht einen Nd. Die Lsgg. des durch A. sofort fallenden in h. W. lassen Blättchen oder Säulchen krist. BR. LACHOWICZ (*Monatsh.* 10, (1889) 896). — 15. Aus geglühtem $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. [Siehe S. 246.] HESS.

Nach (1) farblose Schuppen, VON LORENZ; (1, a) weiße perlmutterglänzende Blättchen; (1, b) schwach gelbliche spitze rhombische Kristalle; (1, c) und (1, d) licht strohgelbe pfriemförmige wenig glänzende Zusammenhäufungen; (1, e) weiße glänzende Blättchen neben pfriemförmigen Anhäufungen; (10) fast vollständig weiß; nach MÜLLER rhombisch; die perlmutterglänzenden Blättchen lassen außer der groß entwickelten Fläche, mit der sie aufliegen, nur ein paralleles Kantenpaar wahrnehmen und haben zu jener Kantenrichtung 19° bis 20° Auslöschung; die pfriemförmigen, stark aggregierten Kriställchen mit schiefer Endigung, Auslöschung etwa 13° zur Längsrichtung; auch zarte säge- und federförmige Skelette. PETERS (I, 53; II, 153). Nach (2) ziemlich kleine durchsichtige prismatische Nadeln, (3) weißes Pulver aus mkr. Kristallen, (4) glänzende Schuppen, ATHANASESCO (I); nach (3) weiße Körner oder perlglänzende Blättchen und Nadeln, BERZELIUS; stark glänzende kleine Oktaeder. D° 5.930 (gegen etwa 4.3 für $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$). DITTE. Nach (7) bei langsamem Abkühlen weiße Nadeln. KLINGER. Nach (8) weiße monokline Blättchen und nach a abgestumpfte Prismen. MAILHE. Nach (9) farblose stark glänzende ziemlich große Säulen. LÖWE. Nach (12) glänzende Blättchen. BORSBACH. Nach nicht angegebener Darst. [vielleicht aus $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. durch sehr wenig NH_3]: Entweder (monokline oder triklin?) Schuppen mit starker Doppelbrechung, glänzenden Polarisationsfarben und 14° Auslöschung oder kleine und schlecht ausgebildete prismatische Kristalle. WAKEMAN u. WELLS (300). — Schmeckt schwach süß und schrumpfend. Wird bei gelindem Glühen zu Pb_3O_4 , bei stärkerem zu PbO . BERZELIUS (*Pogg.* 19, (1830) 312). Verliert bei 100° nur wenig, erst zwischen 160° und 190° langsam sämtliches H_2O ; färbt sich bei 200° gelb und entwickelt rote Dämpfe. PELOUZE. Bei 100° bis 110° auch in längerer Zeit kaum merklicher Gew.-Verlust; bei 150° bis 155° in der Luftleere wasserfrei; bei höherer Temp. weitergehend zers. LÖWE. Bei 110° kein Gew.-Verlust. LACHOWICZ. Gegen 250° wasserfrei, über 300° zers. ATHANASESCO (I, 177). Schm. vor der Zers. mehr oder weniger vollständig. MORAWSKI (415). — Swl. in k. W., viel mehr l. in sd., BERZELIUS, PELOUZE; l. bei 19.2° in 5.15 T. W. POHL (*Ber. Wien. Akad.* 6, (1851) 597). Unl. selbst in 500 T. W. Das mit W. befeuchtete reagiert auf rotes Lackmuspapier sehr ausgesprochen alkal. Bei längerem Stehen scheidet W. Bleihydroxyd ab. Ll. in verd. Säuren. ATHANASESCO (I, 178, 177). — NaOH (1:10 bis 20 T. W.) in etwas mehr als der zur

Umsetzung nötigen Menge führt beim Schütteln in gelbes kristallinisches PbO über unter Zwischen-B. von $6\text{PbO}, \text{N}_2\text{O}_5, \text{H}_2\text{O}$ [S. 269]. GEUTHER (65). CO_2 fällt die Hälfte des Bleis. CHEVREUL.

| | PETERS. | | | | | | | |
|---|-------------|------------------|--------|--------|--------|-------|-------|--------|
| | nach (1, a) | (1, b) u. (1, c) | (1, d) | Mittel | (1, e) | (6) | | |
| PbO | 77.95 | | 77.70 | 77.98 | 77.91 | 77.86 | 78.02 | 78.11 |
| N_2O_5 | 18.90 | 18.98 | | | | | | 18.61 |
| $\text{H}_2\text{O}(\text{OH-})$ | 3.15 | | 3.29 | 3.32 | | 3.31 | | 3.47 |
| $2\text{PbO}, \text{N}_2\text{O}_5, \text{H}_2\text{O}$ | 100.00 | | | | | | | 100.19 |
| N | 4.91 | | | | | | | 4.87 |
| | | | | | | | | 4.84 |

| | ATHANASESCO. | | | | | | | |
|---|--------------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|--------|
| | nach (2) | (3, a) | (3, b) | (3, c) | (4) | | | |
| PbO | 77.83 | 78.00 | 78.05 | 77.45 | 77.48 | 77.93 | 78.05 | 78.21 |
| N_2O_5 | 18.84 | 19.12 | 19.40 | 18.74 | 19.09 | 17.82 | | 19.47 |
| H_2O | 3.33 | 3.10 | 3.18 | | | | | 3.22 |
| $2\text{PbO}, \text{N}_2\text{O}_5, \text{H}_2\text{O}$ | 100.00 | 100.22 | 100.63 | | | | | 100.90 |
| | | | | | | | | 99.79 |

| | VON LORENZ. | | | WAKEMAN u. WELLS. | | | | | KLINGER |
|---|-------------|--------|--------|-------------------|-------|-------|-------|--------|---------|
| | I. | II. | III. | IV. | V. | | | | |
| PbO | 77.97 | 77.85 | 78.15 | 77.39 | 77.41 | 77.04 | 76.69 | 78.37 | 77.90 |
| N_2O_5 | 18.88 | 19.32 | 18.49 | 19.14 | 18.82 | 18.54 | 20.01 | 18.54 | |
| H_2O | 3.15 | 3.27 | 3.15 | 3.51 | 3.68 | 3.56 | 3.20 | 3.27 | 3.28 |
| $2\text{PbO}, \text{N}_2\text{O}_5, \text{H}_2\text{O}$ | 100.00 | 100.44 | 100.24 | 100.04 | 99.91 | 99.14 | 99.90 | 100.18 | |
| N | 4.89 | 5.01 | 4.96 | | | | | | |

Die Zahlen sind Mittel aus je 2 Darstt.; N_2O_5 im ersten Falle aus den 5.01% N, im zweiten aus dem Unterschied der 4.96% N und des dem N_2O_5 entsprechenden ber. Die letzte Summe einschließlich 0.45 N_2O_5 . VON LORENZ. — [Nach nicht angegebener Darst.] I. u. II. Schuppen, III. bis V. meist prismatische Kristalle. Ueber H_2SO_4 getrocknet. WAKEMAN u. WELLS. — Die PbO -Best. bestätigt die Formel. STRÖMHOLM (445).

| | Berechnet von LÖWE. | BERZELIUS. | CHEVREUL. | PELOUZE. | LÖWE. (9) |
|---|---------------------|------------|-----------|----------|-----------|
| 2PbO | 446.8 | 78.03 | 80.14 | 78.0 | 77.94 |
| N_2O_5 | 108 | 18.83 | 19.5 | 19.0 | 18.84 |
| H_2O | 18 | 3.14 | | 3.1 | 3.19 |
| $2\text{PbO}, \text{N}_2\text{O}_5, \text{H}_2\text{O}$ | 572.8 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.1 |
| | | | | | 99.97 |

Gef. nach (12) 70.51% Pb (ber. 72.35), BORSBACH; nach (2) 78.31 PbO (ber. 77.97), nach (13) 18.36 N_2O_5 , MORAWSKI; nach (8, a) 78% PbO , nach (8, b) 77.8 (ber. 78.1). MAILHE; nach (14, a) 72.39% Pb , (14, b) 72.30 (ber. 72.38). LACHOWICZ.

β) Mit $1\frac{1}{2}$ Mol. H_2O . Bzw. $\text{Pb}(\text{OH})\text{NO}_3, \frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$. — 1. Setzt sich langsam auf Bleistäben [auch [S. 255] auf Co , SENDERENS (*Bull. soc. chim.* [3] 15, (1896) 214)], die in neutrale $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. tauchen, bei gewöhnlicher Temp. ab und entsteht auch durch Umwandlung der sich auf ihnen bildenden Pb -Blätter. — 2. Wurde von P. SABATIER (nicht veröffentlichte Mitteilung) durch langsame Fällung von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. [mit NH_3 ?] in der Kälte erhalten, während in der Hitze α) entsteht. — Bei mittlerer Konz. der $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. entstehen [s. a. S. 254] nach (1) auf dem Pb weiße seidige Büschel von 1 bis 2 cm langen Nadeln neben mehr oder weniger kristallinischem Pulver. Letzteres läßt sich aus mäßig w. W. ebenfalls in nadelförmigen Kristallen erhalten, die zu parallelen Bündeln oder radial-faserigen MM. vereinigt sind; nach CARALP monoklin. Vom Gesamt- H_2O geht $\frac{1}{3}$ bei 100° , $\frac{2}{3}$ erst bei 190° fort. Gegen 200° scheint Zers. zu beginnen. Luftbeständig. L. in 15 T. sd. W.; scheidet sich zum größten Teil beim Erkalten wieder aus. J. B. SENDERENS (*Bull. soc. chim.* [3] 11, (1894) 426, 1165).

| | SENDERENS. | | |
|--|------------|--------|--------|
| PbO | 76.76 | 76.65 | 76.60 |
| N ₂ O ₅ | 18.59 | 18.67 | 18.63 |
| H ₂ O bei 190° | 3.10 | 3.12 | 3.18 |
| H ₂ O bei 100° | 1.55 | 1.56 | 1.59 |
| 2PbO, N ₂ O ₅ , H ₂ O, 1/2 H ₂ O | 100.00 | 100.00 | 100.00 |

E. Pb₂N(NO), nNH₃ (?). — S. im Nachtrag; vgl. Pb, K u. N.

Blei und Schwefel.

I. Blei und Schwefel allein. A. *Das System.* — Das Schmelzdiagramm von Pb und 0.6 bis 13.5%, S zeigt neben einer bei etwa 327° liegenden Horizontalen nur ein einziges Kurvenstück. Auf diesem scheidet sich PbS ab, dessen Kristallisation bei 1103° beginnt. Da die Schmelzkurve keinen Höchstpunkt und die Horizontale keine Unterbrechung zeigt, können [vgl. B.] aus PbS und Pb keine niederen Sulfide entstehen. Die Schlibbilder bestätigen die Ergebnisse. K. FRIEDRICH u. A. LEROUX (*Metall.* 2, (1906) 536).

B. *Niedere Bleisulfide.* [?] — Entstehen bei sehr hoher Temp. (im elektrischen Ofen) aus PbS nicht. Dieses wird vielmehr zuletzt [s. a. unter C, d.] zu Metall. A. MOURLOT (*Compt. rend.* 123, (1896) 54; *Thèse, Paris* 1899). [S. a. unter A.] Ueber vermeintliche B. aus PbS s. S. 285 unter C, d, z).

a) Pb₄S [?]. — Glüht man ein Gemenge von 100 T. Bleiglanz und 84 T. Pb im gut verschlossenen Kohlentiegel 15 Min. stark, so erhält man 144 T. einer matten, bleifarbenen, fein körnigen, halb geschmeidigen, weichen M. — Anf der Schnittfläche dunkelbleigrau. — Gibt bei der Oxydation mit rauchender HNO₃ 36% PbSO₄, enthält also 3.96% S (ber. 3.72). BREDBERG (*Pogg.* 17, (1829) 274).

b) Pb₂S [?]. *Halb-Schwefelblei, Bleisubsulfid.* — Die Existenz ist zu bezweifeln. MOURLOT. [S. a. oben.] In stahlblauen Kristallen ans Bleiofengestübe, einer isomorphen Mischung mit Cu₂S und Fe₂S, ist, trotz der Analysenzahlen PbS, nicht Pb₂S anzunehmen. A. BRAND (*Z. Kryst.* 17, (1889) 264). — 1. Schm. man, sonst wie bei a), im irdenen Tiegel unter Boraxglas, so erhält man 150 T. eines etwas spröderen Gemisches, das dunkelbleigrau und von kleinblättrigem Bruch ist. BREDBERG. — 2. Beim Rotglühen von PbSO₄ im Kohlentiegel verflüchtigt sich SO₂, und es hinterbleibt Pb₂S, das bei heftigerem Glühen teils verdampft und sich teils zu Pb zers. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 22, (1823) 240). — 3. Aus PbSO₄ [s. dieses] durch NH₃ in der Glühhitze. RODWELL. — Gef. 7.21% S (ber. 7.17). BREDBERG.

C. PbS. *Blei(2)sulfid, Bleisulfid schlechthin, Bleimonosulfid, Plumbosulfid, Einfach-Schwefelblei.* C¹. *Kristalloid.* a) *Vorkommen.* — Als Bleiglanz oder Galenit [s. S. 10]. — Beim Vesuvausbruch im April 1906 in Würfeln von Härte 2.5 beobachtet, die höchst wahrscheinlich durch Einw. von H₂S (ans H₂O-Dampf und S) auf Dämpfe von PbCl₂ entstanden. F. ZAMBONINI (*Atti dei Linc.* [5] 15, II, 235; *Compt. rend.* 143, 921; *C.-B.* 1906, II, 135³). Er ist aus Erzgängen und Bleiglanznestern (in metamorphen Kalken) aus der Nähe überführt, in denen er zunächst in PbCl₂ überging. A. LACROIX (*Compt. rend.* 143, (1906) 727; *C.-B.* 1907, I, 61). — Die sog. *Röhrenerze* von Raibl sind Bleiglanzstengel, die sich wohl als Stalaktiten gebildet haben. F. POŠPŮRNÝ (*Verh. geol. Reichsanst.* 1873, 84; *Jahrb. geol. Reichsanst.* 23, 372; *J. B.* 1873, 1146). — *Tigererz* ist etwas silberhaltiger Bleiglanz, in Körnern in Kalkstein eingesprengt; schwarzer Berg bei Türritz, Niederösterreich. A. SIGMUND (*Miner. Mitt.* 23, (1904) 87). — Als *Neubildung* auf dem Pb eines Wracks (neben PbSO₄, PbCl₂, Leadhillit). A. RUSSELL (*Miner. Mag.* 19, (1920) 64). — Als *Hüttenprod.*, HAUSMANN (*Abh. Götting. Ges.* 4; *J. B.* 1850, 26), nur in Würfeln. COTTA (*Jahrb. Miner.* 1850, 432; *J. B.* 1850, 778; *Gangstudien, II, Freiberg* 1851; *J. B.* 1851, 827). Starke Ansätze in den Bleiöfen und in den Rissen des Mauerwerks sind teils geschm., teils sublimierter Bleiglanz. F. O. DOELTZ u. C. A. GRAUMANN (*Metall.* 3, (1906) 442). In isomorpher Mischung mit Cu₂S, PbSb, NiSb und Cu₃Sb in Oktaedern, die zu stengligen bis federförmigen Aufhängungen verknüpft sind, als eisengraue, häufig gelblich angelaufene Stufen in einem Mechnischer Bleiöfen. BRAND. In einem Hochofen fand sich unterhalb einer schweren

Ofensau ein Stück Bleiglanz mit reichlichen Mengen Pb und mit Sn (im Durchschnitt 87,1% Pb, 2,8 Sn, 9 S). W. HEIKE (*Metall.* 9, (1912) 313).

b) *Bildung und Darstellung.* α) *Von amorphem PbS.* — 1. Eintragen von S in schm. Pb unter Erglühen. [S. a. unter β.)] Erhitzt man ein Gemenge gleicher At. von fein verteiltem Pb und S an einem Ende einer Glasröhre so weit, daß Vereinigung erfolgt, so brennt es nur fort, wenn die Röhre zuvor in sd. W. erhitzt wurde. Pb-Streifen (auch ziemlich dicke) verbrennen im S-Dampf unter lebhaftem Erglühen und Herabfallen halb geschm. Kugeln von PbS. WINKELBLECH (*Ann.* 20, (1836) 37). Bildungswärme PbS 20,4, J. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 19, (1879) 1); 20,9 WE. (ber. ans der Bildungswärme des PbCl₂). P. GÜNTHER (*Z. Elektrochem.* 23, (1917) 199). Die freie Energie des Rk. ist 1610,66 cal./g-Aeq. L. ROLLA (*Gazz. chim. ital.* 43, (1913) II, 545). Die Vereinigung von Pb mit S erfolgt schon bei gewöhnlicher Temp. unter 6500 Atm. Druck (noch viel leichter als Bi und S) zn einer graphitartigen metallischen M. mit u. Mk. blättrigem Bruch. W. SPRING (*Bull. Acad. Belg.* [3] 5, (1883) 492; *Bull. soc. chim.* [2] 39, 644 [I]; *Ber.* 16, 1001). Es bildet sich umso mehr PbS, je häufiger die Pressungen (7000 Atm.) wiederholt werden. Das Pb in geraspeltm Zustande, der S fein gepulvert aus Kristallen verwendet. Nach der 1. Pressung wird von neuem gepulvert nsf. Ans 100 T. Mischung wurden an PbS erhalten nach 1 Pressung 1,32, 2 Pressungen 19,34, 4: 28,08, 6: 45,54. W. SPRING (*Bull. soc. chim.* [2] 41, (1884) 492; *Ber.* 17, 1218). Es bildet sich kein kristallinisches PbS. E. JANNETAZ (*Bull. soc. chim.* [2] 40, (1883) 50). S. dagegen SPRING (I, 523). Die metallisch aussehenden Flächen sind kein Beweis für Kristallisation. C. FRIEDEL (*Bull. soc. chim.* [2] 40, (1883) 527). Schon beim Reiben einer blanken Bleifläche mit S-Blumen wird sie unter B. von PbS sofort schwarz. L. FRANCK (*Bull. soc. chim.* [3] 17, (1897) 506). — 2. Nach dem allgemeinen Verf. von LORENZ aus einer Bleianode bei Elektrolyse von KNO₃-Lsg. mit einer Kathode aus stangenförmigem CuS. Dieses wird wegen der Zerstäubung mit einem Seidenlappen umwickelt. R. LORENZ (*Z. anorg. Chem.* 12, (1896) 442). Bildet sich mit NaSH als Elektrolyt (bei 0,1 bis 0,75 Amp./qdm), auch durch Wechselstrom, nicht. P. P. LEBEDEV (*Z. Elektrochem.* 18, (1912) 896). — 3. Durch Elektrolyse von Na₂S₂O₃ (20 g in 1 l W.) mit Pb-Anode teils an dieser, teils in der Fl. [vgl. S. 230.] F. PETERS (*C.-B. Accumul.* 4, (1903) 285). — 4. Aus Pb und SO₂ schon bei etwa 300°. Zwischen 327° und 400° mengt sich PbSO₄ und PbO (beim Einleiten von SO₂ in geschm. Pb) bei. H. C. JENKINS u. E. A. SMITH (*J. Chem. Soc.* 71, (1897) 674). — 5. Erhitzen von PbO mit überschüssigem S, H₂S oder Sulfiden. [Weiteres S. 195.] Bildungswärme PbO gefällt, H₂S (in 16 l) 13,3 WE. BERTHELOT (*Compt. rend.* 78, (1874) 1175). [S. a. unter β.)] Aus einem zusammengeriebenen Gemenge von PbO mit CaS langsam bei gewöhnlicher Temp. (allmähliche Hellgräufärbung), schneller beim Erhitzen. Die bei Fortnahme der Flamme noch glühende M. wird beim Erkalten grau bis grauschwarz infolge der B. von PbS. P. RICHTER (*Chem. Ztg.* 32, 632; *C.-B.* 1908, II, 835). — 6. Aus PbO, Pb(OH)₂, Pb₂O₄, PbO₂, leichter noch aus PbCO₃, auch aus Pb(C₂H₃O₂)₂ und S beim Kochen mit W. neben PbSO₄. J. B. SENDERENS (*Bull. soc. chim.* [3] 6, (1891) 802, 804). Aus PbO₂, S, H₂S oder Ammoniumsulfiden. [Näheres s. S. 221, unter γ.)] — 7. Aus PbO und SO₂ neben PbSO₄. [Weiteres S. 195 unter ε.)] — 8. Aus PbSO₄ beim Eintragen in geschm. Blei, D. LL. HAMMICK (*J. Chem. Soc.* 111, (1917) 384); durch Reduktion mit C. Dabei wirkt CO. O. BOUDOUARD (*Bull. soc. chim.* [3] 25, (1901) 284). — 9. Aus festen oder gel. Bleisalzen durch H₂S oder Sulfide [s. a. S. 145, 164 ff. n. unter β.)]. Bildungswärme Pb(C₂H₃O₂)₂ fest + NH₃, H₂S 19,2 WE., BERTHELOT; Pb₂N₂O₆, aq. + H₂S, aq. 11,43. THOMSEN. Auch durch Alkalithiosulfate. [Vgl. S. 167.] Das ans Bleiacetat durch H₂S gefällte reißt einen Teil dieses Salzes mit nieder. Völlig rein durch Behandeln des gut ausgewaschenen und in W. verteilten Nd. mit H₂S, nochmaliges Auswaschen, Trocknen unter 100° und gelindes Erhitzen, zunächst in trockenem H₂S, dann in trockenem Wasserstoff. RODWELL (*J. Chem. Soc.* [2] 1, 42; *J. B.* 1863, 243).

Aus stark mit Essigsäure angesäuerten Lsgg. immer amorph. MUCK. Der aus $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ durch H_2S fallende Nd. enthält viel zu wenig Pb (meist unter 80% statt ber. 86.57). Er schließt auch bei sorgfältigem Trocknen W. ein, das schwierig und mit der Gefahr teilweiser Oxydation (schon bei 100°) zu entfernen ist. F. M. JAEGER u. H. S. VAN KLOOSTER (*Z. anorg. Chem.* 78, (1912) 259). Kleine Mengen Pb werden von CuS oder HgS mit niedergerissen. G. MEILLÈRE (*J. Pharm. Chim.* [7] 10, (1914) 225). Fällt sofort quantitativ, wenn man w. Lsgg. von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und NH_4Cl mischt und zu der h. PbCl_2 -Lsg. h. konz. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. fügt. Die Fällung ist unvollständig und dauert lange, wenn KCl statt NH_4Cl verwendet wird. Der Nd. durch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ist dann weiß, wird bei fortgesetztem Erwärmen gelb, später grau und erst nach 12stündigem Stehen vollständig schwarz. FR. FAKTOR (*Z. anal. Chem.* 39, (1900) 352). [S. a. unter PbS_2O_3 .] Die Lsg. von 23 g Bleiacetat und 30 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in 1 l W. färbt beim Kochen Messing blau (*Metall-Technik* 45, 105; *Chem. Ztg.* 43, (1919) II, 276). — 10. Aus Bleisalzen durch organische S-Verbb. EMERSON-REYNOLDS (*J. Chem. Soc.* 45, (1884) 167). — 11. Als Spiegel auf Glas aus Bleisalzlsg. und dem H_2S , der durch Zers. von Thioharnstoff durch wss. oder alkoh. Alkalihydroxyde bei gewöhnlicher Temp. entsteht. Man badet eine 9×12 cm große Glasplatte in wss. Thioharnstofflsg. (1:50 bis 75 g), zu der unter ständigem Mischen 50 bis 75 cm verd. $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. und 25 cm verd. NaOH oder NH_3 gefügt werden, wäscht den in etwa 30 Min. erst auf der untern, dann der obern Glasseite gebildeten Spiegel mit W., trocknet und reibt den obern Beschlag fort. O. HAUSER u. E. BIESALSKI (*Chem. Ztg.* 34, (1910) 1079).

β) Von kristallinischem PbS. — S. a. unter PbSO_4 . — 1. Aus Pb und S bei gewöhnlicher Temp. durch hohen Druck vielleicht. [Vgl. s. 276.] — 2. Schmelzen von 50 g Pb mit 1 g S unter Borax und anodisches Lösen des Pb in saurem $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$. FR. RÖSLER (*Z. anorg. Chem.* 9, (1895) 42). — 3. Heftiges Erhitzen von 300 T. Pb mit 60 T. Schwefelkies und 5 bis 6 T. Stärkemehl unter Borax. DE MARIGNY (*Compt. rend.* 58, 967; *J. B.* 1864, 825). — 4. Aus Pb und HgS. Wird in einer Glasröhre Zinnober mit MgCl_2 -Lsg. übergossen, eine Bleiplatte bis auf den Boden eingetaucht und die Röhre gut verschlossen 6 Wochen lang eingestellt, so bilden sich große metallglänzende regelmäßige Tetraeder von PbS. Die Fl. riecht nach H_2S und Schwefelchlorid [?] und entwickelte mit Säuren SC_2 . Der untere Teil des Pb ist durch Aufnahme von Hg spröde geworden. RECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* 53, (1833) 106). — 5. Ein inniges Gemenge von PbO, NH_4Cl und S wird in einem Kolben langsam bis zum Sublimieren des NH_4Cl erhitzt, die M. langsam erkalten gelassen und mit W. gelangt. Würfel ohne und mit Oktaeder von Ausbildung, Farbe und Löslichkeit des Bleiglanzes. E. WEINSCHENK (*Z. Kryst.* 17, (1890) 489). — 6. Zusammenschm. von Bleiglätte mit teilweise gerötetem Schwefelkies. DE MARIGNY. — 7. Erhitzen von PbO mit CS_2 -Dampf. SCHLAGDENHAUFFEN (*J. Pharm. Chim.* [3] 34, 175; *J. B.* 1858, 87). — 8. Bei längerer Berührung von Stangenschwefel mit einer Lsg. von PbO in KOH bilden sich neben amorphem PbS mit bloßem Auge erkennbare Würfel. FLACH bei MUCK. — 9. Mit genügend HNO_3 versetzte Pb-Lsgg. geben durch H_2S sogleich ein schweres, aus mkr. Würfeln bestehendes PbS. Die Lsg. von 3 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in 250 ccm 10%ig. HNO_3 liefert bei 15° Würfeln von 0.019 mm, bei 40° bis 90° von 0.025 bis 0.028 mm Seitenlänge. MUCK (*Z. Chem.* [2] 4, 241; *J. B.* 1868, 247). — 10. Zers. von $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ in saurer Lsg. Man mengt $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ mit doppelt so viel $(\text{NH}_4)\text{SCN}$ wie zur Umwandlung in $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ nötig ist, setzt Essigsäure hinzu, sodaß das bei Zers. des aus $(\text{NH}_4)\text{SCN}$ umgelagerten $\text{C}(\text{NH}_2)_2\text{S}$ neben H_2S und CO_2 entstehende NH_3 gebunden werden kann, verd. mit W., bis ein Einschmelzrohr zu $\frac{2}{3}$ gefüllt ist, und erhitzt 4 bis 6 Stdn. auf 230° bis 250°. Leicht sehr heftige Explosionen, daher kleine Röhren. WEINSCHENK (496). — 11. Aus amorphem PbS im el. Ofen durch 35 Volt und 50 Amp. in 20 bis 40 Min. über einer Schicht Metall.

A. MOURLOT (*Compt. rend.* 123, 54; *J. B.* 1896, 365). — 12. Glüht man amorphes bei 100° getrocknetes PbS in H, CO oder CO₂, so vermindert es sein Vol. um $\frac{1}{3}$, wird kristallinisch und sublimiert [vgl. S. 279] in dieser Form teilweise. RODWELL. [S. a. S. 283, 285.] — 13. Erhitzen von amorphem PbS und mit H₂S unter hohem Druck gesättigtem W. in zugeschm. Röhren. SÉNARMONT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 32, 129; *J. B.* 1851, 317). — 14. Zusammenschmelzen eines innigen Gemenges von 1 T. trockenem gefälltem PbS, 6 T. trockenem K₂CO₃ und 6 T. S bei heller Rotglut und Ausziehen mit Wasser. R. SCHNEIDER (*Pogg.* 153, (1874) 588). — 15. Man mischt gepulvertes PbS mit Kreide und erhitzt im Tiegel zum Rotglühen, STOLBA (*J. prakt. Chem.* 89, 122; *J. B.* 1863, 242), 3 Std. lang im Muenckeschen Ofen. P. TSCHIRWINSKI (*Bull. Univ. Kiew.* 1903/6, 1; *Z. Kryst.* 46, 293; *C.-B.* 1909, I, 1667). Nach dem Erkalten sind die Tiegelwände mit deutlichen Kristallen bedeckt. STOLBA. — 16. Aus PbSO₄. Hängt man einen Beutel mit PbSO₄ in mit CO₂ gesättigtes W., in dem organische Stoffe faulen, so bildet sich eine Kruste von PbS. GAGES (*Danas Syst.*, 5. Aufl., 42). — 17. Aus PbCl₂ durch H₂S bei hoher Temp. DUROCHER (*Compt. rend.* 32, (1851) 823). [Vgl. S. 275 unter a.] — 18. Aus PbS, das in PbCl₂-Schmelzen eingetragen ist, sublimieren feine Kristalle. W. TRUTHE (*Z. anorg. Chem.* 76, (1912) 161). — 19. Sehr hohes Erhitzen von Bleisilikaten im S-Dampf. SIDOT (*Compt. rend.* 62, 999; *J. B.* 1866, 4). — 20. Aus Glasflüssen, die PbS oder andere Sulfide enthalten. [S. S. 286 sowie unter Pb und Si.] E. GRIESHAMMER (*Sprechsaal* 43, (1910) 153, 165).

c) *Physikalische Eigenschaften.* α) *Struktur.* — Nach (1) unter b, α) metallisch mit kristallinisch-körnigem, WINKELBLECH, dünnblättrigem Bruch. SPRING. Nach (10) unter b, β) rötlich bleigraue stark metallglänzende kleine Hexaeder, seltener mit Oktaeder und, wenn verzerrt, auch Triakisoktaeder; nicht selten Skelettformen am Würfel; daneben vorherrschend ein schwarzes äußerst feines Pulver aus mkr. sechs- und achtstrahligen Sternchen (Durchkreuzungszwillingen zweier Oktaeder nach einer Fläche des Oktaeders). WEINSCHENK (497). Nach (12) unter b, β) glänzende mkr. Würfel, Oktaeder und Tafeln, an letztern das eine Ende stets flach, das andere abgerundet, RODWELL; nach (14) bläulich-graues Pulver aus mkr. aneinandergelagerten regulären Oktaedern, SCHNEIDER; nach (3), (15) und (19) große Kristalle. — Bleiglanz krist. kubisch, hexakis-oktaedrisch; Hexaeder, häufig in Kombination mit Oktaeder, seltener Rhombendodekaeder und Triakisoktaeder. Spaltet vollkommen nach dem Hexaeder. Vgl. C. HINTZE (*Handb. Miner.*, Leipz. 1904, I, 460) und P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipz. 1906, I, 152). Das Rhombendodekaeder tritt häufig herrschend auf. An einem 2 mm großen Kristall von Weiden im Fischbachtal (Rheinland) wurden außer d{101}, h{100}, o{111} und μ{411} als neu beobachtet π{772}, g{811}, a{10·3·2} und e{20·3·2}. Gemessen (101):(727) = 11° 11'; (001):(118) = 10° 03'; (001):(114) = 18° 33'. V. DÜRRFELD (*Z. Kryst.* 47, (1910) 375). An Kristallen von Markirch Zwillinge nach o{111}, öfter tafelig nach dieser Fläche. V. DÜRRFELD (*Mitt. geol. Landesanst. Els.-Lothr.* 7, (1910) H. 3, 294; *N. Jahrb. Miner.* 1911, II, 35). Vgl. L. DÜRR (*N. Jahrb. Miner.* 1909, I, 27). S. a. die neue Fläche bei A. F. ROGERS (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 12, (1901) 42) und die Formen am Bleiglanz von Ratibóhr bei Tabor (Böhmen), A. BERNARD (*Programm des Gymnasiums in Tabor 1908*; *N. Jahrb. Miner.* 1909, II, 366); von Brosso und (bis 5 cm große Kristalle) von Traversella, L. COLOMBA (*Atti dei Linc.* [5] 15, (1906) II, 636; *N. Jahrb. Miner.* 1908, I, 49); vom Mte. Bianco im Aortathal, L. COLOMBA (*Atti di Torino* 45, (1910); *N. Jahrb. Miner.* 1911, II, 195); aus den Vereinigten Staaten von Amerika. A. F. ROGERS (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 12, (1901) 42). V. bei Bennisch (Schlesien) zuweilen mit mikroklin-ähnlicher Gitterstreifung. F. KRETSCHMER (*Z. prakt. Geol.* 25, (1917) 117). Schlagfiguren und Streifungen: E. WEISS (*Z. d. Geol. Ges.* 29, 208; *N. Jahrb. Miner.* 1877, 831); E. BAUER (*N. Jahrb. Miner.* 1882, I, 138); W. CROSS (*Proc. Colorado Sc. Soc.* 1887, 171; *N. Jahrb. Miner.* 1889, II, 181). Die Zwillingsebene kann nicht als Gleitfläche nachgewiesen werden. R. BRAUNS (*Ann. Phys. Beibl.* 13, 634; *N. Jahrb. Miner.* 1889, I, 113; *J. B.* 1889, 448). In Verwachsung mit einem Pyritwürfel aus Alaska. J. E. POGUE (*Z. Kryst.* 49, 225; *C.-B.* 1911, II, 298). Mkr. Schlibfbilder: B. GRANTOG (*Met. Erz*

13, (1916) 169). Bleiglanzgruppe: J. W. RETGERS (*Z. physik. Chem.* 14, 1; *J. B.* 1894, 77). Das amorphe trockne wird bei 5000 Atm. Druck in der Leere kristallinisch (metallglänzende ebene Flächen in einer dichten schwarzen M.), W. SPRING (*Ann. Chim. Phys.* [5] 22, (1881) 170; *Bull. soc. chim.* [2] 40, (1883) 525); nicht [bei Ggw. von Luft und (?) W.] bei 6000 bis 8000 Atm. E. JANNETTAZ, NEEL u. CLERMONT (*Bull. soc. chim.* [2] 40, (1883) 53).

β) *Andere mechanische Eigenschaften.* — Härte 2.5. Leicht zu pulvern. D. des durch H_2S gefällten und geschm. 7.505. D. des Bleiglanzes 7.25 bis 7.7, KARSTEN; 7.766 (die geringern D. kommen Bleiglanz zu, der durch sd. W. teilweise oxydiert ist), J. B. HANNAY (*Chem. N.* 67, (1893) 291); $D^{14.3}$ 7.226 bis 7.502, P. PILIPENKO (*Bull. Acad. Péterb.* 1909, 1113; *N. Jahrb. Miner.* 1912, I, 390); des künstlichen nach (11) unter β , 7.48. MOURLOT. — Aus der Aufschwemmung in W. läßt sich Bleiglanz durch Schütteln mit CCl_4 , Bzl. oder Ae. vollständig in die Grenzschicht der beiden Fl. überführen, während beim Schütteln mit Paraffinöl oder Amylalkohol ein Teil auch in diese Mittel geht. W. REINDERS (*Chem. Weekbl.* 10, 700; *C.-B.* 1913, II, 1097).

γ) *Thermisches.* — Amorphes leitet die Wärme schlecht, geschm. Bleiglanz sehr gut. F. STREINTZ (*Boltzmann Festschr.* 1904, 196; *C.-B.* 1904, I, 1434). Spez. Wärme von Bleiglanz: 0.05086 (13° bis 99°), REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 1, 129; *Pogg.* 53, (1841) 60, 243); 0.0490 (16° bis 51°), KOPP (*Ann. Suppl.* 3, (1864/65) 289); bei 50° 0.04658, 100° 0.04720, 150° 0.04784, 200° 0.04823, 250° 0.04912. (Zunahme 6.8%, Dulong'sche Konstante 5.85 bei 250°), G. LINDNER (*Dissert. Erlangen* 1903; *Sitzungsber. Erlangen* 34, 217; *Z. Kryst.* 39, (1904) 602); nach JOLY und LINDNER sehr wechselnd (0.047 bis 0.054), sodaß das Joule-Neumann-Kopp'sche Gesetz nicht gilt, E. VAN AUBEL (*Physikal. Z.* 5, 636; *C.-B.* 1904, II, 1366); 0.0500 (0° bis 100°) bis 0.0540 (bis 600°) für einen Bleiglanz mit 85.22% Pb und 13.33 S, ber. aus den Wärmeinhalten 5.003 bzw. bis 32.40 cal/g. K. BORNEMANN u. O. HENGSTENBERG (*Met. Erz* 17, (1920) 341). Die spez. Wärme wird in guter Uebereinstimmung mit der ber. gefunden; ist bei 0° bis 100° für krist. und geschm. PbS nahezu gleich, L. ROLLA (*Gazz. chim. ital.* 43, (1913), II, 545); für geschm. PbS 0.0529 (15° bis 100°), für einen großen Kristall 0.0557 (15° bis 100°), für Kristallpulver 0.061 bis 0.0699 (4 Bestt. bei 15° bis 182°), für gepreßtes 0.0600 bis 0.065 (4 Bestt. bei 15° bis 220°), für amorphes gefälltes 0.117 (15° bis 100°). Mit der Zunahme der spez. Wärme nimmt die el. Leitfähigkeit [vgl. S. 281] ab. Zwischen 100° und 110° treten Unstetigkeiten auf, die auf eine Umwandlung deuten. STREINTZ. Molekularwärme von Bleiglanz (C_p) bei tiefen Temp. nach E. D. EASTMAN u. W. H. RODEBUSH (*J. Am. Chem. Soc.* 40, (1918) 489):

| | | | | | | | | | |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| T | 63.8 | 66.6 | 70.0 | 73.1 | 75.9 | 78.8 | 81.7 | 84.6 | 87.4 |
| C_p | 7.71 | 7.96 | 8.09 | 8.34 | 8.40 | 8.63 | 8.80 | 8.88 | 9.07 |
| T | 90.1 | 96.9 | 100.0 | 105.3 | 109.2 | 111.8 | 114.3 | 121.9 | 124.2 |
| C_p | 9.12 | 9.45 | 9.59 | 9.68 | 9.70 | 9.84 | 9.88 | 9.98 | 10.10 |
| T | 131.3 | 133.6 | 142.3 | 149.1 | 155.0 | 161.7 | 168.4 | 175.3 | 180.0 |
| C_p | 10.33 | 10.34 | 10.64 | 10.61 | 10.90 | 10.84 | 10.95 | 11.24 | 11.13 |
| T | 182.3 | 196.6 | 196.7 | 197.6 | 198.7 | 235.0 | 237.0 | 280.7 | 282.7 |
| C_p | 11.17 | 11.40 | 11.50 | 11.45 | 11.48 | 11.80 | 11.86 | 12.01 | 12.16 |

— Beim Erhitzen verknistert Bleiglanz [ältere Angabe]; bei verhältnismäßig niedriger Temp.; schon bei 90° wird durch Gasentw. Lackmus gerötet. K. FRIEDRICH (*Metall.* 6, (1909) 169). Bleiglanz schm. bei starker Rotglut, RODWELL; bei 850° (mit dem Seger-Kegel gemessen) unter Zers., A. BRUN (*Arch. phys. nat.* [4] 13, (1902) 352; *Z. Kryst.* 39, (1904) 203); zwischen 930° und 940° , A. LODIN (*Compt. rend.* 120, (1895) 1164); bei 727° , R. CUSACK (*Proc. Ir.*

Acad. 18, (1898) 309); Freiburger bei 1112 + 2°, W. BILTZ (*Z. anorg. Chem.* 59, (1908) 273); reiner bei etwa 1120°. Der Schmp. steigt mit dem Gehalt an S und sinkt mit ihm. K. FRIEDRICH (*Metall.* 5, (1908) 52). Schmp. von künstlichem PbS (rein von MERCK) 1106°, W. TRUTHE (*Z. anorg. Chem.* 76, (1912) 163); 1015°. J. GUINCHANT (*Compt. rend.* 134, (1902) 1224). — Verdampft [als solcher, FRIEDRICH u. LEROUX] bei höherer Temp. und sublimiert bei Luftabschluß in Würfeln von oft etwa 2 mm Kantenlänge, RODWELL; verflüchtigt sich weit leichter als PbO, schon bei 860° in hohem Grade (gef. im N-Strom 18% Gew.-Abnahme in 1 Stde.), F. O. DOELTZ u. C. A. GRAUMANN (*Metall.* 3, (1906) 441); in der Leere leicht, wenig über dem Schmp., H. C. JENKINS (*Chem. N.* 70, (1894) 44); schon etwas über 600°, gibt ziemlich schnell Beschläge. F. DAMM u. F. KRAFFT (*Ber.* 40, (1907) 1777). Bleiglanz dest. in der Leere bei 1200° schnell, ROBERTS-AUSTEN (*Chem. N.* 70, (1894) 43); in der Leere bei 900° schnell. Sättigungsdruck bei 850° 2, 917° 4, 995° 17 mm. R. SCHENCK u. A. ALBERS (*Z. anorg. Chem.* 105, (1919) 145). Bleiglanz verflüchtigt sich sehr viel schneller als in der Leere im SO₂-, noch schneller im N-Strom, JENKINS; in SO₂ und in W.-Dampf weit mehr als in N oder in H, HANNAY; in SO₂ nicht schneller als in andern Gasen, ROBERTS-AUSTEN; besonders stark im W.-Dampf- und SO₂-Strom, als PbS.H₂O und PbS.SO₂ [s. S. 288], J. B. HANNAY (*Chem. N.* 69, (1894) 270); im N-Strom, ROSE, ohne Schm. bei 860°, LODIN; bei 850° unverändert im CO₂-Strom, F. O. DOELTZ (*Metall.* 2, (1905) 461); stark beim Durchleiten von Luft. ARMSTRONG (*Chem. N.* 70, (1894) 44). Gew.-Verlust von 9 g Bleiglanz in 20 Sek. bei 1357° in SO₂ 38,2%, in N 37,7; bei 1434° 50,2% in SO₂, 72,3 im N-Strom. ROBERTS-AUSTEN. Synthetischer Bleiglanz (86,52% Pb, 13,38 S) sublimiert von etwa 950° an in federigen Anhäufungen aus regulären Kristallen. BILTZ. — Sdp. des künstlichen 1085°. GUINCHANT.

δ) *Optisches und Magnetisches.* — Nach (1) unter b, α) bleigraue M., gepulvert rötlich-bleigrau; nach (9) braunschwarzes Pulver, getrocknet und in dünner Schicht ausgebreitet, bläulichgrau, A. LALLEMAND (*Ann. Chim. Phys.* [5] 8, 13; *J. B.* 1876, 140); so auch das nach (14) unter b, β) erhaltene kristallinische. SCHNEIDER. Die Tiefe der Farbe wird beim Fällen durch Natr und Menge der anderen Bestandteile der Lsg. beeinflusst. TH. EWAN (*J. Soc. Chem. Ind.* 28, 10; *C.-B.* 1909, I, 944). Läßt in ganz dünnen Schichten bräunlich-gelbes Licht durch. L. HENRY (*Ber.* 3, (1870) 353). — Reflexionsvermögen: J. KOENIGSBERGER (*Ann. Phys.* [4] 43, (1914) 1205). Das Funkenspektrum hat im grünen Teil Linien, deren Wellenlängen mit denen des sekundären Spektrums des S zusammenfallen; am leichtesten nachweisbare: α (5665 bis 5509), β (5473 bis 5420), γ (5243 bis 5320), δ (5213 bis 5201). A. DE GRAMONT (*Compt. rend.* 119, (1894) 68; *Chem. N.* 90, (1904) 140; *Compt. rend.* 145, (1907) 231). [An letzterer Stelle auch ultravioletes und ultrarotes Spektrum.] — Magnetisches: Die Suszeptibilität von Bleiglanz ist sehr klein, sodaß er für die Aufbereitung als nicht magnetisierbar anzusehen ist. F. STUTZER, W. GROSS u. K. BORNEMANN (*Met. Erz* 15, (1918) 7).

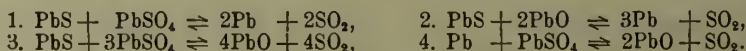
ε) *Elektrisches.* — DE. 17.92. CH. B. THWING (*Z. physik. Chem.* 14, (1894) 286). — Bei Messung der el. Leitfähigkeit des Bleiglanzes ist der Uebergangswiderstand von der Stromzuleitung zu den Kristallflächen zu beachten, der wesentlich kleiner als bei Ag₂S ist, und die dadurch hervorgerufene Erwärmung. F. STREINTZ u. A. WESELY (*Physikal. Z.* 21, (1920) 42). Bleiglanz leitet elektrisch ziemlich gut. G. CESARÒ (*Bull. Acad. Belg.* 1904, 115; *Z. Kryst.* 42, (1907) 200). Die beobachtete [s. S. 116] Abhängigkeit des Widerstandes der Kristalle von der Stromstärke ist nur vorhanden, wenn die Leiter nicht unter genügend hohem Druck gegen die Kristallflächen gepreßt werden. [Vgl. a. FR. STREINTZ

(*Physikal. Z.* 13, (1912) 673.) Verschwindet sie, so ist der Widerstand eines Würfels von 1 cm Länge 0.025 Ohm. F. STREINTZ u. A. WELLIK (*Physikal. Z.* 12, (1911) 845). Herst. guter Kontakte bei Widerstandsmessungen: A. WESELY (*Physikal. Z.* 14, (1913) 76); P. COLLET (*Compt. rend.* 158, (1914) 1994 [I]). Widerstand zwischen -25° und $+920^{\circ}$ $\rho_t = 0.000298 (1 + 0.00501 t)$. J. GUINCHANT (*Compt. rend.* 134, (1902) 1224). Widerstand eines gegossenen Stabes von 5.9 mm Durchmesser bei $+20.7^{\circ}$ 289.88 Mikrohm/cm, geringer bei niedrigerer Temp., in fl. Luft $\frac{1}{4}$. Zwischen -29.6° und $+81.85^{\circ}$ ändert sich der Widerstand proportional der Temp. Ein bei etwa -100° zu erwartender niedrigster Wert konnte nicht gef. werden. E. VAN AUBEL (*Compt. rend.* 135, (1902) 734). Bei 10 000 Atm. aus Bleiglanzpulver gepreßte Stifte haben bei niedriger Temp. eine Phase schlechter, bei höherer (bis zu 300°) eine guter Leitfähigkeit. Die beiden Phasen bestehen nebeneinander, sodaß die Leitfähigkeit jedesmal abhängt von der Anzahl der in der Volumeneinheit umgewandelten Moll. Ueber 300° wieder geringe Leitfähigkeit. FR. STREINTZ (*Physikal. Z.* 4, (1903) 106; *Z. Kryst.* 41, (1906) 310). Gefälltes amorphes ist ein schlechter, geschm. ein guter, groß krist., Kristallpulver und gepreßtes mittlere von der Temp. beeinflusste Leiter. FR. STREINTZ (*Boltzmann-Festschr.* 1904, 196; *C.-B.* 1904, I, 1434). Die nach Abschalten des erregenden Stromes in entgegengesetztem Sinne auftretenden restlichen EMKK. nehmen mit der Zeit exponentiell ab. COLLET (I). Der Widerstand von Bleiglanz wächst in magnetischen Feldern, im schwachen proportional der Feldstärke, im transversalen mehr als im longitudinalen, wie bei den Metallen. C. W. HEAPS (*Phil. Mag.* [6] 24, (1912) 813). Die el. Leitfähigkeit ist Elektronenleitung. Das beweist schon die geringe Dissoziationswärme (etwa 100) des Bleis. J. KÖNIGSBERGER u. K. SCHILLING (*Ann. Phys.* [4] 32, (1910) 179); J. KÖNIGSBERGER (*Z. Elektrochem.* 15, (1909) 103). — Bei Verwendung von Bleiglanz als Detektor [natürlicher und künstlich sensibilisierter dafür, P. COLLET (*Compt. rend.* 163, 90; *C.-B.* 1916, II, 713)] tritt geringe Zers. ein. M. J. HUIZINGA (*Akad. Amst.* 27, (1919) 733). — Potential von Bleiglanz gegen n. KCl 0.38 Volt; bei einer andern Probe gegen n. H_2SO_4 0.32, n. NaOH 0.11, n. KCl 0.28, n. NaS -0.19 Volt. In Na_2CO_3 -Lsg. zerfällt Bleiglanz als Kathode [s. a. S. 139] mechanisch etwas längs der Spaltflächen, wird chemisch wenig angegriffen. Als Anode [s. a. S. 137] bedeckt er sich zuerst mit $PbSO_4$ und unter Umständen auch PbO_2 und nimmt merklich an Gew. zu. R. C. WELLS (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 22, (1912) 314). Der Austausch des S gegen H an der Oberfläche erfolgt (wie bei den Sulfiden im allgemeinen) (bei natürlichem und gefälltem PbS) schnell, wie Messungen am Quadrantelektrometer zeigen. G. TAMMANN (*Z. anorg. Chem.* 113, (1920) 149).

d) *Chemisches Verhalten.* α) *In der Hitze und am Licht.* — Dissoziiert im el. Ofen teilweise. MOURLOT. Wird (in dünner Schicht frisch erzeugt) am Licht durch Oxydation weiß, namentlich bei Ggw. von Oelen. Blaue Strahlen wirken fast ebenso stark, gelbe teilweise, violette bedeutend weniger, rote nicht. D. S. PRICE (*J. Chem. Soc.* [2] 3, (1865) 246). Das Bleichen der dünnen Schicht, die durch Einw. von H_2S auf Bleiweiß entsteht und $Pb(OH)_2, PbS, 4PbCO_3$ ist, am Tageslicht verlangt die Ggw. von Feuchtigkeit. J. F. SACHER (*Chem. Ztg.* 34, (1910) 648).

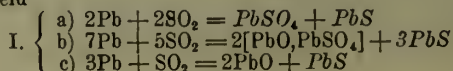
β) *Sauerstoff und Bleioxyd.* — S. a. bei der Gewinnung des Pb [S. 28 ff., 34 ff., sowie Nachträge] und beim System Pb-S-O [S. 289]. Gefälltes feuchtes nimmt beim Trocknen an der Luft O auf (bei 50° bis 0.008%, bei 100 bis 120° bis 0.2%) und bildet $PbSO_3$. Entwickelt beim Erhitzen auf 125° bis 150° an der Luft SO_2 . Einmal verglimmte es in der Wärme. RODWELL. Aus wss. $Pb(NO_3)_2$ durch wss. SrS gefälltes entzündete sich beim Trocknen bei 40° bis 50° , als es annähernd trocken war, und brannte 1 Stde. fort, bis es in $PbSO_4$ verwandelt war. ANTHON (*Reperit.* 59, (1832) 250).

In lufthaltigen Röhren und in saurer Fl. bildet sich bei 150° bis 200° spärlich H₂S. BÖHM. — Verliert bei gelindem Glühen an der Luft den meisten S als SO₂, während Pb (ungefähr die Hälfte der Gesamtmenge) und PbSO₄ zurückbleiben. DESCOTILS (*Ann. Chim. Phys.* 55, (1833) 441). Bleiglanz ist schwierig zu rösten [s. a. weiter unten die Einw. von PbO auf PbS, sowie bei PbSO₄ die Einw. auf PbO], weil er leicht zusammensintert [infolge des sich abscheidenden Pb, K. FRIEDRICH (*Metall.* 6, (1909) 169)] und in dunkler Glühhitze ins Erglühen gerät, wobei ein Gemenge von PbO und PbSO₄ hinterbleibt, aus dem SO₂ selbst beim Schm. nicht ausgetrieben werden kann. F. JANDA (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* 53, (1895) 234). Erwärmt man im Schiffschen auf höchstens 450° (besser nur bis 250°) und leitet Luft darüber, so entsteht überwiegend PbSO₄, dessen B. bei genügend großer Oberfläche und hinreichender Zeit bis zu Ende verläuft. Mit steigender Temp. nimmt die Rk.-Geschwindigkeit zu und steigt die Menge des SO₂ gegenüber SO₃ bis 65:35 % des verbrannten S bei 760°. Darüber beginnt die „Rk.“ [Einw. von PbSO₄ auf PbO]. Die B. von PbSO₄ wird durch schon entstandenes PbSO₄ oder PbO begünstigt. Die „Rk.“ läßt sich bei 800° durch Beimengung fremder Stoffe (CaSO₄, CaO) vermeiden. F. DEMPWOLFF (*Met. Erz* 11, (1914) 622). Beim Schm. von Bleiglanz im Schachtofen erfolgt [entgegen sonstigen Ansichten] die Umsetzung $24\text{PbS} + 22\text{O}_2 = 17\text{Pb} + [2(\text{PbO}, \text{PbS}) + \text{PbSO}_4]$ (Schlacke) + $[2(\text{PbS}, \text{SO}_2) + 17\text{SO}_2]$ (Bleirauch); beim Ueber- und Durchleiten überschüssiger Luft über und durch die Schmelze die Rk. $2\text{PbS} + 3\text{O}_2 = \text{Pb} + \text{PbSO}_4 + \text{SO}_2$. J. B. HANNAY (*Chem. N.* 69, (1894) 195). PbS und PbO schm. unzers. zusammen, DÖBEREINER (*Schw.* 17, (1816) 248); nur, wenn PbO schon ein anderes Metallsulfid, wie ZnS oder FeS, gel. enthält; zers. sich wechselseitig ohne zusammenzuschm. Bei 1 Mol. PbS:2 Mol. PbO erhält man nur SO₂ und Pb. Bei Ueberschuß von PbO bleibt dieses unzers. über dem Pb; bei Ueberschuß von PbS entsteht ein niedrigeres Bleisulfid. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 39, (1828) 262). Beim Erhitzen auf 710° im N-Strom bildet sich aus 1 Mol. PbS und 2 Mol. PbO tatsächlich 1 Mol. SO₂. A. LODIN (*Compt. rend.* 120, (1895) 1164). Es entsteht die Verb. PbO,PbS als Grundbestandteil der Bleischlacke. J. B. HANNAY (*Chem. N.* 70, (1894) 43). PbO wirkt beim Erhitzen nach $5\text{PbO} + \text{PbS} = \text{PbO}, \text{PbSO}_4 + 4\text{Pb}$. In einem innigen Gemenge von 4 Mol. PbO und 1 Mol. PbS geht im luftleeren geschlossenen Rohr die Rk. bei 670° bis 680° in 6 Stdn. nicht zu Ende. Ein Gemenge von 1 Mol. PbO mit 4 Mol. PbS liefert im Druckrohr bei 660° Gas und nach dem Evakuieren bei 750° einen Druck, der schnell (in 42 Min.) auf 35 mm und dann langsam (in 460 Min.) auf 83 mm steigt. Die Umwandlung erfolgt offenbar schon in sd. wss. Lsg. W. REINDERS mit F. GOUDRIAAN (*Z. anorg. Chem.* 93, (1915) 227). Bei der Bleiarbeit s. a. unter PbSO₄] können sich 4 univariante Gleichgewichte einstellen:

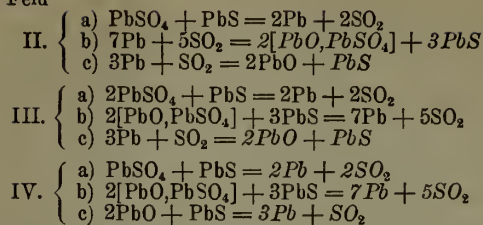


Erhitzen von PbS, PbSO₄ und Pb führt bei 600° bis 800° schnell zu dem Gleichgewicht 1., während Erhitzen von PbS, PbO und Pb andere SO₂-Drucke bei denselben Temp. gibt wie die Umkehrung der Rk. durch Abkühlung, weil wahrscheinlich eine an PbO gesättigte PbSO₄-Lsg. entsteht, die mit festem PbO im Gleichgewicht steht. Dagegen liefert Erhitzen von PbS, PbSO₄, PbO bei SO₂-Drucken bis zu 1 Atm. und Erhitzen von PbO und PbSO₄ keine besonderen neuen Gleichgewichte. Trägt man als Abszissen die Temp., als Ordinate die Reaktionsdrucke des SO₂ auf, so erhält man in der Koordinatenebene 4 verschiedene Felder, in denen sich folgende Rkk. abspielen [die stabilen festen Prodd. sind cursiv gedruckt]:

Feld



Feld



Es reagieren also nicht miteinander in I. PbSO_4 und PbS , in II. (PbO , PbSO_4) und PbS , in III. PbO und PbS . Zu diesen stabilen Prodd. führt auch die Einw. von SO_2 auf PbO ; aus a) und b) in I. folgt durch Eliminieren des Pb die abgeleitete Rk. $4\text{SO}_2 + 4\text{PbO} = 3\text{PbSO}_4 + \text{PbS}$. Aus III. ergibt sich: $\text{PbS} + 3\text{PbSO}_4 = 4\text{PbO} + 4\text{SO}_2$, die Rk., der die Hauptrolle beim Huntington-Heberlein-Verf. [s. 33, 36] zugeschrieben wird. Soll dagegen die Röstreaktionsarbeit nicht PbO , sondern Pb liefern, so muß man die Erhitzung innerhalb des Feldes III. vornehmen; also entweder sehr hohe Temp. anwenden (wegen der Flüchtigkeit der Sulfide nicht rätlich) oder durch Evakuieren oder Ueberleiten eines indifferenten Gases den Druck des SO_2 niedrig halten. Die Metallphase besteht nicht aus reinem, sondern aus mit PbS gesättigtem Pb . Nach den Gleichgewichtsdrucken von SO_2 ber. sich die Rk.-Wärme $\text{PbSO}_4 + \text{PbS} = 2\text{Pb} + 2\text{SO}_2$ für 1 Mol. Pb bzw. SO_2 bei 615° bis 723° zu 34 330 bis 40 360 cal., aus den Bildungswärmen der einzelnen Stoffe zu 41 200. R. SCHENCK u. W. RASSBACH (*Metall.* 4, (1907) 455; *Ber.* 40, (1907) 2185, 2194); R. SCHENCK (*Physik. Chem. der Metalle, Halle* 1909, 174). Es wird nicht klar, welche Gleichgewichte bestimmt wurden, und welche Phasen nebeneinander beständig sind. REINDERS (214). Erhitzt man ein Gemenge von PbSO_4 mit PbS unter Luftverdünnung, so stellen sich mit zunehmender Entziehung von SO_2 nacheinander folgende monovariante Gleichgewichte ein: 1. $\text{PbS-PbSO}_4\text{-PbO, PbSO}_4$ (bei 680° und 280 mm), 2. $\text{Pb}_a\text{-PbS-PbO, PbSO}_4$ (bei 790° und 233 mm), 3. $\text{Pb}_b\text{-PbO, PbSO}_4\text{-2PbO, PbSO}_4$ (bei 789° und 98 mm), 4. $\text{Pb}_c\text{-2PbO, PbSO}_4\text{-3PbO, PbSO}_4$ (bei 789° und bis 28 mm), 5. $\text{Pb}_d\text{-3PbO, PbSO}_4\text{-PbO}$ (bei 790° und bis 13 mm). Die Bleiphase enthält noch etwas PbS , die damit gesättigte Lsg. von Pb_a bei 680° 2.5%, die von Pb_b bis Pb_d immer weniger. Der Rest des S entweicht vollständig bei 780° und 23 mm. Für mittlere Temp. gelten die Gleichungen $\text{PbS} + 7\text{PbSO}_4 = 4(\text{PbO, PbSO}_4) + 4\text{SO}_2 - 4 \times 38.39 \text{ WE.}$ und $6\text{PbS} + 4(\text{PbO, PbSO}_4) = 14\text{Pb} + 10\text{SO}_2 - 10 \times 54.324 \text{ WE.}$, also $\text{PbS} + \text{PbSO}_4 = 2\text{Pb} + 2\text{SO}_2 - 99.543 \text{ WE.}$ Aus PbS 19.360 WE., PbSO_4 216.210, SO_2 70.170 ber. sich -95.230 WE. REINDERS (Vers. mit F. GOU-DRIAAN) (229). Die Röstrrk. sind unvollständig und größtenteils unrichtig angegeben. Bei sämtlichen meßbaren Gleichgewichten ist PbS im Bodenkörper. Am beständigsten sind die mit der Metallphase, PbS und einer O-haltigen Phase als Bodenkörper. Sehr labil scheinen die nicht beobachteten univarianten Gleichgewichte zu sein, bei denen die Metallphase neben 2 O-haltigen Bodenkörpern und Gas auftritt. Die Gasatm. enthält neben SO_2 stets PbS -Dampf in nicht zu vernachlässigender Menge. R. SCHENCK u. A. ALBERS (*Z. anorg. Chem.* 105, 145; *C.-B.* 1919, IV, 8). Die Gleichgewichte sind falsch. Es ist irrig, daß alle monovarianten Gleichgewichte zwischen den 7 Phasen Pb ; PbS ; PbO ; PbSO_4 ; PbO, PbSO_4 ; 2PbO, PbSO_4 ; 3PbO, PbSO_4 und SO_2 sowie alle Quintupelpunkte stabil und unmittelbar meßbar sind. Der Quintupelpunkt der Phasen Pb ; PbS ; PbSO_4 ; PbO, PbSO_4 und SO_2 liegt bei 1269° und 84 Atm., ist also ohne wirkliche Bedeutung. W. REINDERS (*Z. anorg. Chem.* 109, (1919) 52; *C.-B.* 1920, I, 698). [S. a. unter Pb , S und O .] — Elektrol. entw. O führt in PbO_2 [s. s. 215] über. LUCKOW; STEIGELMANN. — Ozon oxydiert zu PbSO_4 . MAILFERT (*Compt. rend.* 94, (1882) 1186). [Dies ergeben schon die Beobachtungen von SCHÖNBEIN, s. ds. Handb. I, 1, 42.]

γ) *Wasserstoff, Wasser und Hydroxyde.* — H zers. bei stärkerer Glüh-
hitze in H_2S und Pb, DESCOTILS; nicht, H. ROSE, weil die Hitze zu schwach war,
DESCOTILS; macht das bei 100° getrocknete PbS kristallinisch [s. (12) unter β , β], S. 278] und
nimmt 1.33% S fort. RODWELL. — Beim Glühen im Wasserdampfstrom verdampft
ein Teil des PbS unzers.; ein anderer entwickelt etwas H und SO_2 , während
PbS mit Pb und PbO zurückbleibt, DESCOTILS; PbS entwickelt H_2S und
bedeckt sich mit einer dünnen Pb-Haut. Zuerst entstehen H_2S und PbO. Dieses
zers. sich mit dem übrigen PbS in Pb und SO_2 , wodurch wieder ein Teil des H_2S zers. wird.
REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 62, (1836) 381). Man erhält viel H_2S und einen
zusammengesetz. Rückstand. PATTINSON (*Schw.* 56, (1819) 201). — Löslichkeit in W.
bei 18° (10^{-6} Mol. in 1 l): Bleiglanz von Freiberg 1.21, künstlicher 1.21,
durch Umwandlung von gefällttem erhaltener 1.18, gefälltes 3.60, WEIGEL
(*Nachr. Götting.* 1906, 525; *Z. physik. Chem.* 58, 293; *C.-B.* 1907, I, 794);
bei 16° bis 18° 5.5, W. BILTZ (*Z. physik. Chem.* 58, 288; *C.-B.* 1907, I,
1151); (aus $PbCl_2$ durch Na_2S gefällt; RaD Indikator) bei 25° zu 3×10^{-4} g/l,
G. v. HEVESY u. F. PANETH (*Z. anorg. Chem.* 82, (1913) 323); bei 25° (voll-
ständige Dissoziation angenommen) 5.1×10^{-8} g-Mol./l. J. KNOX (*Trans.*
Faraday Soc. 4, (1908) 48). Die Best. der Löslichkeit aus der Leitfähigkeit
führt zu falschen Ergebnissen. BRUNER u. ZAWADZKI. [S. die Lsgg. in wss.
 H_2S unter δ .] — KOH ändert beim Kochen wenig. J. LEMBERG (*Z. d. Geol.*
Ges. 52, (1900) 480).

δ) *Stickstoff- und Schwefelverbindungen.* — L. in mäßig starker HNO_3
unter Entw. von NO und Abscheidung von S. Rauchende oxydiert heftig
zu $PbSO_4$. [Ältere Angabe.] — L. in wss. H_2S zu 3.1×10^{-5} Pb⁺⁺-Ionen
in einer gegen H⁺ molaren und bei etwa 25° mit H_2S gesättigten Lsg. Lös-
lichkeitsprod. 3.4×10^{-28} (Gleichgewichtskonstante 3.1×10^{-6}). L. BRUNER u.
J. ZAWADZKI (*Anz. Akad. Krakau* 1909, 267; *Z. anorg. Chem.* 65, (1910) 145).
Ionenkonz. bei 25° 5.1×10^{-8} g-Ionen/l, Löslichkeitsprod. $[Pb^{++}] [S^{--}] =$
 2.6×10^{-15} . KNOX. L. in gesättigtem H_2S -W. bei 25° zu 1.5×10^{-4} g/l.
VON HEVESY u. PANETH. — L. in n. NaSH zu 2.9×10^{-5} Pb⁺⁺-Ionen. I. BERNFELD
(*Z. physik. Chem.* 25, 46; *C.-B.* 1898, I, 549). Die Werte, die sich aus der EMK. einer
PbS-Elektrode in NaSH-Lsg. bei Annahme ihrer umkehrbaren Funktion als Bleielektrode
zweiter Art ergeben, stehen in schroffem Widerspruch zu jeder Erfahrung, G. BODLÄNDER
(*Z. physik. Chem.* 27, (1898) 64), L. BRUNER u. J. ZAWADZKI (*Z. anorg. Chem.* 65, (1910)
145), weil die PbS-Elektrode tatsächlich sich wie eine Edelmetallelektrode verhält. Lös-
lichkeit in 1 Mol. NaSH-Lsg., die mit PS und H_2S bei 1 Atm. und Zimmer-
temp. gesättigt ist, 2.58×10^{-21} Pb⁺⁺-Ionen. P. P. LEBEDEW (*Z. Elektrochem.*
18, (1912) 895). Löslichkeitsprod. 6.7×10^{-30} . ROLLA. — $(NH_4)_2S$ ver-
ändert bei 200° in 8 Stdn. nicht. VL. STANEK (*Z. anorg. Chem.* 17, 114;
J. B. 1898, 393). — SO_2 bildet wenig PbS_2O_3 , viel $PbSO_3$ und S, wobei
 H_2S entweicht. A. GUEROT (*Compt. rend.* 75, 1276; *J. B.* 1872, 176). Wss.
 SO_2 zers. nicht. [Ältere Angabe.] — Konz. H_2SO_4 verhält sich ähnlich wie
gegen ZnS. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [7] 14, 176; *J. B.* 1898, 403).
Der Umsetzung des Bleiglanzes durch verd. H_2SO_4 [Tabellen im Original] zu
 $PbSO_4$ und H_2S scheint ein langsames Lösen vorauszugehen, das vielleicht
durch allmähliche Hydrolyse verursacht wird. F. ROSENKRÄNZER (*Z. anorg. Chem.*
87, (1914) 319; 88, (1914) 452). — $KHSO_4$ entw. beim Zusammenreiben mit
Bleiglanz lebhaft H_2S . E. JANNETTAZ (*Compt. rend.* 77, (1873) 838; 78,
(1874) 852; *J. B.* 1873, 940; 1874, 996). $CaSO_4$ setzt bei 400° um zu
 $PbSO_4$ und CaS, A. D. CARMICHAEL (*Engl. Pat.* 17 580 (1902)); wirkt bei 400° bis
 1100° in der Muffel, auch im CO_2 - und N-Strom, nicht oder sehr unwesent-
lich. Bei Zutritt der Luft entstehen PbO und $PbSO_4$ nur infolge Ab-
röstung des Bleiglanzes. F. O. DOELTZ (*Metall.* 2, (1905) 461). $Fe_2(SO_4)_3$
führt bei längerem Kochen quantitativ in $PbSO_4$ über unter Abscheidung

von S und B. von FeSO_4 . J. HANUS (*Z. anorg. Chem.* 17, (1898) 11); St. H. EMMENS (*Monit. scient.* [4] 7, (1893) II, 406). [Andere Sulfate s. unter η].

ϵ) *Halogene und ihre Verbindungen.* — Cl zers. in der Kälte nicht, in der Hitze langsam und unvollständig in S_2Cl_2 und zurück bleibendes PbCl_2 . H. ROSE (*Pogg.* 42, (1837) 540). Seine Menge beträgt 114.68%, FELLEBERG (*Pogg.* 50, (1840) 73). Cl zers. Bleiglanz beim Schmp. des PbCl_2 schneller und vollständiger als Br, beide quantitativ. E. SCHÄFER (*Z. anal. Chem.* 45, (1906) 158, 171). J reagiert auf künstliches PbS beim Mischen der trocknen Pulver äußerst lebhaft, sogar augenblicklich unter beträchtlicher Erhöhung der Temp. Auch in Ggw. von W. und anderen Lösungsmitteln des J ist die Zers. schnell. Bleiglanz wird langsam in der Kälte, in kurzer Zeit in der Hitze und in Ggw. von W. zers. PbSO_4 entsteht nicht. E. FILHOL u. J. MELLIN (*Ann. Chim. Phys.* [4] 22, (1871) 58). — Unl. in HFl. V. LENHER (*J. Am. Chem. Soc.* 23, (1901) 681). L. in konz. HCl unter H_2S -Entw. als PbCl_2 . Königswasser zers. leicht zu PbSO_4 und PbCl_2 . [Aeltere Angaben.] Es oxydiert schneller als HNO_3 , wohl weil PbCl_2 weniger dissoziiert als $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. W. C. MOORE (*J. Am. Chem. Soc.* 33, (1911) 1095, 1098). Ll. in HBr und in HJ. LEHNER. HJ, D. 1.7, zers. Bleiglanz unter heftigem Aufbrausen, verdünntere beim Erwärmen [erst nach mehrmaliger Behandlung, W. HAMPE (*Chem. Ztg.* 18, (1894) 1900)] quantitativ. R. BENEDIKT (*Chem. Ztg.* 16, (1892) 43). Schneller und sicherer oxydiert Königswasser. HAMPE. — Swl. in geschm. NaCl (Steinsalz), auch bei den höchsten Temp. H. HOUBEN (*Metall.* 9, (1912) 592). Geschm. Alkali- und Erdalkalihalogenuide greifen Bleiglanz nicht an, erlauben aber seine elektrol. Reduktion. Letzteres gilt auch von geschm. ZnCl_2 oder PbCl_2 , ersteres nicht. CL. P. TOWNSEND (*D. R.-P.* 182 478, 16. 3. 1906). Die Chloride des Mg, Al, Zn, Sn^{IV} und Sn^{II}, Sb^{III}, Fe^{III}, Ag, Hg^{II}, Au^{III} und Pt^{IV} im zugeschw. Rohr wirken in Ggw. von etwas W. bei 160° schnell durch doppelte Umsetzung (Ag und Hg) oder Verb. Reibt man fein gepulverten Bleiglanz und mit W. oder A. befeuchtetes HgCl_2 zusammen, so tritt Erwärmung ein, einige Teile werden weiß, und es kann sich HgCl_2 verflüchtigen. Bei gelindem Erhitzen entsteht wahrscheinlich in A. unl. $3\text{PbS}, 4\text{HgCl}_2$ [s. ds. Handb. V, 2, 1226]. ZnCl_2 löst PbS bei etwa 200°; bei großem Ueberschuß des ersteren bildet sich $\text{ZnCl}_2, \text{PbS}$ [s. dieses]; bei Ueberschuß an PbS entstehen gelbe und zuletzt schwarze MM., die an A. oder W. nichts abgeben. A. LEVALLOIS (*Compt. rend.* 96, (1883) 1666). Wss. PbCl_2 löst Bleiglanz. H. ECKENROTH (*Pharm. Ztg.* 40, (1895) 528). [Andere Chloride s. unter η]. — Alkalihypochlorit im Entstehungszustande oxydiert in der Hitze zu PbO_2 [s. S. 215]. RIVOT, BEUDANT u. DAGUIN. — KJO_3 in Ggw. von HCl oxydiert unter B. von PbCl_2 $\frac{1}{3}$ des S zu H_2SO_4 , während $\frac{2}{3}$ als S abgeschieden werden. R. S. DEAN (*J. Am. Chem. Soc.* 37, (1915) 1134). — S_2Cl_2 zers. bei 250°. E. F. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* 20, 289; *J. B.* 1898, 395). SOCl_2 führt Bleiglanz bei 150° bis 175° im geschlossenen Rohr in PbCl_2 unter B. von SO_2 und S_2Cl_2 über. H. B. NORTH u. C. B. CONOVER (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 40, (1915) 640).

ζ) *Kohlenstoff und seine anorganischen Verbindungen.* — Weißglühen im Kohlentiegel bildet (unter Verflüchtigung von CS_2) zuerst Pb_2S , dann Pb_4S [?]. FOURNET. — CO und CO_2 zers. nicht beim Glühen. [Aeltere Angabe.] PbS verliert in CO bei Rotglut 0.5% S unter B. einer zusammenhängenden kristallinen M., bei Weißglut noch etwa 0.4% S (als CS_2) unter B. glänzender Würfel. RODWELL. CO_2 oxydiert Bleiglanz (gegen 800°). A. LODIN (*Compt. rend.* 120, (1895) 1164). — Das Gemenge mit $\frac{1}{2}$ T. Na_2CO_3 liefert beim Glühen in einer Porzellanretorte 53% Pb, unter B. einer leichtflüssigen Schlacke, die aus PbS, Na_2S und viel PbSO_4 besteht, im offenen Tiegel 63% und bei langsam gesteigertem,

lange anhaltendem Erhitzen in einem flachen Gefäße 75 bis 80% Pb, da das sich an der Luft bildende PbO das noch im Na₂S gel. PbS zers. Bei 4 T. Na₂CO₃ auf 1 T. Bleiglanz ist auf diese Weise die Ausscheidung des Pb vollständig. KNO₃ kann den Luftzutritt vertreten. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 33, (1826) 156). — KCN in gesättigter Lsg. mit 6 T. KOH auf 16 W. löst Bleiglanz aus Einsprengungen in Fahlerz heraus. J. LEMBERG (*Z. d. Geol. Ges.* 52, (1900) 488).

η) *Metalle und ihre Verbindungen.* — Ca im Gemenge mit Bleiglanz liefert beim Entzünden mit einer Mischung von CaO₂ und BaO₂ Blei und eine graue M. (xCaS_yPbS?), die mit Säuren H₂S entw. und Pb in Lsg. scheidet. F. M. PERKIN (*El. Rev. N. Y.* 50, (1907) 1060; *Trans. Faraday Soc.* 3, (1908) 115). CaH₂ gibt bei starkem Erhitzen eine ähnliche Rk., bei der nur ein kleiner Teil des Pb sich am Boden des Tiegel sammelt, während der größte durch die M. zerstreut bleibt oder sich mit CaS verbindet. F. M. PERKIN u. L. PRATT (*Trans. Faraday Soc.* 3, (1908) 183). BaO oder CaO zers. beim Weißglühen im Kohlentiegel teilweise. BERTHIER. Schmelzen mit CaO + C zers. bis zu 70% in CaS und Pb. Der Rest PbS bildet mit CaS homogene Lsgg. oder Verbb., die nicht entschweifelt werden. W. MENZEL (*Met. Erz* 10, (1913) 193). [S. a. S. 35.] CaC₂ reduziert im el. Ofen unter Verflüchtigung des Bleis. GEELMUYDEN (*Compt. rend.* 130, (1900) 1026). — Glas (geschm.) löst PbS leicht und reichlich und scheidet es beim langsamen Erkalten in Würfeln (Boratglas) oder in der gewöhnlichen Kombination aus unter Schwarzfärbung des Glases. E. GRIESHAMMER (*Sprechsaal* 43, (1910) 165). — Einw. von MgCl₂ und andern Chloriden s. unter ε). — Pb(NO₃)₂-Gemisch verglüht bei 40° bis 50°. — Fe scheidet aus PbS, auch aus dem in Na₂S gel., das Pb fast vollständig ab. 10 T. PbS, 20 T. trockenes Na₂CO₃ und 2 bis 3 T. Fe geben 77 bis 80% Pb. BERTHIER. — Fe₂S₇, Cu₂S und Ag₂S bilden in den Schmelzen eutektische Gemenge ohne wesentliche Entstehung von Mischkristallen. K. FRIEDRICH (*Metall.* 4, (1907) 479, 671). [Näheres bei jenen Metallen.] — Cu setzt beim Zusammenschm. um in Cu₂S und Blei. MEISSNER bei W. GUERTLER (*Met. Erz* 17, (1920) 193). CuO liefert beim Glühen SO₂, Cu und eine aus Cu₂O und PbO bestehende Schlacke. KARSTEN (*Schw.* 66, (1832) 400). Aus Cuprisalzlsg. schlägt frisch gefälltes PbS Cu₂S nieder. ANTHON. Aus CuSO₄-Lsg. (z. B. 1.25% ig.) scheidet Bleiglanz schon bei gewöhnlicher Temp. CuS ab, das mit überschüssigem CuSO₄ in Cu₂S übergeht. E. G. ZIES, E. T. ALLEN u. H. E. MERWIN (*Econ. Geol.* 11, (1916) 407; *N. Jahrb. Miner.* 1918, 277). CuCl in NaCl-Lsg. bzw. verd. CuCl₂-Lsg. setzen zu PbCl₂ und Cu₂S bzw. CuS um. Letztere werden durch überschüssiges CuCl₂ oxydiert. Das gebildete CuCl löst sich teils in CuCl₂ unter Braunfärbung auf, teils findet es sich in Nd. und schützt diesen vor der oxydierenden Wirkung des CuCl₂. Sind dagegen Körper, die (wie HCl oder NaCl) das CuCl leicht lösen, vorhanden, so wird das durch CuCl nicht mehr geschützte Cu₂S fast vollständig zu CuCl und SO₃ oxydiert. Nur ein Teil des S bleibt zurück. F. RASCHIG (*Ber.* 23, 697; *J. B.* 1884, 432). — Ag₂O liefert beim Erwärmen mit wenig W. einen PbO enthaltenden Rückstand. D. VITALI (*L'Orosi* 13, (1890) 335; *C.-B.* 1891, I, 14; *J. B.* 1891, 608). Aus Ag-Salzlsgg. wird Ag₂S durch frisch gefälltes PbS abgeschieden. ANTHON. AgNO₃ setzt sich mit PbS um. BALLING (*Chem. Ztg.* 5, (1881) 80). — Au aus AuCl₂-Lsg. wird auf PbS niedergeschlagen. W. SKEY (*Chem. N.* 23, 232; *J. B.* 1871, 344). — Pt wird gegen 1000° stark angegriffen. F. O. DOELTZ u. C. A. GRAUMANN (*Metall.* 3, (1906) 441). PtCl₄ wird sehr langsam reduziert. SKEY.

θ) *Organische Verbindungen.* — Citronensäure (konz. Lsg.) zers. Bleiglanz schon in der Kälte, sd. KJ-haltige vollständig unter Abscheidung

gelber glänzender Flocken von PbJ_2 . H. C. BOLTON (*Chem. N.* 38, (1878) 168; *Ber.* 13, (1880) 732, 729). — CS_2 löst aus Bleiglanz 8,7% Schwefel. JOHNSTON bei RAMMELSBERG (*Mineralchem.* 1875, 2. Aufl.). Ist nicht zu erklären. In 60 Stdn. werden gel. aus Bleiglanz von Freiberg 0,0296% S, aus feuchtem durch H_2S gefälltem PbS 0,380. ED. JORDIS u. E. SCHWEIZER (*Z. angew. Chem.* 23, (1910) 577). — PbS adsorbiert beim Füllen Mannit, Glukose und Weinsäure nicht; von Salicin 0,984%, Codein 2,12, Amygdalin 4,18, Kaffein 4,5. L. ROSENTHALER (*Arch. Pharm.* 245, (1907) 259). [Dort auch andere Literatur.]

e) Zusammensetzung.

| | PROUST. | VAUQUELIN. | J. DAVY. | BERZELIUS. | RÖSSLER. | THOMSON. | SCHILLING. |
|-----|---------|------------|----------|------------|----------|----------|------------|
| Pb | 86.56 | 86 | 86.23 | 86.6 | 86.64 | 86.32 | 85.13 |
| S | 13.44 | 14 | 13.77 | 13.4 | 13.36 | | 13.02 |
| PbS | 100.00 | 100 | 100.00 | 100.0 | 100.00 | | 98.65 |
| | | | | | | | 99.79 |

Bleiglanz aus Durham, Summe mit 0,50% Fe, THOMSON (*Edinb. phil. J.* 1829, 256); aus Clausthal. SCHILLING (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 20, 281; *J. B.* 1861, 970). — Weitere Analysen von Bleiglanz: SANDMANN (*Ann.* 89, 371; *J. B.* 1854, 809); KERL (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 20, 391; *J. B.* 1861, 970); v. HAUER (*Jahrb. geol. Reichsanst.* 13, 595; *J. B.* 1863, 796); SEIDEL (*N. Jahrb. Miner.* 1864, 855; *J. B.* 1864, 827); KROEBER (*Phil. Mag.* [4] 29, 9; *J. B.* 1865, 867); FR. MOHR (*Z. anal. Chem.* 12, 142; *J. B.* 1873, 940); C. RAMMELSBERG (*Ber.* 7, 544; *J. B.* 1874, 996); F. M. LYTE (*Chem. N.* 30, 293; *J. B.* 1874, 996); U. ANTONY u. A. LUCCHESI (*Gazz. chim. ital.* 19, (1889) 545; *J. B.* 1890, 469); D. FOURNIER (*Revue gén. Chim. pure appl.* 6, 77; *J. B.* 1903, 851); C. F. EICHLEITER u. O. HACKL (*Jahrb. geol. Reichsanst.* 65, (1915) H. 4; *Mont. Rdsh.* 10, (1918) 51) sowie bei RAMMELSBERG (*Handb. Mineralchem.*) und in den andern Handbüchern der Mineralogie. — Bleiglanz von Pierrefitte zeigt im Funkenspektrum die Ag-Linien deutlich, außerdem durch die letzten Linien Cu, Sn, Fe, Ca, Mg, Sb und Bi. A. DE GRAMONT (*Compt. rend.* 145, (1907) 231). — Chloride finden sich öfter in geringern Mengen. E. MURMANN (*Oesterr. Chem. Ztg.* 6, (1903) 433). — An Se 0,47% im Bleiglanz aus der Grube Trudak im Altai, P. PILIPENKO (*Nachr. Tomsker Univ.* 1906; *N. Jahrb. Miner.* 1909, II, 368); 1,17% ebendaher (auch 1,28 Cu), 1,23 aus der Syrjanowskij-Grube. P. PILIPENKO (*Bull. Acad. Pétersb.* 1909, 1113; *N. Jahrb. Miner.* 1912, I, 390). — Bi zu 0,1 bis 0,2% im Bleiglanz von Rosas (Sulcis, Sardinien). C. RIMATORI (*Atti dei Linc.* [5] 12, (1903) I, 263). — Zn häufig vorhanden; z. B. 1,09% Zn in einem Bleiglanz vom Silberberg bei Bodenmais (bayer. Wald) (84,16 Pb). J. THIEL (*Sitzungsber. Erlangen* 24, (1892) 57); 3,55% ZnS in dem des Monte Arco (Elba), E. MANASSE (*Atti Soc. Tosc.* 28, 118; *Z. Kryst.* 55, (1915) 315); 12,90% Zn (59,56 Pb, 17,25 S, 0,08 Ag + Au, neben As, Sb, Cu, Bi, Fe) in einem aus dem mittleren China. W. R. SCHÖLLER (*J. Soc. Chem. Ind.* 32, (1913) 518). — Gehalt an Sn in Pribram 0,02 bis 0,20%, unabhängig von der Fundtiefe. A. HOFMANN (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* 54, (1906) Nr. 10; *N. Jahrb. Miner.* 1908, I, 40). — $PbCO_3$ (12,95%) ist im Bleiglanz (77,90 PbS, 0,138 Ag_2S , 0,74 CuS) von Rosseto bei Rio (Elba) anzunehmen. N. TARUGI u. A. CALAMAI (*Gazz. chim. ital.* 36, (1906) I, 366). — Ag auf den St. Kreuzer Erzgängen 0,04 bis 0,14%, R. KRAEMER (*Mitt. geol. Landesanst. Els.-Lothr.* 8, 449; *N. Jahrb. Miner.* 1915, I, 331); in Pribram 0,31 bis 0,65, meist etwa 0,5%, unabhängig von der Fundtiefe, HOFMANN; besonders hoch (0,74%) in Uskela, Schweden. L. H. BORGSTRÖM (*Geol. Fören.* 32, (1910) 1525; *N. Jahrb. Miner.* 1911, II, 36). Das Ag kommt in manchen Bleiglanzen als Ag_2S vor; unter 0,2% Ag_2S Grenze der festen Lsg., unter 2,70% keine autektische Mischung. A. E. NISSEN u. S. L. HOYT (*Econ. Geol.* 10, 172; *N. Jahrb. Miner.* 1916, II, 156).

Künstliches PbS des Handels zeigte u. Mk. kein einheitliches Gefüge, K. FRIEDRICH u. A. LEROUX (*Metall.* 2, (1905) 536); ein gepulvertes ergab 78,2% Pb, ein geschm. 86,4. F. M. JAEGER u. H. S. VAN KLOOSTER (*Z. anorg. Chem.* 78, (1912) 259).

C². Kolloides Bleisulfid. — 1. Unter gewissen Bedingungen setzt sich das PbS aus Lsgg. nur langsam ab, namentlich, wenn wenig Salze und besonders wenig Alkali zugehen und die Lsgg. sehr verd. sind. Die Färbung hat in alkal. Lsgg. einen braunen Ton, der in Ggw. von neutralen Salzen, noch mehr in der von Carbonaten oder Bicarbonaten, grauer wird. M. LUCAS (*Bull. soc. chim.* [3] 15, (1896) 40). Die Farbtiefe der aus alkal. Bleilsgg. durch Na_2S erhaltenen Fll. wird durch die Natur und Menge der andern Bestandteile beeinflusst. TH. EWANS (*J. Soc. Chem. Ind.* 10, (1909) 10). — 2. Durch Dialyse aus sehr verd. mit etwas Essigsäure versetzter $Pb(C_2H_3O_2)_2$ -Lsg. C. WINSINGER (*Bull. Acad. Belg.* [3] 25, 390; *J. B.* 1888, 289). — 3. Einw. von H_2S auf $Pb(C_2H_3O_2)_2$ in Pepton Witte, Eiereiweiß, Stärkekleister, Sirupus simplex. R. MENEGUZZI (*Arch. Farmacol.* 20, (1915) 67; *C.-B.* 1916, I, 25).

— 4. Mit arabischem Gummi versetzte $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. gibt mit Na_2S eine braune klare Lsg. J. LEFORT u. P. THIRIAULT (*J. Pharm. Chim.* [5] 6, (1882) 169; *Arch. Pharm.* 221, (1883) 63). — 5. Man versetzt 2 ccm einer 3%ig. $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. mit überschüssigem NaOH , mischt 1 T. dieser Lsg. mit 2 T. einer 5%ig. Lsg. von protalbinsaurem Na (4.02% Na), leitet H_2S ein, dialysiert gegen W., dampft die dunkelbraune fast schwarze Lsg. vorsichtig ein und trocknet im Vakuumexsikkator. — Schwarze glänzende Lamellen, ll. in W. mit brauner Farbe. — Gef. 13.13 Pb, 6.94 S, 8.99 Na. W. LEUZE (*Zur Kenntnis kolloidaler Metalle u. ihrer Verb.* Dissert., Erlangen 1904, 29). — 6. Pb liefert in Berührung mit der Lsg. von Kautschuk in 90%ig. etwas CS_2 enthaltendem Benzol eine tief braune opalisierende kolloide Lsg. von PbS mit Kautschuk als Schutzkolloid. Die B. wird durch A. beschleunigt. Bei einem Gehalt der Lsg. von 0.5% Kantschnk hört die B. von PbS fast vollständig auf. Auch eine Lsg. von Nitrocellulose in Aceton übt Schutzwirkg. aus. E. W. LEWIS u. H. WAUMSLEY (*J. Soc. Chem. Ind.* 31, 518; *Z. Chem. Ind. Koll.* 11, 39; *C.-B.* 1912, II, 709).

D. *Bleipolysulfide*. a) PbS_2 (?). — PbS_2 ist in Verb. mit PbCl_2 und PbJ_2 ($\text{Pb}_3\text{S}_6\text{Cl}_2$ und $\text{Pb}_3\text{S}_6\text{J}_2$) [s. diese] bekannt. K. A. HOFMANN u. V. WÖLFEL (*Ber.* 37, (1904) 249). — Anzeichen für die B. von *Blei(4)-sulfid* bei Einw. von H_2S auf festes oder gel. $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4$ konnten nicht erhalten werden. A. HUTCHINSON u. W. POLLARD (*J. Chem. Soc.* 69, (1896) 220).

b) PbS_5 . *Bleipentasulfid*. — 1. Bleisalze geben mit wss. K_2S_5 einen brannroten Nd., der in einigen Augenblicken in ein braunes Gemenge von PbS und S zerfällt. BERZELIUS. — 2. Man setzt verd. Calciumpolysulfid-Lsg. zu überschüssiger 1%ig. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. von 0°, wäscht auf dem Filter mehrmals mit Eis-W. und A., schüttelt einige Augenblicke mit überschüssigem CS_2 , saugt schnell ab, wäscht mit k. CS_2 (nur so lange wie er noch etwas aufnimmt) und trocknet bei niedriger Temp. über H_2SO_4 . F. BODROUX (*Compt. rend.* 130, (1900) 1397; *Bull. soc. chim.* [3] 23, (1900) 501). — 2. Beim Waschen von mit Ph-Verb. verunreinigten Händen mit „Sulfidseifen“ [S. 151]. SACHER. — Purpurroter Nd., nur unterhalb 10° beständig. Unl. in Alkalisulfiden. K. HNO_3 zers. schnell unter Abscheidung von S und B. von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. BODROUX.

| | BODROUX. | | | |
|----------------|----------|------|------|------|
| Pb | 56.5 | 57.3 | 56.8 | 56.9 |
| S | 43.5 | 42.6 | 43.1 | |
| PbS_5 | 100.0 | 99.9 | 99.9 | |

II. Blei, Schwefel und Sauerstoff. A. *Höchst zweifelhafte Verbindungen*. — PbO, PbS entsteht beim Erhitzen der Bestandteile [s. a. unter PbSO_4] unter den in den englischen Bleiöfen herrschenden Bedingungen als Grundbestandteil der Bleischlacke. J. B. HANNAY (*Chem. N.* 70, (1894) 43; *Proc. Chem. Soc.* Nr. 113, (1894) 151; *Trans. Inst. Min. Met.* 1893/94, II, 183). — $\text{PbS}, \text{H}_2\text{O}$ und PbS, SO_2 bilden sich beim Erhitzen von Bleiglanz im W.-Dampf- und SO_2 -Strom, letzteres auch aus PbS und PbSO_4 [s. a. unter PbSO_4] im Bleischachtofen, als farblose flüchtige Verb., die nur bei Rotglut beständig sich und sich in der Kälte dissoziieren. J. B. HANNAY (*Chem. N.* 67, (1893) 291; 69, (1894) 270). Ein sicherer Beweis für das Bestehen von PbS, SO_2 ist nicht erbracht. ARMSTRONG. Die Verb. konnte nicht verdichtet, ROSE; nicht nachgewiesen werden, weil die Kontraktion von SO_2 bei 1000° durch Ggw. von Bleiglanz nicht vermehrt wurde. ROBERTS-AUSTEN. Das beim Bestehen der Verb. nötige feste Verhältnis zwischen flüchtigem und nichtflüchtigem Erzeugnis konnte beim Erhitzen von PbS im Luft- oder O-Strom nicht erhalten werden. H. C. JENKINS u. E. A. SMITH (*J. Chem. Soc.* 71, (1897) 669). Auch Verss. mit Gemischen von PbSO_4 und Bleiglanz lieferten keinen Anhalt für das Bestehen der Verb. H. C. JENKINS (*Chem. N.* 70, (1894) 43). [Dieselbe Quelle für die vorhergehenden Forscher.] Die Verflüchtigung von Ph bei der Verhütung ist durch die von PbS als solchem bedingt. A. LODIN (*Compt. rend.* 120, (1895) 1161).

B. *Das System Pb-S-O.* — S. a. S. 282, 283 u. 290. — Die Erstarrungskurven der PbO (Schmp. 882°) und PbSO_4 (Schmp. $>1100^\circ$) enthaltenden Schmelzen haben zwei Höchstpunkte, die den Verb. $\text{PbO}, \text{PbSO}_4$ (Schmp. 966°) und $2\text{PbO}, \text{PbSO}_4$ (Schmp. 951°) entsprechen. Schon vor Erreichung des Höchstpunktes (über 880°) zerfällt die dritte Verb. $3\text{PbO}, \text{PbSO}_4$ in $2\text{PbO}, \text{PbSO}_4$ und Schmelze. Das Zustandsdiagramm zeigt 3 eutektische Punkte: [$\text{PbO}-3\text{PbO}, \text{PbSO}_4$] bei 820° und 87% PbO , [$2\text{PbO}, \text{PbSO}_4-\text{PbO}, \text{PbSO}_4$] bei 940° und 53% PbO , [$\text{PbO}, \text{PbSO}_4-\text{PbSO}_4$] bei 950° und 30% PbO , sowie 2 Horizontalen, die Umwandlungen im festen Zustande entsprechen. Die eine, bei 845° , scheint dem PbSO_4 zuzukommen; die zweite, bei 450° , erfährt $2\text{PbO}, \text{PbSO}_4$, etwa nach $2(2\text{PbO}, \text{PbSO}_4) \rightleftharpoons \text{PbO}, \text{PbSO}_4 + 3\text{PbO}, \text{PbSO}_4$. R. SCHENCK (*Physik. Chem. der Metalle, Halle 1909*, 177); R. SCHENCK u. W. RASSBACH (*Ber.* 41, (1908) 2917). In dem System sind stabil und genau reproduzierbar die drei monovarianten Gleichgewichte: I. $\text{PbS} + 7\text{PbSO}_4 \rightleftharpoons 4\text{PbO}, \text{PbSO}_4 + 4\text{SO}_2$; II. $2\text{PbO}, \text{PbSO}_4 + 3\text{PbS} \rightleftharpoons 7\text{Pb} + 5\text{SO}_2$; III. $\text{Pb} + 4\text{PbO}, \text{PbSO}_4 \rightleftharpoons 3(2\text{PbO}, \text{PbSO}_4) + \text{SO}_2$. Bei höherer Temp. liegen noch zwei andere, zwischen den Phasen [$\text{Pb}-2\text{PbO}, 2\text{PbSO}_4-3\text{PbO}, \text{PbSO}_4-\text{SO}_2$] und [$\text{Pb}-3\text{PbO}, \text{PbSO}_4-\text{PbO}-\text{SO}_2$]. Die Auffassung von R. SCHENCK u. A. ALBERS (*Z. anorg. Chem.* 105, (1919) 145) [S. 283], daß das erste Gleichgewicht besteht, die übrigen durch andere mit 4 stabilen Quintupelpunkten zu ersetzen sind, ist theoretisch falsch und experimentell nicht gestützt. Z. B. sind die Quintupelpunkte bei 565° und 708° nicht vorhanden. Aus dem Lauf der Kurven $2(\text{PbS} + \text{PbSO}_4 + \text{PbO}, \text{PbSO}_4 + \text{SO}_2)$ und $3(\text{PbS} + \text{PbO}, \text{PbSO}_4 + \text{Pb} + \text{SO}_2)$ läßt sich ihr Schnittpunkt als Quintupelpunkt der Phasen [$\text{Pb}-\text{PbS}-\text{PbSO}_4-\text{PbO}, \text{PbSO}_4$] und [SO_2] ber. zu 1269° und 84 Atm. Er hat aber keine wirkliche Bedeutung. W. REINDERS (*Z. anorg. Chem.* 93, (1915) 213; 109, (1920) 52).

C. *Bleioxysulfide.* — S. a. unter A. — Durch Einw. von Luft und Wasserdampf auf PS-Dämpfe. A. MACDONALD (*D. R.-P.* 97288, 8. 11. 1896).

D. *Bleisulfite.* a) *Basisch* [?]. $\alphaAllgemeines. — Aus wss. Lsgg. selbst bei Siedhitze und in starker Verd. nicht zu erhalten. [S. unter b).] SEUBERT u. ELTEN (71).$

β) $\text{PbO}, 2\text{PbSO}_3, \text{H}_2\text{O}$ [?]. — Einw. von Wasserdampf auf b). — Weiße Farbe von großer Deckkraft und Beständigkeit. A. G. FELL (*Am. P.* 396 275 (1889); *D. R.-P.* 50 134, 15. 1. 1889).

b) *Normal.* PbSO_3 . — Unsymmetrisch konstituiert: $\text{Pb}_2\text{SO}_3\text{O}$ [S. S. 217]. MARINO (243). — 1. Fällen von Bleilsg. mit SO_2 , H. PELLET (*Ann. chim. anal.* 18, (1913) 475), JAMIESON [vgl. S. 145], oder Alkalisulfite. GAY-LUSSAC; THOMSON; A. RÖHRIG (*J. prakt. Chem.* [2] 37, (1888) 233). Man gießt die Lsg. von 12.58 g Na_2SO_3 , das mit luftfreiem W. ab gespült ist, in 100 ccm in die von 37.8 g krist. $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ in 100 ccm unter Umschwenken, wäscht mit W., saugt ab und trocknet über H_2SO_4 in der Leere. Auch aus sd. 0.1 n. Lsg. (a). K. SEUBERT u. M. ELTEN (*Z. anorg. Chem.* 4, (1893) 70). — 2. Aus PbO_2 und SO_2 . Man trägt PbO_2 in eisgekühlte stark konz. $(\text{NH}_4)\text{HSO}_3$ -Lsg. in kleinen Anteilen unter dauerndem Schütteln ein, läßt im geschlossenen Kolben (z. B. bei 4 g 18 Tage) stehen, bis die M. völlig weiß geworden ist, und wäscht mit sd., dann k. W. Das $(\text{NH}_4)\text{HSO}_3$ nimmt die H_2SO_4 in dem Maße, wie sie sich bildet, auf, sodaß dem PbSO_3 sich nur Spuren PbSO_4 beimengen. Ein Doppelsulfite entsteht nicht. $\text{PbO}_2 + \text{SO}_2 = \text{PbSO}_3 + \text{O}$. 5 g PbO_2 lieferten 6.258 g PbSO_3 (ber. 6.05), das mit HCl angesäuerte Filtrat 5.022 g BaSO_4 (ber. 4.803). Gef. in 5 Verss. Entw. von 6.50 bis 6.674% O (ber. 6.696). L. MARINO (*Gazz. chim. ital.* 38, (1908) I, 249; *Z. anorg. Chem.* 56, (1908) 238). — 3. Einleiten von SO_2 in die wss. Aufschwemmung von PbCO_3 , bis sämtliches CO_2 vertrieben ist. RÖHRIG. — 4. Einw. von SO_2 auf Bleiphosphat. R. WARRINGTON (*J. Chem. Soc.* [2] 9, (1871) 80). — 5. Einleiten von SO_2 in die Lsg. von basischem Bleiacetat

(15 bis 20° B). FELL. — 6. Aus PbS beim Trocknen des feuchten an der Luft; RODWELL [S. 281], durch Einw. von SO₂ [S. 284]. GUEROT. — 7. Aus PbS₂O₃-Lsg. [S. 312] durch SO₂. CARPENTER. — 8. Aus der Lsg. von PbS₂O₆ durch Na₂S₂O₃ neben Schwefel. A. u. L. LUMIÈRE u. SEYEWETZ (*Bull. soc. chim.* [3] 27, (1902) 794). — Weißes, körniges, RÖHRIG, geschmackloses Pulver. GAY-LUSSAC; THOMSON. — Licht oxydiert zu PbSO₄. W. D. BANCROFT (8. intern. Kongreß angew. Chem.; *Chem. Ztg.* 36, (1912) 1274). Erhitzen entwickelt SO₂ und hinterläßt ein Gemenge von PbS und PbSO₄ [sowie PbO, RÖHRIG]. — Unl. in W. GAY-LUSSAC; THOMSON. Größere Mengen W. zers. beim Kochen nicht zu basischem Salz (gef. 28.23% SO₂). SEUBERT u. ELTEN. Wl. in wss. SO₂, l. in andern Säuren. RÖHRIG. Konz. HNO₃ oxydiert zu PbSO₄, H₂SO₄ und HCl entwickeln SO₂. GAY-LUSSAC; THOMSON. KMnO₄ oxydiert in Ggw. von H₂SO₄ quantitativ. Dimethylsulfat liefert beim Kochen äquimol. Mengen auf dem Wasserbad in Ggw. von etwas A. Bleimethylsulfonat. MARINO (240, 243).

| | GAY-LUSSAC. | | THOMSON. | | RÖHRIG. | |
|---------------------|-------------|-------|----------|--------|---------|-------|
| PbO | 223 | 77.7 | 78 | 74.5 | 77.68 | 78.27 |
| SO ₂ | 64 | 22.3 | 22 | 25.5 | 22.21 | |
| PbO,SO ₂ | 287 | 100.0 | 100 | 100.00 | 99.89 | |

Zur Analyse zwischen Fließpapier getrocknet. RÖHRIG. — Gef. durch Titrieren mit 0.1 n. KMnO₄ 1.36 g PbSO₃ statt 1.44. MARINO (240).

| | SEUBERT u. ELTEN. | | | |
|-------------------|-------------------|--------|-------|-------|
| Pb | 206.39 | 72.11 | 71.76 | 71.83 |
| SO ₃ | 79.86 | 27.89 | | 27.38 |
| PbSO ₃ | 286.25 | 100.00 | | 99.21 |

Der Verlust kommt auf Rechnung hartnäckig zurückgehaltener Feuchtigkeit. SEUBERT u. ELTEN.

E. *Bleisulfate*. E¹. Pb₂SO₄. *Blei(1)-sulfat*, *Bleisubsulfat* (*Bleimonosulfat*). — 1. Aus Pb₂O und vorerhitztem Methylsulfatdampf bei 280°. Dauer 75 Min. Arbeitsweise und App. wie bei PbBr, aber ohne Trockenmittel und mit el. Erhitzung der Leitungsrohre. Das Pb₂O kann allein oder im Gemenge mit dem 4fachen Gew. SiO₂ verwendet werden. Bei 310° und Abwesenheit von SiO₂ mischen sich weiße Kristalle bei. H. G. DENHAM (*J. Chem. Soc.* 115, (1919) 111). — 2. Entsteht kathodisch bei der normalen Entladung des Bleisammlers. C. FÉRY (*Bull. soc. chim.* [4] 25, (1919) 223). — Dunkeleisengrau, DENHAM; schwarz. Leitet el. wenig. Leicht zu PbSO₄ oxydierbar. FÉRY. Erhitzen um 120° über den Schmp. des Pb ändert das Aussehen nicht und scheidet kein Pb ab. In einem Gemenge von PbSO₄ und fein verteiltem Pb müßte das Aussehen des letztern ein anderes werden. L. in A. mehr als PbSO₄, unter Zers. in W. Die gesättigte Lsg. in A. hat bei 25° einen Widerstand von 75 000 Ohm. (die des PbSO₄ 93 000, A. 90 000); die in W. 3100 an der Luft, 3200 in der Leere (die des PbSO₄ 3030, W. 27 000). Säuren zers. schnell in Pb und Blei(2)-salz. Sd. (NH₄)₂C₂H₃O₂-Lsg. scheidet Schwammblei ab. — Gef. 81.25, 81.62, 81.30, 81.29% Pb; 18.65, 18.56, 18.80, 18.62 SO₄ (ber. 81.18; 18.82). DENHAM.

E². *Blei(2)-sulfate*, *Bleisulfate*, *Plumbosulfate*. a) *Basisch*. a¹) *Allgemeines* und *Verschiedenes*. — S. a. S. 282, 289 u. 300. — Das Schmelzdiagramm ergibt die Verbh. 4PbO,SO₃; 3PbO,SO₃; 2PbO,SO₃. SCHENCK u. RASSBACH. Auch 5PbO,SO₃ ist durch die Gleichgewichte im System gegeben. REINDERS. — Der Schmp. von PbSO₄ wird durch PbO stark erniedrigt. Aus 1 Mol. PbO mit 1 Mol. PbSO₄ [s. a. E¹] erhält man ein leicht schm. farbloses Gemisch, aus dem beim Erkalten wasserhelle Säulen anschießen; mit 2 Mol. bei anfangender Weißglut eine Schmelze,

die faserig erstarrt; mit 4 oder 8 Mol. ein weißes durchscheinendes, etwas kristallinisches Glas. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 43, (1830) 287).

1. Aus schm. PbO und SO₂ entstehen basische Sulfate. SCHENCK [S. 195.] — 2. Setzt man H₂SO₄ allmählich unter ständigem Rühren zu PbO oder verreibt man PbSO₄ mit W. zu einer Paste und trägt nach und nach PbO ein, so entstehen Pb(OH)₂, PbSO₄; 3Pb(OH)₂, 2PbSO₄; Pb(OH)₂, 2PbSO₄. Die Verbb. sind rein weiß und decken als Farben gut. TOELLE u. VOM HOFE (*D. R.-P.* 186 972 u. 187 946, 17. 5. 1905; *C.-B.* 1907, II, 1719, 1720). — 3. Aus PbSO₄ beim Erhitzen [S. 296]; durch Digerieren mit etwas NaOH oder Erhitzen mit basischem Bleinitrat oder -acetat; aus PbO nach CARSTEN u. MARIOTT durch Erhitzen mit NaCl und wenig H₂SO₄. KALKOW bei F. ULLMANN (*Enzyklop. d. techn. Chem., Berlin u. Wien* 1915, II, 696). — 4. Aus Bleiglanz beim Rösten [vgl. F., S. 161], namentlich durch Oxydation des verflüchtigten. Dieses BARTLETT-Verf., das überwiegend mit zinkhaltigen Bleierzen ausgeübt wird, liefert die Anstrichfarbe *sublimiertes Bleiweiß*. Man verbläst das Erz mit CaO und etwas C im Herdofen auf Stein und Flugstaub und erbitzt letztern in Röhren unter Zuführung von Luft, sodaß PO, PbSO₄ und ZnO entstehen. LEWIS u. BARTLETT (*Times; Chem. Ztg.* 10, (1886) II, 161); auch bei HOFMAN (*The Metall. of Lead*, S. 138), C. SCHNABEL (*Handb. Metallhüttenk., 2. Aufl., Berlin* 1901, I, 600). Das „sublimierte Bleiweiß“ enthält [wohl als Gemenge] im Mittel 78,5% PbSO₄, 10,0 PbO und 5,5 ZnO. J. A. SCHAEFFER (*J. Ind. Eng. Chem.* 6, (1914) 200). — *Abänderungen:* Mit Brikettieren. F. G. BREYER, J. A. SINGMASTER u. A. E. HALL für NEW JERREY ZINC Co. (*Engl. P.* 149 925, 24. 11. 1919; *C.-B.* 1921, II, 66). Man verdampft das fein gemahlene Erz im Kern einer Gebläseflamme und bringt den Dampf in eine hoch erhitze oxydierende Atm. E. E. BANES (*J. R.-P.* 251 481, 24. 6. 1911; *C.-B.* 1912, II, 1507). Man drückt Luft durch eine Säule von glühendem Koks, verdampft PbS in dem CO und führt Luft zu. J. B. HANNAY (*D. R.-P.* 155 106, 30. 11. 1901; *C.-B.* 1905, I, 487); J. B. HANNAY u. S. B. WILSON (*D. R.-P.* 245 361, 3. 3. 1909; *C.-B.* 1912, I, 1410). Bei mindestens 2760° im el. Ofen verflüchtigtes PbS wird mit O-haltigen Gasen (vorerhitzter Luft) behandelt. Das Gemenge von PbS, [PbSO₃?], PbSO₄ und etwas PbO liefert mit trockenem Oel eine Anstrich- oder Malerfarbe. G. M. C. SYNDICATE LTD. (*D. R.-P.* 321 520, 6. 4. 1916). Man mischt PbS-Dampf unmittelbar vor dem Eintritt in eine wassergekühlte Rk.-Kammer mit Luft. S. B. WILSON u. PUREX LTD. (*Engl. P.* 133 367, 4. 7. 1918). — Beim Erhitzen gelb, nach dem Erkalten wieder weiß. D. STRÖMHOLM (*Z. anorg. Chem.* 38, (1904) 442). Beim Erhitzen gibt die Luft eine Absorptionsbande von 90° ab (Bleiweiß bei 60° bis 65°). Die basischen Sulfate reagieren (entgegen Bleiweiß) nicht auf Leinöl. E. C. C. BALY (*J. Soc. Chem. Ind.* 31, 515; *C.-B.* 1912, II, 1046). — Ein [etwas] basisches Bleisulfat (72,74% PbO, 24,90 SO₃, 2,36 CO₂ und Verunreinigungen), das als „ungiftiges Weißblei“ in den Handel gebracht wurde, ist ebenso giftig wie die anderen Bleifarben. H. KIONKA (*D. Med. Wchschr.* 22, (1896) 281); K. B. LEHMANN (*Hyg. Rdsch.* 1895, 973).

a²) *Einzelne Verbindungen.* — S. a. S. 282 u. unter a¹). — α) 5PbO, SO₃. Bzw. 4PbO, PbSO₄ [?]. — Bildet sich vielleicht bei der Entladung des Akkumulators. D. A. MAC INNES (*Am. Electrochem. Soc.; Chem. Met. Engng.* 22, (1920) 727).

β) 4PbO, SO₃, xH₂O. Bzw. 3PbO, PbSO₄, xH₂O. ³/₄ basisches Salz. — β¹) *Wasserfrei.* — Man schm. nach B. [S. 289] etwas mehr als 3 Mol. PbO mit 1 Mol. PbSO₄. F. REINDERS mit F. GOUDRIAAN (*Z. anorg. Chem.* 93, (1915) 225). — Das Eutektikum mit PbO liegt bei 820°, SCHENCK u. RASSBACH; vielleicht schon bei 780° oder 790°. REINDERS (226). — Gef. 70% [basisches] PbO (ber. 68,8). REINDERS (225).

β²) *Mit 1 Mol. H₂O.* Bzw. 2PbO, Pb(OH)₂, PbSO₄ oder Pb₄O₂(OH)₂SO₄. — S. a. unter B. — 1. Bleihydroxyd wird mit wss. (NH₄)₂SO₄ versetzt, bis die Fl. schwefelsäurefrei wird. [Vgl. 6PbO, N₂O₅, H₂O S. 269.] K₂SO₄ ergibt nur etwa ¹/₁₅ der möglichen Alkalität. STRÖMHOLM (442). — 2. Man schüttelt fein zerriebenes 3PbO, H₂O und PbSO₄ (4 und 1,5 g, d. h. etwas mehr als 1:1 Mol.) mit W. (500 ccm) bei 18° 3 Tage, dann den Bodenkörper anhaltend mit öfter

erneuertem W. (je 4.5 l), bis die Leitfähigkeit und der Pb-Gehalt der Lsg. klein geworden sind, und trocknet über Natronkalk in der Leere. M. PLEISSNER (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 26, (1907) 428). — Weiße M. aus sehr kleinen Kristallen. STRÖMHOLM. Nicht völlig weiß. Löslichkeit bei 18° 0.106 Millimole Pb in 1 l (22.0 mg Pb, 26.2 mg Salz); spez. Leitvermögen der Lsg. $\kappa \times 10^{-6} = 9.3$. PLEISSNER. — Gef. 90.14% PbO, 8.06 SO₃, 1.85 H₂O, Summe 100.05 (ber. 90.10, 8.08, 1.82). STRÖMHOLM. Gef. 83.3 und 83.1% Pb, 2.3 H₂O (ber. 83.62, 1.82). PLEISSNER.

γ) 3PbO,SO₃. Bzw. 2PbO,PbSO₄. $\frac{2}{3}$ basisches Salz. — Erhitzt man ein Gemenge von fein geschabtem Pb und PbO,PbSO₄ im evakuierten geschlossenen Rohr, so tritt bei 700° Rk. ein nach $Pb + 4(PbO,PbSO_4) = 3(2PbO,PbSO_4) + SO_2$ und das Gleichgewicht stellt sich bei 789° (98 mm) ein. REINDERS (223). — Hat bei 450° einen Umwandlungspunkt. SCHENCK u. RASSBACH.

δ) 5PbO,2SO₃. Bzw. 3Pb(OH)₂,2PbSO₄. — S. unter B.

ϵ) 2PbO,SO₃,xH₂O. ϵ^1) Wasserfrei. PbO,PbSO₄. Oder Pb₂O(SO₄). — S. a. S. 282 und 283 sowie unter PbSO₄. — Natürlich als *Lanarkit*. Als solcher wurde von alten Mineralogen die natürliche Verb. Pb₂(SO₄)(CO₃) angesehen. — 1. Aus gleichen Molen Pb und PbSO₄ im Tiegel bei Dunkelrotglut. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. enthält die M. noch 1.41% S. H. C. JENKINS u. E. A. SMITH (*J. Chem. Soc.* 71, (1897) 671). Man erhitzt ein inniges Gemenge von fein geschabtem Pb und von gefälltem PbSO₄ (1:10 Mol.) 3 Stdn. auf 600° in einem evakuierten zugeschm. Glasrohr. Vom Pb wandeln sich $\frac{2}{5}$ nach $4Pb + 5PbSO_4 = 4(PbO,PbSO_4) + PbS$ um. REINDERS (220). — 2. Aus PbS und PbO [s. unter PbS, S. 282]. — 3. Aus PbS im Gemenge mit 3 bis 7 Mol. PbSO₄ (beide Verbb. gefällt) durch Erhitzen auf 582° unter 26 mm Druck bis 688° unter 346 mm. REINDERS (217). — 4. Beim Schm. von PbO mit 39 bis 60% PbSO₄ erhält man MM., die reich an ϵ^1) sind (neben γ) und sich leicht mit Pb, PbS und SO₂ ins Gleichgewicht stellen. Es ist eine bestimmte Spannung des SO₂ vorhanden, die mit steigender Temp. zunimmt: 681° 16 mm, 716° 42, 741° 81, 759° 130, 770° 184, 780° 217, 795° 306, 810° 440, 821° 548, 830° 710. SCHENCK (179). — 5. Man digeriert PbSO₄ mit NH₃, KÜHN (*Arch. Pharm.* [2] 50, (1847) 281), mit 1- bis 2%ig. einige Tage, REINDERS (221), bis die Fl. alkal. wird. STRÖMHOLM (443). [s. a. unter PbSO₄, S. 299.] — 6. Aus 1 Mol. PbSO₄ und $\frac{1}{3}$ Mol. 3PbO,H₂O (2.5:1.89 g) wie β^2). Zum Behandeln des Bodenkörpers ist weniger W. (400 ccm) kürzere Zeit nötig. Bei 1: $\frac{1}{2}$ Mol. entsteht ein Gemenge mit β^2). PLEISSNER (430). — 7. Man schüttelt PbSO₄ mit immer neuen Mengen Pb(OH)₂-Lsg. (aus Pb und O-haltigem W.), bis die Zers. der über dem Bodenkörper stehenden Fl. sich zu ändern beginnt, und dann noch einige Male mit W. Trocknen über Natronkalk. PLEISSNER (431). — 8. Man setzt PbO,Pb(CO₂H)₂ zu überschüssiger Na₂SO₄-Lsg. Trocknen über CaCl₂. BARFOED (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1869, Nr. 3, 13). — 9. Aus PbO,Pb(C₂H₃O₂)₂ und Na₂SO₄ Kristalle. Man setzt zur Lsg. von 20 g Pb(C₂H₃O₂)₂,3H₂O die von 2.3 g NaOH und gießt das Filtrat in eine h. Lsg. von 100 g Na₂SO₄,10H₂O. [Analyse s. unten.] Größere Kristalle durch Diffusion: Man füllt einen 2 l-Cylinder mit einer Lsg. von 200 g Pb(C₂H₃O₂)₂,3H₂O und 23 g NaOH, stellt ihn in einen größeren mit der konz. Lsg. von 300 g Na₂SO₄,10H₂O und schichtet über die Lsgg. ausgekochtes W. Nach einiger Zeit erscheinen im äußeren Gefäß einige mm lange Nadeln, die meist aus der Länge nach aneinander gelagerten kleinen Prismen bestehen. Später treten auch abgeplattete Prismen von PbSO₄ auf. A. DE SCHULTEN (*Bull. soc. franç. minér.* 21, (1898) 142).

Lanarkit ist monoklin prismatisch; 0.8681 : 1 : 1.3836; $\beta = 91^\circ 49'$. Nach der b-Achse verlängerte Kristalle von a{100} vorherrschend, c{001}, u{103}, am Ende z{131} vorherrschend und untergeordnete Flächen mit sehr komplizierten Indices. (001):(103) = $27^\circ 34\frac{1}{2}'$; (100):(001) = $88^\circ 11'$; (001):(131) = $76^\circ 42'$; (131):(131) = $130^\circ 36'$; (131):(100) = $69^\circ 9'$; (100):(103) = $60^\circ 36'$. Spaltbar nach c vollkommen. SCHRAUF (*Z. Kryst.* 1, (1877) 31). Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst. Leipz.*, 1908, II, 440). Nach (5) weiße sehr voluminöse M. ohne deutliche Kristallstruktur. STRÖMHOLM. Nach (8) in der Kälte sofort amorpher Nd., der sich allmählich teils zu klaren Kristallen, teils zu undurchsichtigen, mit kleinen Nadeln besetzten Körnern umwandelt; in der Hitze wasserhelle ziemlich große mkr. Nadeln oder schmale, oft gezahnte Blättchen. BARFOED. Nach (9) farblose, durchsichtige, glänzende Nadeln; Form und Kombinationen wie bei dem natürlichen Lanarkit; (100):(001) = $87^\circ 45'$, (100):(103) = etwa 60° . DE SCHULTEN. — D. 6.8 beim natürlichen, PISANI; D.¹⁵ 6.923 beim künstlichen. DE SCHULTEN. Starke negative Doppelbrechung; Achsenebene {010}; Achsenwinkel in Oel $65^\circ 3'$ rot, $63^\circ 55'$ grün. PISANI. — Lanarkit ist gelblichweiß bis grau oder dunkel grünlichweiß, mit diamantähnlichem Perlmutterglanz auf a, Fettglanz auf einigen andern Flächen. — Schm. beim Erhitzen leichter als PbSO₄ und wird gelb, beim Erkalten wieder weiß. BARFOED. Die bei lebhafter Rotglut erhaltene Schmelze erstarrt zu verfilzten langen Prismen. DE SCHULTEN. — Nicht völlig unl. in Wasser. BARFOED. Löslichkeit bei 18° 0.050 Millimole Pb in 1 l (10.6 mg Pb, 13.4 mg Salz); spez. Leitfähigkeit der Lsg. $\kappa \times 10^6 = 8.8$. PLEISSNER. — Säuren, selbst verd. Essigsäure, zers. [HNO₃ natürliches unter Brausen] unter Lösen des betr. Bleisalzes und Abscheidung von PbSO₄. BARFOED. — PbS liefert beim Erhitzen im evakuierten Rohr nach REINDERS (222) [vgl. dazu SCHENCK u. RASSBACH] die Rk. $2(\text{PbO}, \text{PbSO}_4) + 3\text{PbS} \rightleftharpoons 7\text{Pb} + 5\text{SO}_2$ unter Auftreten der Drucke:

| | | | | | | |
|----|------|-----|-----|------|-----|-----|
| t° | 712 | 740 | 750 | 753 | 770 | 790 |
| p | 27.5 | 63 | 78 | 87.5 | 123 | 233 |

| | | STRÖMHOLM. | | REINDERS. | BARFOED. | DE SCHULTEN. |
|-----------------------|-----|------------|-------|-----------|----------|--------------|
| | | nach (5) | | (5) | (8) | (9) |
| 2PbO | 446 | 84.79 | 84.85 | 84.88 | 84.67 | 84.07 |
| SO ₃ | 80 | 15.21 | 14.89 | | 15.33 | 15.66 |
| 2PbO, SO ₃ | 526 | 100.00 | 98.74 | | 100.00 | 99.73 |

Gef. nach (6) 78.6 und 78.7% Pb (ber. 78.69); nach (3) 78.1 und 78.6. PLEISSNER. — Die über CaCl₂ getrocknete Verb. verliert bei starkem und anhaltendem Erhitzen nur 0.4% H₂O, ist also wasserfrei. BARFOED. Spuren W. sind bei der Analyse abgezogen. STRÖMHOLM (443).

Lanarkit aus Leadhills, D. 6.8, gibt 82.73% PbO, 15.10 SO₃, 0.83 Glühverlust, Summe 98.66, F. PISANI (*Compt. rend.* 76, (1873) 114); 42.89 PbO, 57.70 PbSO₄, Summe 100.59 (ber. 42.40, 57.60), Glühverlust bei 100° 0.008%, Rotglut 0.149, St. MASKELYNE u. FLIGHT (*J. Chem. Soc.* [2] 12, (1874) 103); 84.03 PbO, 15.19 SO₃, Glühverlust 0.48. COLLIE (*J. Chem. Soc.* 1887).

ε²) Mit 1 Mol. H₂O. Bzw. Pb(OH)₂, PbSO₄. — S. unter a¹).

ζ) 5PbO, 3SO₃ [?]. — Soll bei der Entladung des Akkumulators entstehen. — Lederfarben. FRANKLAND. [S. S. 236.]

η) 3PbO, 2SO₃, H₂O. Bzw. Pb(OH)₂, 2PbSO₄. — S. unter a¹).

θ) 6PbO, 5SO₃ [?]. — Aus PbSO₄ bei 705° . HOFMANN u. WANJUKOW. [Näheres s. bei PbSO₄, S. 297.]

b) Normal. PbSO₄. — Bleisulfat, Bleimonosulfat, Plumbosulfat. — α) Vorkommen. — Natürlich als Bleivitriol, Vitriolbleierz oder Anglesit; auch als Sardinian. Anglesit ferner als Neubildung in den Bleischlacken von Laurion und in Bleiröhren römischer Thermen zu Bourbonne-les-Bains, A. LACROIX (*Compt. rend.* 123, (1896) 955); in erstern sehr selten, entweder mit Matlockit oder mit Laurionit vergesellschaftet, beide Arten verschieden im Aussehen, [s. a. bei den Bleioxychloriden], A. LACROIX u. A. DE SCHULTEN (*Bull. soc.*

franc. minér. 31, (1908) 89); auf dem Pb eines Wracks (neben PbS, PbCl₂ und Leadhillit). A. RUSSELL (*Miner. Mag.* 19, (1920) 64). In den Auswürfen des Vesuvus. [S. Darst. (3) unter β².] ZAMBONINI. Als *Hüttenerzeugnis* beobachtet von HAUSMANN (*Abh. Götting.* 4; *J. B.* 1850, 26). Kristalle in Höhlungen alter Bleischlacken von Poullaouen (Finistère). L. MICHEL (*Bull. soc. franc. minér.* 31, (1909) 275). Nicht krist. im Flugstaub der Bleiöfen. In ihm entsteht es hauptsächlich aus PbO und SO₂ oder durch Abröstung von verflüchtigtem PbS. F. O. DOELTZ u. C. A. GRAUMANN (*Metall.* 3, (1906) 442). In einer *Bleikammer* wurden wegen Vorherrschens von NO₂ die Platten schnell zerfressen unter B. von PbSO₄ in Gestalt von seidenglänzenden Nadeln und Blättchen, D. 6.07. KUHLMANN (*Ann.* 38, (1841) 366).

β) *Bildung und Darstellung.* β¹) *Amorph.* — 1. Aus Pb und SO₂ über dem Schmp. des Pb, aber unter 400° neben PbS unter vorübergehender B. von SO₃. H. C. JENKINS u. E. A. SMITH (*J. Chem. Soc.* 71, (1897) 674). — 2. Erhitzen von Pb mit konz. H₂SO₄, langsam durch wss. H₂SO₄ bei Ggw. von Luft. [Ältere Angabe.] [S. a. S. 79.] Wird das Pb zunächst mit Cu, Ag oder Hg überzogen, so beginnt die Einw. von rauchender H₂SO₄ bei 90° bis 100° und setzt sich ohne äußere Wärmezufuhr fort. P. A. MACKAY (*Engl. P.* 155 945, 18. 10. 1919; *C.-B.* 1921, II, 633). Bildungswärme aus Pb, S, O₄ 214 W.E., BERTHELOT (*Compt. rend.* 84, (1877) 676); aus Pb, O, SO₃, H₂O 75.55; Pb, O₂, SO₂ 145.1, aus den Elementen 216.2, J. THOMSEN (*Ber.* 5, (1872) 170; *J. prakt. Chem.* [2] 5, (1872) 248; 12, (1875) 96; *Thermochem. Unterss.* III, 337); ber. aus der des PbCl₂ 218.8. P. GÜNTHER (*Z. Elektrochem.* 23, (1917) 199). — 3. Durch Elektrolyse von H₂SO₄ mit Pb-Anode. Wechselstrom erzeugt in sehr verd. H₂SO₄ an den Bleidraht-Elektroden ein blaßgrünlich-gelbes Leuchten, während sich unter ziemlich schnellem Lösen der Elektroden feines PbSO₄ bildet, das durch Zerstören des Lichts die ganze Fl. zum Leuchten bringt. Bei Gleichstrom tritt die Lichterscheinung nicht auf. C. G. SCHLUEDEBERG (*J. Phys. Chem.* 12, (1908) 623). Das grünlichweiße Leuchten ist schwach bei H₂SO₄ 1:10 und wird mit steigender Konz. glänzender und weißer. (Statische Entladung in konz. H₂SO₄?) J. A. WILKINSON (*J. Phys. Chem.* 13, (1909) 695). — 4. Aus Pb und den Lsgg. anderer Sulfate. Bildungswärme bei Substitution von Mg durch Pb 6.17562 WE. J. THOMSEN (*Ber.* 7, 452; *J. B.* 1874, 120). Rk.-Wärme Pb + Hg₂SO₄ → PbSO₄ + 2Hg (aus der freien Energie von 41 200 cal. in der Zelle Bleialmagam-PbSO₄-Na₂SO₄, 10H₂O-Hg₂SO₄-Hg) 41 785 cal. W. E. HENDERSON u. G. STEGEMAN (*J. Am. Chem. Soc.* 40, (1918) 84). — 5. Aus geschm. Pb und konz. H₂SO₄, H₂S₂O₈ oder (NH₄)₂S₂O₈. Rührt man die M. mit einem Glasstabe, so folgt diesem beim Abkühlen ein bläulich weißer Lichtstreifen. WILKINSON (705). — 6. Aus PbO, Pb(OH)₂, Pb₃O₄ oder PbO₂, leichter noch aus PbCO₃, auch aus Pb(C₂H₃O₂)₂ beim Kochen mit S und W. neben PbS. J. B. SENDERENS (*Bull. soc. chim.* [3] 6, (1891) 802). [S. a. S. 195.] — 7. Aus PbO durch SO₂ HAMMICK [s. 195], durch SO₃ leicht bei 900°, F. O. DOELTZ u. C. A. GRAUMANN (*Metall.* 3, (1906) 441); aus PbO oder Hydroxyd durch H₂SO₄. [Ältere Angabe.] PbO, SO₃ = 60.5 WE. BERTHELOT (*Compt. rend.* 77, (1873) 24). Neutralisationswärme von PbO durch H₂SO₄ = 19.9 WE., BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [6] 21, (1890) 356); durch verd. (gefällt) = 23.4, THOMSEN, 21.4, BERTHELOT (*Compt. rend.* 78, (1874) 477); von Pb(OH)₂ + 21.4. GUNTZ (*Ann. Chim. Phys.* [6] 3, (1884) 64). Das durch Zerstäuben von geschm. Pb erhaltene Oxydgemisch wird sofort in verd. H₂SO₄ eingeführt und in einem Drehgefäß mit h. Luft behandelt. A. H. EYLES, H. ST. RAPELYE u. A. APPLIGATE (*D. R.-P.* 127 460, 21. 12. 1897). — 8. Aus Pb₃O₄ oder PbO₂ und SO₂, schon bei gewöhnlicher Temp., auch durch wss. SO₂; durch h. konz. H₂SO₄. [Näheres S. 222, 223.] PbO nimmt bei gewöhnlicher Temp. nicht den Dampf der wasserfreien Schwefelsäure auf. H. ROSE (*Pogg.* 32, (1834) 94). — 9. Aus PbO₂ und SOCl₂ im geschlossenen Rohr bei 150°. NORTH u. HAGEMAN [Vgl. S. 223.] — 10. Geeignete Abröstung von PbS. Kann so im Flugstaub der Bleiöfen entstehen. [S. oben.] Näheres auch bei F. DREMPWOLFF (*Met. Erz* 11, (1914) 619). [S. a. S. 33 und 282, 283.] Ggw. von CaO begünstigt die B. des PbSO₄. C. v. ERNST (*Riv. servitio min.* 1898; *Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* 47, (1899) 619). — 11. Verreiben von PbS mit KHSO₄. E. JANNETTAZ (*Compt. rend.* 77, (1873) 138; 78, (1874)

852). — 12. Aus andern Bleisalzen und H₂SO₄. [S. a. S. 145, 164 ff.]. Man wäscht den Nd. mit 0.7%ig. (NH₄)₂SO₄-Lsg. und glüht. L. L. DE KONINCK (*Bull. soc. chim. Belg.* 21, (1907) 141). Scheidet sich langsamer ab als PbJ₂. A. FINDLAY (*Z. physik. Chem.* 34, 409; *C.-B.* 1900, II, 618). Beim Fällen von gesättigter Pb(C₂H₃O₂)₂-Lsg. mit konz. H₂SO₄ oder sd. mit gesättigter Na₂SO₄-Lsg. tritt kein Leuchten auf. WILKINSON (707). Läßt man zu Pb(C₂H₃O₂)₂-Lsg. im Kapillarrohr H₂SO₄ oder K₂SO₄ treten, so sinkt der sehr feine Nd., der zuerst kolloid zu sein scheint, erst in Monaten nieder. W. P. DREAPER (*Koll. Z.* 14, (1914) 163). In Bleisalze enthaltenden Gallerten als weiße Schicht. J. HAUSMANN (*Z. anorg. Chem.* 40, (1904) 110). Gießt man auf Gelatine- oder Agargele, die etwas Pb(NO₃)₂ enthalten, nach dem Erstarren Na₂SO₄-Lsg., so entstehen im Zwischenraum kugelförmige Zusammenhäufungen, die über 1 mm groß werden können. E. HATSCHKE (*Z. Chem. Ind. Koll.* 8, (1911) 193; *J. Soc. Chem. Ind.* 30, (1911) 193). Auch aus reiner Handels-HNO₃, die mit Pb(NO₃)₂ gesättigt ist, fällt H₂SO₄ Bleisulfat. A. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] 14, (1878) 236). Bildungswärme aus den Bleihalogeniden s. unter δ) [S. 298]. — 13. Man behandelt die Aufschwemmung von PbCO₃ in Na₂SO₄-Lsg. mit CO₂, am besten unter Druck. F. AUERBACH u. H. PICK (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 45, (1913) 113; *Z. Elektrochem.* 19, (1913) 830).

β²) *Kristallinisch.* — 1. [Das natürliche ist oft Oxydationsprod. des Bleiglanzes.] Siebenjährige Einw. von Bleiglanz auf die gemischten Lsgg. von CuSO₄ und NaCl. Neben andern Verbb. in den Formen des natürlichen. BECQUEREL (*Compt. rend.* 34, 29; *J. B.* 1852, 7). Bleiglanz in KNO₃-Lsg. in einem luftdicht geschlossenen Gefäß bedeckt sich in 18 Jahren mit einer ganz dünnen weißen Schicht mit Anglesitkriställchen. Die Fl. enthält H₂SO₄ und KNO₂. G. PIOLTI (*Atti di Torino* 46; *N. Jahrb. Miner.* 1912, I, 393 [II]). — 2. Zusammenschm. von K₂SO₄ mit PbCl₂. Schweres weißes Pulver aus Tafeln. MANROSS (*Ann.* 82, 348; *C.-B.* 1852, 726). — 3. Aus PbCl₂- und SO₃-Dämpfen. So wohl in den Auswürflingen des Vesuv entstanden. F. ZAMBONINI (*Atti Napoli* [2] 13, (1906) Nr. 8; *N. Jahrb. Miner.* 1908, I, 207). — 4. Man überschichtet K₂SO₄-Lsg. mit W. und hängt in letzteres einen Pb-Draht mit einigen g angeschm. PbCl₂. Nach einigen Wochen Kristalle von der Form des Bleivitriols. MANROSS. — 5. Sehr langsame Einw. eines l. Sulfates auf ein l. Pb-Salz. Mittels eines als Heber wirkenden Fadens. MACÉ (*Compt. rend.* 36, (1853) 825). Man füllt die eine Abteilung eines Gefäßes bis zur Höhe der Scheidewand mit Pb(C₂H₃O₂)₂-Lsg., die andere mit Na₂SO₄-Lsg. und überschichtet mit W. Infolge der langsamen Diffusion durch die W.-Schicht sehr schöne dem Anglesit gleiche Kristalle. CH. E. GUIGNET (*Compt. rend.* 103, (1886) 875). Man tropft stark verd. H₂SO₄ (2 g/l) in eine h. Lsg. von 12 g PbCl₂ in 3 l W. und 50 ccm konz. HCl und läßt 3 Wochen stehen. A. DE SCHULTEN (*Bull. soc. franç. minér.* 26, (1903) 106; *Bull. soc. chim.* [3] 29, (1903) 726). — 6. Eisenkies in Pb(NO₃)₂-Lsg. bei Zimmertemp. In 16 Jahren gelblichweißer Flaum winziger Nadelchen und feiner Plättchen mit 74.1% PbO und 26.6 SO₃. Durch die Einw. der Lsg. auf das Mineral hatte sich an diesem außer einer Spur Limonit FeSO₄ und H₂SO₄, aus diesen und aus der Pb-Lsg. Anglesit gebildet, wie es wohl in der Natur stattfindet. PIOLTI (*Atti di Torino* 45; II, 418). — 7. Aus geschm. amorphem. [Aeltere Angabe.] — 8. Aus der Lsg. des amorphen in geschm. NaCl, CaCl₂ und PbCl₂. [Siehe S. 302 u. 303.] — 9. In kleinen Kristallen durch Abdampfen der Lsg. des amorphen in sd. H₂SO₄ zur Trockne. P. GAUBERT (*Bull. soc. franç. minér.* 32, (1909) 41 [II]). — 10. Man erhitzt überschüssiges amorphes PbSO₄ mit verd. HCl (1:2 Vol. W.) im geschlossenen Rohr auf 150°, läßt langsam erkalten, schüttelt, wiederholt das Verf. mehrere Male und wäscht mit k., dann mit sd. W. zur Entfernung der Flittern und Nadeln von PbCl₂. Kurze, bis 1.5 mm große Kristalle. [Messungen im Original.] In mkr. Kristallen durch kurzes Erhitzen mit konz. HCl auf 100°. L. BOURGEOIS (*Bull. soc. franç. minér.* 10, (1887) 325).

γ) *Physikalische Eigenschaften.* γ¹) *Struktur und Aussehen.* — Nach β¹) weiße, lose zusammenhängende MM. oder weiße Pulver; nach β²) und

natürlich meist farblose durchsichtige Kristalle. *Anglesit* ist farblos [teilweise wasserhell, TORBOFFY] bis graulich, MILLOSEVICH (I); violett, gelblich, grünlich, ZAMBONINI [die grüne Farbe rührt von Cu-Salzen, BORNEMANN (*Assoc. miner. sard.* 3, (1898) 6); von FeSO₄, MILLOSEVICH (II) her]; meist fast durchsichtig, FARRINGTON u. TILLOTSON; diamantglänzend. MILLOSEVICH (I). *Anglesit* ist rhombisch bipyramidal; 0.7852:1:1.2894. Nach (5) unter β^2) nach q{011} prismatische Kristalle mit a{100} vorherrschend, α {102}, x{122}, c{001}. SCHULTEN. Nach (2) unter β) tafelförmig durch Vorwalten von {010}, dessen Ränder durch {111} zugeschärft sind. MANROSS. Natürliche Kristalle oft sehr flächenreich; am häufigsten die Formen: c{001}, m{110}, q{011}, α {102}, o{111}, x{122}. (100):(110) = 38° 8'; (001):(101) = 58° 40'; (001):(011) = 52° 12'; (111):(111) = 90° 22'; (001):(111) = 64° 24' $\frac{1}{2}$ '; (001):(122) = 56° 48' $\frac{1}{2}$ '; (122):(122) = 53° 25'; (111):(111) = 67° 42'; (122):(122) = 89° 48'. KOKSCHAROW (*Materialien z. Miner. Russlands, St. Petersburg. 1853*, 58, I, 34; II, 167; III, 243). Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig 1908*, II, 390). Ziemlich vollkommen spaltbar nach c, deutlich nach m. — Die geometrischen Verhältnisse ändern sich mit der Temp. R. KOLB (*Z. Kryst.* 49, 14; *C.-B.* 1911, I, 1316). — Kleine Kristalle aus der Grube der Argentiera della Nurra, Portotorres, sind nach {110} prismatisch und zeigen außerdem {001}, nach b stark gestreift, und {102}. A. PELLOUX (*Atti dei Linc.* [5] 13, (1904), II, 34). Bei den Kristallen aus der Gaeta-Grube, Comersee, herrscht {122} vor. E. REPOSSI (*Atti Milano* 43, (1904) 422; *Z. Kryst.* 42, (1907) 73). *Anglesit* von Broken Hill ist entweder tafelig nach c, mit m, meist auch o im Gleichgewicht mit m, oder d und l treten vor oder das Doma l herrscht. Z. TORBOFFY (*Z. Kryst.* 44, (1908) 61). Bei dem aus dem Tintic-Gebiet, Utah, ist die Ausbildung bald tafelig, bald prismatisch oder pyramidal, hauptsächlich durch Vorherrschen von y{122}. O. C. FARRINGTON u. E. W. TILLOTSON jr. (*Field Columbian Mus. Publ.* 129; *N. Jahrb. Miner.* 1910, I, 357); auch domatisch. Die prismatischen Kristalle dieses V. sind farblos und durchsichtig, die pyramidalen gelblich und trübe. E. H. KRAUS u. A. B. PECK (*N. Jahrb. Miner.* 1916, II, 17). S. a. A. F. ROGERS (*School Min.* 23, (1902) 133; *N. Jahrb. Miner.* 1904, II, 35). *Anglesit* von Malfidano (Sardinien) ist pyramidal (fast nur von {122} begrenzt) oder tafelförmig nach {001}, oder prismatisch, nach der y-Achse verlängert, mit vorherrschendem {104}, oder nach der z-Achse verlängert mit vorherrschendem {110}. F. MILLOSEVICH (*Atti dei Linc.* [5] 7, (1898) 248; 9, (1900) 153; *N. Jahrb. Miner.* 1900, I, 3; 1901, I, 364 [I]). Formen beim *Anglesit* von Monteponi (Sardinien): P. HERMANN (*Z. Kryst.* 39, (1904) 463); bei dem von Montevicchio: F. MILLOSEVICH (*Riv. miner. crist. ital.* 30, (1903); *N. Jahrb. Miner.* 1904, I, 346 [II]). Nach der Makrodiagonale verlängerte Kristalle mit {100}, {010}, {011}, {201}, {110}, {120}, {111}, {551}, {661}, {12·12·1} von Felsö-Vissó. A. FRANZENAU (*A. magy. tud. Akad. Ertesitője* 13, (1879) 10; *Z. Kryst.* 8, (1884) 532). Kristalle aus dem Coeur d'Alene-Bezirk, Idaho: G. V. SHANNON (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 47, (1919) 287). Zusammenstellung der kristallographischen Literatur bei V. VON LANG (*Ber. Wien. Akad.* 36, (1859) 241) und HERMANN; siehe ferner DAUBER (*Pogg.* 108, 444; *J. B.* 1859, 810); HESSENBERG (*Abh. Senckenb. naturf. Ges., 4. Reihe der miner. Not.*; *J. B.* 1863, 832; 1865, 901). Wachstum der Kristalle: O. LEHMANN (*Z. Kryst.* 1, (1877) 453). Häufig Pseudomorphosen nach Bleiglanz; kann dann noch nach den Würfelflächen spaltbar sein. — Der *Sardinian* krist. monoklin. Auch künstliches ist anscheinend dimorph (enantiotrop), Umwandlungspunkt bei 850°. R. SCHENCK u. W. RASSBACH (*Ber.* 41, 2917; *C.-B.* 1908, II, 1494). — Isomorph mit Baryt, Cölestin und Aragonit. Kann mit BaSO₄ zusammenkrist. A. FOCK (*Z. Kryst.* 28, (1897) 365). Näheres darüber bei GAUBERT (*Compt. rend.* 143, (1906) 776; II, 147). Die Kristallform des CaSO₄ wird durch PbSO₄ verändert. GAUBERT (II, 145). — Adsorption von organischen Farbstoffen: R. MARC (*Z. physik. Chem.* 75, (1911) 710).

γ^2) *Andere physikalische Eigenschaften.* — Härte 2.75 bis 3; D. des *Anglesits* 6.1691, KARSTEN, 6.298, MOHS, bis 6.39, *Anglesit* von Müsen 6.329, H. SCHRÖDER (*Pogg. Ergänz.* 6, 563; *J. B.* 1879, 31); aus Utah 6.35. KRAUS u. PECK. D.¹⁵ 6.393 nach (5) unter β^2). SCHULTEN. D. des gefällten 6.212, SCHRÖDER; 6.380. R. POPPER (*Z. anal. Chem.* 18, (1879) 25). — Schm. in der Glühhitze und erstarrt beim Erkalten kristallinisch. [Ältere Angabe.] Schmp. 937°, W. RAMSAY u. N. EUMORFOPOULOS (*Phil. Mag.* [5] 41, 366; *J. B.* 1896, 329); (durch Extrapolation; vorher Zers. [s. unter δ]) etwa 1080°, W. GRAHMANN (*Z. anorg. Chem.* 81, (1913) 257); 1000° über 1010°, G. CALCAGNI u. D. MAROTTA (*Atti dei Linc.* [5] 21, (1912) II, 240); scheint über 1100° zu liegen.

SCHENCK u. RASSBACH; R. SCHENCK (*Physik. Chem. der Metalle, Halle 1909*, 178). Die Kristallisationswärme scheint ziemlich gering zu sein. GRAHMANN. Umwandlung bei 850°, H. FRIEDRICH (*Metall.* 7, (1910) 329), CALCAGNI u. MAROTTA, SCHENCK u. RASSBACH; bei 852° (in 60 Sek.). GRAHMANN. Die Erstarrungskurve zeigt bei 950° die Andeutung eines Haltepunktes, der aber in derselben Höhe auch bei Mischungen mit 0 bis 40% PbO auftritt. SCHENCK u. RASSBACH. Erhitzen ändert die geometrischen und optischen Verhältnisse der Kristalle. KOLB. — Anglesit ist positiv doppelbrechend; Achsenebene {010}; 1. Mittellinie a-Achse. Brechungsindices nach ARZRUNI:

| Linie | α | β | γ |
|-------|----------|---------|----------|
| C | 1.8698 | 1.8750 | 1.8863 |
| D | 1.8771 | 1.8823 | 1.8937 |
| F | 1.8955 | 1.9010 | 1.9126 |

Bei höherer Temp. nehmen zumal β und γ stark ab. $2V = 75^\circ 24'$ bei 200° = 89° 17'. Vgl. a. GROTH. Bei gewöhnlicher Temp. werden bei Anglesit $\gamma-\alpha$ und $\gamma-\beta$ mit abnehmender Wellenlänge größer, während $\beta-\alpha$ fast gleich bleibt. Mit steigender Temp. nehmen die Brechungsexponenten für alle Linien, sowie die Doppelbrechung $\gamma-\alpha$ und $\gamma-\beta$ ab, $\beta-\alpha$ zu. Die Dispersion G—B wächst mit steigender Temp. verhältnismäßig stark. KOLB. Reflexionsvermögen im langwelligen Teil des Spektrums a 63 (98), b 67 (97) μ . H. TH. LIEBISCH u. H. RUBENS (*Ber. Berl. Akad.* 1919, 198; *C.-B.* 1919, I, 918). Anglesit zeigt große Reflektionsbanden bei 4.55 und 9.1 μ , die für die SO₄-Gruppe charakteristisch sind. W. W. COBLENTZ (*Bull. Bur. Stand.* 2, (1906) 477). Fluoreszenz blau. J. A. WILKINSON (*J. Phys. Chem.* 13, (1909) 723). Röntgenbild von Anglesit: F. M. JAEGER u. H. HAGA (*Verlag Akad. Amst.* 24, (1916) 1410). — DE. 15.80, CH. B. THWING (*Z. physik. Chem.* 14, (1894) 286); 28 ($\lambda = 75$ cm). W. SCHMIDT (*Ann. Phys.* [4] 11, (1903) 114). Anglesit leitet el. schlecht. G. CESÀRO (*Bull. Acad. Belg.* 1904, 115; *Z. Kryst.* 42, (1907) 200).

δ) *Chemisches Verhalten.* 1. *Luft, Erhitzen, Sauerstoff.* — Natürliches ist zuweilen teilweise in PbCO₃ umgewandelt. L. MICHEL (*Bull. soc. franç. minér.* 13, (1890) 212). Für sich in der stärksten Hitze unzersetzbar. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 20, (1822) 275). Färbt sich beim Glühen im offenen oder lose bedeckten Gefäß und verliert an Gew. ERDMANN (*J. prakt. Chem.* 62, (1854) 381). Zers. sich [in ruhender Atm.] zwischen 900° und 1000° (unter dem Schmp.) sehr stark, nach dem Schm. unter lebhaftem Schäumen, GRAHMANN; [im N-Strom?] bei 900° wenig, bei 1000° stark (in 1½ Stdn. gef. 14.3% Gew.-Verlust, ber. 26.43% SO₃). F. O. DOELTZ u. C. A. GRAUMANN (*Metall.* 3, (1906) 441). Beim Erhitzen im offenen Rohr im trocknen Luftstrom beginnt die Zers. bei 637° und wird kräftig bei 705°, wobei 6PbO,5SO₃ entsteht. Dieses zers. sich weiter bei 952°, kräftig bei 962° zu 2PbO,SO₃(?). H. C. HOFMAN u. W. WANJUKOW (*Bull. Am. Inst. Min. Eng.* 1912, 889; *Z. Kryst.* 55, (1915) 111). SO₃ ist vollständig zu entfernen durch Weißglühen (0.3 g; 30 Min.) im offenen Tiegel, BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* [4] 12, (1867) 426), oder durch Glühen mit SiO₂ oder Thon. BERTHIER. — Geht anodisch in PbO₂ über bei Elektrolyse 1½- bis 2%ig. Na₂SO₄ oder MgSO₄-Lsg. C. LUCKOW (*D. R.-P.* 105143, 4. 9. 1895).

2. *Wasserstoff, Wasser, Alkali- und Erdalkalihydroxyde.* — Beim Glühen im H-Strom entstehen H₂O, SO₂ und zuletzt H₂S, während ein Gemenge von Pb und PbS zurückbleibt. ARFVEDSON (*Pogg.* 1, (1824) 73). Noch vor dem Glühen entweicht H₂O und SO₂, das sämtlichen O und die Hälfte des S enthält. Der Rückstand von Pb und PbS gibt bei stärkerer Hitze den übrigen S als H₂S ab. Die Zers.-Prodd. treten genau in den der Gleichung 2PbSO₄ + 14H = 2Pb + SO₂ + H₂S + 6H₂O entsprechenden Mengen auf. RODWELL (*J. Chem. Soc.* [2] 1, (1863) 42, [I]). Entstehender H reduziert, namentlich unter

Einw. des el. Stroms, leicht. So liefert HCl + Zn, besonders in Ggw. von Pt, schnell und quantitativ Bleischwamm. H. MENNIGKE (*Z. öffentl. Chem.* 6, (1900) 190). [S. a. S. 27 u. 56.] Im Akkumulator beim Laden an der negativen Polelektrode reduziert. Wird ein dicker Brei von Pb₂O₄ und W. einige mm dick auf eine Zn-Platte aufgetragen, mit einer andern bedeckt und das ganze in geneigter Stellung in die obere Schicht einer NaCl-Lsg., doch vollständig unter die Fl. gestellt, so ist nach 9 bis 10 Tagen sämtliches PbSO₄ in eine zusammenhängende Tafel von schwammigem Pb verwandelt, die äußerst leicht Eindrücke annimmt. BOLLEY (*Jahrb. prakt. Pharm.* 18, (1849) 380). — Nur das auf trockenem Wege gewonnene ist unl. in W., auch bei Sättigen mit CO₂, unempfindlich gegen H₂S, unl. in n. CaOH, 1%ig. HCl, 5%ig. Essig- und Milchsäure, in Verdauungsl. und einem dem menschlichen Schweiß entsprechenden Salzgemisch. WILLENZ (*Bull. Assoc. Belge* 15, 230; *C.-B.* 1901, II, 667). Die Löslichkeit in Wasser beträgt 1:22816 bei 11°, FRESENIUS (*Ann.* 59, (1846) 125); 1:31695 bei 15°, RODWELL (*Chem. N.* 11, (1865) 50); 1:13000, KREMERS; 1:12135 (oder 0.0824 g in 1 l W.) sowohl bei gewöhnlicher Temp. als bei 100°, bei letzterer schneller als bei ersterer (48 Std.), stark beeinflusst durch eine Spur H₂SO₄, J. SEHNAL (*Compt. rend.* 148, (1909) 1394); bei 0° 25.5 mg/l (0.091 Millimole), bei 18° 38.2 (0.126), M. PLEISSNER (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 26, (1907) 419); bei 18° 0.126 Millimol/l, K. BECK u. PH. STEGMÜLLER (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 34, (1910) 446; *Z. Elektrochem.* 17, (1911) 844); bei 18° 40.7 mg/l oder 0.268 mg-Aeq./l, FR. KOHLRAUSCH (*Z. physik. Chem.* 44, (1903) 231; 50, (1904) 356); der ans der Leitfähigkeit ber. Wert ist unzuverlässig, PLEISSNER; bei 19.95° 42.1 bis 42.5 mg/l oder 0.276 bis 0.280 mg-Aeq./l, bei 24.95° 43.8 bis 44.3 oder 0.287 bis 0.292, sodaß bei 19.95° 1 g in 23.53 bis 23.75 l Lsg., bei 24.95° in 22.57 bis 22.63, W. BÖTTGER (*Z. physik. Chem.* 46, (1903) 521; *Habilitationsschr., Leipz.* 1903; *Jahrb. Elektrochem.* 10, (1903) 245); unzuverlässig, PLEISSNER; nach FR. KOHLRAUSCH (*Z. physik. Chem.* 64, (1908) 157, 168):

| | | | | | |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| bei t° | 0.37 | 3.5 | 17 | 18 | 33.2 |
| mg/l | 33.4 | 35.4 | 40.7 | | 43.7 |
| 10 ⁷ γ | 0.220 | 0.234 | 0.266 | 0.268 | 0.288 |

Lösungsgeschwindigkeit: $k = \frac{1}{t} \log \frac{c_\infty}{c_\infty - c}$ oder: $\frac{1}{t-t_1} \log \frac{c_\infty - c_1}{c_\infty - c}$. W. A. ROTH (*Z.*

Elektrochem. 16, 714; *C.-B.* 1910, II, 950). — Das Lösen ist jedenfalls auf Zerfall in Pb(OH)₂ und H₂SO₄ zurückzuführen. Die Menge des gel. Pb wächst mit der Menge der frei werdenden H₂SO₄, bis deren Konz. eine weitere Hydrolyse des PbSO₄ verhindert und das Lösen aufhört. SEHNAL. Hydrolyse der bei 0° gesättigten Lsg. mindestens 15%, F. DOLEZALEK (*Z. Elektrochem.* 5, (1899) 335), richtiger 5%. DOLEZALEK (*Z. Elektrochem.* 6, (1900) 557), 5 bis 10%, DOLEZALEK (*Theorie des Bleiakкумуляtors, Halle* 1901); bei 0° etwa 17%, bei 18° etwa 30% der Gesamtlöslichkeit, ber. nach Pb²⁺ + H₂O = Pb(OH)⁺ + H⁺; elektrol. Dissoziationsgrad bei 18° etwa 80%. Eine bei 18° gesättigte Lsg. würde also in Millimol./l enthalten: [PbSO₄] 0.027, [SO₄²⁻] 0.099, [Pb²⁺] 0.062, [PbOH⁺] 0.037, [H⁺] 0.037. Die Beeinflussung der Löslichkeit durch H₂SO₄ spricht dafür, daß die Hydrolyse in Wahrheit geringer (15%), die Dissoziation größer (90%) ist. PLEISSNER (421). Ueber die Hydrolyse s. a. G. CARRARA u. G. P. VESPIGNANI (*Gazz. chim. ital.* 30, (1900) II, 35). Dissoziationsgrad 92%, BÖTTGER. Spez. el. Leitfähigkeit der gesättigten Lsgg. [vgl. a. S. 116] nach F. KOHLRAUSCH (*Z. physik. Chem.* 44, (1903) 231):

| | | | | | | |
|-------------------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|
| bei t° | -0.26 | +1 | +3.48 | +17.01 | +17.08 | +33.23 |
| × 10 ⁶ | 16.29 | 17.17 | 19.57 | 31.81 | 31.88 | 48.5 |

Für ungesättigte Lsgg. gilt die Formel $k_t = k_{18} [1 + 0.0235 (t-18) + 0.0001 (t-18)^2]$. KOHLRAUSCH. Leitvermögen der gesättigten Lsg. bei 19.95° 34.76 bis 35.05 (je nach Darst.), bei 24.95° 40.19 bis 40.63, BÖTTGER, bei 0° 16.8, bei 18° 33.9. PLEISSNER (419). Widerstand der gesättigten Lsg. in W. (von 27000 Ohm) bei 25° 3030 Ohm. H. G. DENHAM (*J. Chem. Soc.* 115, (1919) 112). — Für die Kette Pb | PbCl₂ | 0.01KCl | 0.01K₂SO₄ | PbSO₄ | Pb ist bei 23.1° die EMK. 0.0529 Volt, freie Energie 2418.7 cal., Wärmetönung -2480 cal.; bei Ersatz des PbCl₂ durch PbBr₂,

des KCl durch KBr: 0.0465, 2095.6, —6040; durch die Jodide: 0.0084, 281.6, —11810. A. KLEIN (*Z. physik. Chem.* 36, 360; *C. B.* 1901, I, 723). — *Hydroxyde*: Völlig l. in wss. KOH oder NaOH, besonders in der Wärme. H. ROSE (*Pogg.* 95, (1855) 426). Ca(OH)₂ zers. in dem Augenblick, in dem es sich aus CaO bildet, ROLLE (*Dingl.* 127, 446; *J. B.* 1853, 736), nach dem Löschen des CaO beim Erhitzen größtenteils. TIPP (*Pharm. Viertelj.* 3, 26; *J. B.* 1853, 736).

3. *Stickstoffverbindungen*. — NH₃ (trocknes) zers. in der Glühhitze in PbS, Pb₂S, H₂O, (NH₄)₂SO₄ und N nach $7\text{PbSO}_4 + 20\text{NH}_3 = 3\text{PbS} + 2\text{Pb}_2\text{S} + 22\text{H}_2\text{O} + 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 16\text{N}$. RODWELL (*Chem. N.* 15, 137; *J. B.* 1867, 273 [II]). Selbst bei Rotglut tritt noch keine vollständige Zersetzung ein; ein wenig PbS wird gebildet. W. R. HODGKINSON u. C. C. FRENEL. Völlig l. in w. wss. NH₃; scheidet sich beim Erkalten [als basisches Salz?] wieder ab. WITTEIN. Nur wenn man Bleisg. durch überschüssige H₂SO₄ fällt und die Fl. dann mit NH₃ versetzt, löst sich das PbSO₄ und zwar in dem (NH₄)₂SO₄. A. VOGEL (*J. prakt. Chem.* 2, (1834) 196). Konz. NH₃ (64 g in 1 l) bildet mit überschüssigem PbSO₄ unter kräftiger Einw. bald eine feste M. Verdünnteres wandelt sich zum größten Teil in (NH₄)₂SO₄ um. Daneben entsteht Pb(OH)₂, das 2PbO₃SO₃ bildet. Ist die Rk. zum Stillstand gekommen, so ändert sich die Zus. der Fl. beim Erhitzen kaum. Filtriert man aber die (NH₄)₂SO₄ enthaltende Lsg. von 2PbO₃SO₃ und fügt noch PbSO₄ zu, so entsteht (NH₄)₂Pb(SO₄)₂, das sich wie gewöhnlich dissoziiert. 42 g NH₃ waren aus der ursprünglichen Fl. bei 13° in 3 Tagen (der größte Teil schon nach 5 Stdn.), bei 95° in 10 Min. verschwunden. A. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] 14, (1878) 232). — L. in HNO₃, um so leichter, je konzentrierter und wärmer sie ist. [Ältere Angabe.] L. bei 12.5% in 172 T. HNO₃, D. 1.144. W. trübt die Lsg. nicht. H₂SO fällt die Lsg. fast vollständig, ebenso (NH₄)₂CO₂. BISCHOF (*Schw.* 51, (1817) 228). Langsam l. in verd. HNO₃. Die Lsg. wird durch H₃PO₄ und HCl nicht gefällt, nicht oder sehr unvollständig durch Alkalisulfate, aber durch Weinsäure und besonders durch verd. H₂SO₄. Letztere ist in um so größerer Menge nötig, je mehr HNO₃ vorhanden ist. Sie fällt allmählich und bei Ggw. von nicht zu viel HNO₃ fast vollständig. WACKENRODER (*Ann.* 41, (1842) 319). Die Lsg. in HNO₃ gibt beim Abdampfen neben feinen Nadeln von PbSO₄ auch Oktaeder von Pb(NO₃)₂. KOBELL (*Kastn. Arch.* 5, (1825) 931). Digerieren mit 60% N₂O₅ enthaltender HNO₃ verwandelt in 3 bis 4 Tagen fast vollständig in Pb(NO₃)₂. RODWELL (*J. Chem. Soc.* 15, 59; *J. B.* 1862, 174 [III]). HNO₃ löst schwach, und zwar als PbSO₄, umso besser je höher ihre Konz. und Temp. ist, bis etwa 450 g N₂O₅ in 1 l:

| | | | | |
|--|------------|-------------|-------------|------------|
| g N ₂ O ₅ in 1 l | 22.17 | 44.32 | 88.65 | 177.30 |
| bei t° | 13 100 | 13 100 | 13 100 | 13 100 |
| g PbSO ₄ in Lsg. | 1.31 3.65 | 2.61 6.79 | 3.65 9.14 | 6.00 13.59 |
| g N ₂ O ₅ in 1 l | 278.96 | 371.94 | 445.73 | |
| bei t° | 13 100 | 13 100 | 14 100 | |
| g PbSO ₄ in Lsg. | 9.66 17.75 | 12.27 19.58 | 13.57 14.88 | |

Starke HNO₃ löst in der Hitze weniger als in der Kälte (solche mit 557.92 g N₂O₅ bei 13° 16.96 g PbSO₄, bei 50° 14.09, bei 120° 9.66); rauchende bei 13° sehr wenig, bei 50° nichts. DITTE (235). Die Löslichkeit in HNO₃ nimmt weniger als deren Konz. zu. Sie beträgt bei 18° in 0.1 n. HNO₃ 5.06×10^{-4} Mol/l, 0.2 n. 8.44, 0.3 n. 11.3, 0.4 n. 14.4. BECK u. STEGMÜLLER. — L. in 969 T. wss. (NH₄)NO₃ von D. 1.29. Die Lsg. wird durch K₂SO₄ getrübt, nicht durch H₂SO₄, weil diese HNO₃ frei macht, die noch stärker löst. BISCHOF. Bei Ggw. von HNO₃ sind 15 g (NH₄)NO₃ für 0.3 g PbSO₄ nötig. C. MARIE (*Compt. rend.* 130, (1900) 1032). KNO₃ und NaNO₃ wirken chem. nicht; in der Kälte und in der Wärme geht sehr wenig PbSO₄ in Lsg. DITTE (236). Mit Ba(NO₃)₂-Lsg., die überschüssige HNO₃ enthält, entsteht Pb(NO₃)₂. THÉNARD.

4. *Schwefelverbindungen.* — H₂S (trocken) läßt reines trocknes PbSO₄, das in abs. A. aufgeschwemmt ist, weiß, färbt bei Zutropfen von W. sogleich gelb, dann braun und schwarz. J. F. SACHER (*Chem. Ztg.* 34, (1910) 647). H₂S färbt trockne Anstriche aus PbSO₄ viel später gelb und braun als solche aus Bleiweiß. Urz (*Farbenztg.* 19, (1914) 1743). — Beim Zusammenreiben mit Na₂S oder CaS färbt sich die M. dunkelgrau; beim Erhitzen entsteht leicht PbS. F. O. DOELTZ (*Metall.* 2, (1905) 461). Mit PbS [vgl. s. 29 ff., 282] beginnt die Umsetzung zu Pb und SO₂ (im N-Strom) bei 670°, A. LODIN (*Compt. rend.* 120, (1895) 1164), in der Leere bei etwa 550°, H. C. JENKINS u. E. A. SMITH (*J. Chem. Soc.* 71, (1897) 670), bei 550°, ist aber sehr träge. R. SCHENCK u. W. RASSBACH (*Ber.* 41, (1908) 2917); W. REINDERS u. F. GOUDRIAAN (*Z. anorg. Chem.* 93, (1915) 213). Schon unterhalb 565° stellt sich bei Fortnahme von SO₂ das Gleichgewicht $PbSO_4 + PbS \rightleftharpoons 2Pb + 2SO_2$ ein. R. SCHENCK u. A. ALBERS (*Z. anorg. Chem.* 105, (1919) 145). Die Verss. beweisen dies nicht; die Annahme des stabilen Gleichgewichts ist hinfällig. Aus den Molwärmern folgt als Wärmetönung der Rk. — 47 615 cal. W. REINDERS (*Z. anorg. Chem.* 109, (1920) 56). Die der Umsetzung zu 4PbO, PbSO₄ ist — 38 390 cal. REINDERS u. GOUDRIAAN (230). Bei 1000° entsteht eine schwarze geschm. M. mit 80.5% Pb, 6.0 S und 13.5 O (aus dem Unterschied). JENKINS u. SMITH. — SO₃ wird von trockenem PbSO₄ bei gewöhnlicher Temp. aufgenommen, ohne daß reines PbS₂O₇ [s. dieses] entsteht. H. SCHULZE (*Ber.* 17, (1884) 2707). — Konz. H₂SO₄ löst reichlicher als verd., [ältere Angabe]; doch käufliche konz. mehr als völlig wasserfreie. HAYES (*Am. J. sci. (Sill.)* 17, (1830) 96). 100 T. konz. H₂SO₄ lösen etwa 6 T. PbSO₄ [s. unter d)], C. SCHULZ, 0.13 T., H. STRUVE (*Z. anal. Chem.* 9, (1870) 38; *Z. Chem.* [2] 6, (1870) 444); in der Siedhitze 1.5 T. Beim Erkalten scheiden sich nur wenig Kristalle aus und 1.15 T. bleiben gel. TH. GRASIDE (*Chem. N.* 31, 245; *J. B.* 1875, 198). 100 T. Nordhäuser Vitriolöl lösen 4.19 T. PbSO₄. STRUVE. Löslichkeit in 100 g hoch konz. und rauchender H₂SO₄ bei 17° bis 18.5°.

| | | | | | |
|----------------------------------|-------|-------|--------|------------------------------|-------------------------------|
| % H ₂ SO ₄ | 98.11 | 98.94 | 100.01 | 101.13 (5% SO ₃) | 105.05 (15% SO ₃) |
| g PbSO ₄ | 0.54 | 1.34 | 4.21 | 3.54 | 8.23 |

Die Löslichkeit steigt mit der Konz. der H₂SO₄ zunächst langsam bis 97%ig, dann schneller bis 100%ig, anscheinend mit Verlangsamung zwischen 98 und 99%ig., sinkt bis 101%ig. und steigt dann wieder. Die Kurve ähnelt sehr der für den el. Widerstand der H₂SO₄. H. DITZ u. F. KANHÄUSER (*Z. anorg. Chem.* 98, (1916) 128). Bei gewöhnlicher Temp. lösen 100 T. H₂SO₄, D. 1.841: 0.039 T. PbSO₄; D. 1.793: 0.011 T.; D. 1.540: 0.003 T. Die Löslichkeit wird durch SO₂ nicht, wohl aber durch HNO₃ vermehrt. J. KOLB (*Dingl.* 209, 268; *J. B.* 1873, 207). Der Wert für H₂SO₄ 1.841 ist zu niedrig, weil 98%ige H₂SO₄ 0.09% PbSO₄, 94%ige 0.06 löst. A. MARSHALL (*J. Soc. Chem. Ind.* 21, (1902) 1508). 29%ige H₂SO₄ (D. 1.22) löst 0.012 g PbSO₄ in 1 l. GLADSTONE u. HIBBERT. Die Löslichkeit des PbSO₄ in W. wird durch eine Spur H₂SO₄ sehr stark verändert, SENNAL; durch verd. H₂SO₄ bedeutend verringert. Im einzelnen bei 18°:

| Normalität der H ₂ SO ₄ | In 1 l Lsg. | | |
|---|----------------------|-------|-----------|
| | mg PbSO ₄ | mg Pb | Millimole |
| 0 | 38.2 | 26.0 | 0.126 |
| 0.0001 | 33.5 | 22.9 | 0.110 |
| 0.0002 | 30.9 | 21.0 | 0.101 |
| 0.0005 | 19.9 | 13.4 | 0.064 |
| 0.0010 | 13.2 | 8.9 | 0.043 |
| 0.0100 | 5.5 | 3.7 | 0.017 |

Den gef. Werten kommen die ber. nahe, wenn man annimmt, daß die Lsg. in W. nur zu 15% hydrolytisch gespalten ist und nur 10% undissoziiertes PbSO₄ enthält. Die Leitfähigkeit der Lsgg. ist von 0.0002 n. H₂SO₄ ab etwa die der H₂SO₄. PLEISSNER (424). — Aus der Lsg. scheidet W. das PbSO₄ um so vollständiger ab, je größer die Verd. wird, sodaß endlich nur eine Spur gel. bleibt. H₂S bringt in konz. H₂SO₄, die mit frisch gefälltem PbSO₄ gekocht ist, keinen Nd. hervor; beim Verd. mit W. wird PbSO₄ gefällt. DUPASQUIER. Die h. Lsg. wird durch konz. HCl getrübt und gefällt, weil PbCl₂ unl. in k. konz. H₂SO₄ ist. Beim Erhitzen verschwindet der Nd. HAYES (*Am. J. sci. (Sill.)* 17, (1830) 196). [Vgl. a. LÖWENTHAL (*J. prakt. Chem.* 60, 267; *J. B.* 1853, 680); BALLEY (*Ann.* 91, 113; *J. B.* 1854, 738).] — (NH₄)₂SO₄- und K₂SO₄-Lsg. geben Doppelsalze, Na₂SO₄ nicht. [S. diese.] — L. in wss. Na₂S₂O₃ unter B. von Na₄Pb(S₂O₃)₃, LÖWE (*J. B. Physik. Ver.* 1856/57, 73); in CaS₂O₃ (techn.). S. E. GOLDSCHMIDT & SOHN (*D. R.-P.* 251 846, 3. 5. 1911).

5. *Halogenverbindungen.* — Wss. HFl (27 bis 54 g/l) zers. nicht (auch nicht nach 24 Stdn. bei 15° bis 100°). DITTE (209). Swl. in KFl. Die bei der Umsetzung in der Fl. sich bildende Menge K₂SO₄ wächst mit der Konz. der KFl-Lsg. und mit der Temp., sodaß eine Anfangsfl. mit 71.43 (250.00) g KFl in 1 l bei 13° eine Endfl. mit 1.34 (2.54) g K₂SO₄, bei 100° eine mit 7.62 (14.44) g liefert. Mit steigendem Zusatz von PbSO₄ zur KFl-Lsg. wächst in der Fl. zunächst die Menge des K₂SO₄ und nimmt dann ab, weil sich K₂Pb(SO₄)₂ bildet. Das Gleichgew. ist für alle Temp. dasselbe. DITTE (228). — HCl, HBr und HJ greifen an, wobei sich zwischen ihnen und der frei werdenden H₂SO₄ ein Gleichgew. einstellt, das von Temp. und Konz. abhängig ist. Bei derselben Temp. lassen sich die Gleichgew.-Mengen durch eine Kurve festlegen, die sich nach Krümmung und Lage allmählich ändert von HCl über HBr zu HJ. Die Zus. der bei der Rk. mit überschüssigem PbSO₄ bei gegebener Temp. entstehenden Fl. ist durch Parallelen zu einer festen Richtung gegeben, die gegen die wagerechte Achse um einen Winkel geneigt ist, dessen Tangente das zahlenmäßige Äquivalentverhältnis der H₂SO₄ zur Halogen-H-Säure ist. DITTE (209). — Trockner HCl greift erst zwischen 250° und 300° an, C. HENSGEN (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* 2, 124; *J. B.* 1883, 280); macht schon bei gewöhnlicher Temp. H₂SO₄ frei. Die beiden festen Phasen sind anwesend bei 0° und einem HCl-Druck von 180 mm Hg, bei 10° und 281, bei 14.5° und 354. A. COLSON (*Compt. rend.* 124, (1897) 81). — Wl. in h. HCl; die Fl. läßt beim Erkalten etwas PbCl₂ fallen. DESCOTILS (*Gehl.* [2] 2, (1806) 175). 1 g PbSO₄ liefert mit 4.035 g einer wss. Salzsäure, die 1.251 g HCl enthält (3.5 ccm Säure von D. 1.153) 0.8% PbCl₂. A. L. JOUNG u. G. F. DRXON (*Chem. N.* 36, 179; *J. B.* 1877, 29). Die Löslichkeit in HCl ist erheblich größer als in HNO₃ und wächst in geringerem Maße als die Konz. der HCl. Sie beträgt im einzelnen:

| HCl | | gel. Mengen Pb | | | | | | Temp.-
Koeffi-
zienten
der Lösl.
bei 18°
bis 37° |
|-----------------|-------------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|---|
| Norma-
lität | Mole H ⁺
in 1 l | 18° | | 25° | | 37° | | |
| | | mg in
100 ccm
Lsg. | Mole in 1 l | mg in
100 ccm
Lsg. | Mole in 1 l | mg in
100 ccm
Lsg. | Mole in 1 l | |
| 0.0 | — | 2.60 | 1.26 × 10 ⁻⁴ | 3.00 | 1.44 × 10 ⁻⁴ | 3.80 | 1.83 × 10 ⁻⁴ | — |
| 0.1 | 0.0923 | 19.00 | 9.17 × 10 ⁻⁴ | 22.18 | 1.07 × 10 ⁻³ | 28.04 | 1.35 × 10 ⁻³ | 1.021 |
| 0.2 | 0.1798 | 35.70 | 1.72 × 10 ⁻³ | 42.88 | 2.07 × 10 ⁻³ | 54.50 | 2.63 × 10 ⁻³ | 1.022 |
| 0.3 | 0.2650 | 55.37 | 2.67 × 10 ⁻³ | 65.15 | 3.14 × 10 ⁻³ | 84.04 | 4.06 × 10 ⁻³ | 1.022 |
| 0.4 | 0.3486 | 75.27 | 3.63 × 10 ⁻³ | 88.80 | 4.29 × 10 ⁻³ | 111.90 | 5.43 × 10 ⁻³ | 1.021 |

Die Sättigung wird bei 37° (0.1 und 0.2 n.) in 2 Stdn. erreicht. K. BECK u. PH. STEGMÜLLER (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 34, (1910) 446). Säure mit weniger als 7 g HCl/l löst bei gewöhnlicher Temp. ausschließlich, und zwar nur Spuren PbSO₄. Stärkere zers. außerdem, wobei das PbCl₂ teils in Lsg. geht, teils beim PbSO₄ bleibt. Die Zers. des PbSO₄ kommt schnell zu Ende (höchstens 24 Stdn.) und wächst mit der Temp. Hat die Anfangsfl. 37.34 g HCl/l, so weist die Endfl. bei 16° 33.80 HCl und 3.87 SO₃, bei 100° 30.46 und 7.54 auf. Hat die Anfangsfl. A% HCl und die Endfl. y % H₂SO₄, so ist die Menge der frei bleibenden HCl: $x = A - 0.912 y$. DITTE (193). Beim Abdampfen (nicht beim Kochen) der Lsg. wird das PbCl₂ wieder zers. HAYES. Es scheiden sich rhombische oder sechseckige Tafeln aus, deren Lsg. in wenig h. W. Nadeln absetzt. RODWELL (III). — NH₄Cl-Lsg. zers. in der Kälte wenig, mehr beim Kochen und vollständig bei wiederholtem Kochen mit frischen Mengen, in PbCl₂, das beim Erkalten krist., sowie in (NH₄)₂SO₄. VOGEL. Völlig l in sd. wss. NH₄Cl, ohne sich beim Erkalten abzuscheiden. WITTFSTEIN. Wenig PbSO₄ wird vollständig zu PbCl₂ und (NH₄)₂SO₄ umgesetzt. Die Menge des letztern in der Lsg. wächst bei gegebener Temp. mit der Menge des PbSO₄, bis sich (NH₄)₂Pb(SO₄)₂ zu bilden beginnt, und ist dann von der Dissoziation des Doppelsalzes durch gesättigte PbCl₂-Lsg. abhängig. Mit steigender Temp. nimmt die Menge des (NH₄)₂SO₄ in der Lsg. ab, z. B. bei 480 g/l Anfangsgehalt von 85.10 bei 15° auf 59.66 bei 100° in der Endfl., bei 168 g Anfangsgehalt von 23.40 auf 6.80. DITTE (221). Die Lsg. in k. NH₄Cl wird durch stark überschüssiges NH₃ vollständig gefällt. BRETT (*Ann.* 91, (1854) 115). — KCl verhält sich ähnlich wie NH₄Cl. Kleine Mengen PbSO₄ (4.13 g auf 300 g KCl/l) werden in der Kälte fast sofort gel. Allmählich scheidet die klare übersättigte Lsg. das meiste PbCl₂ ab. Setzt man nun wachsende Mengen PbSO₄ zu, so bleibt immer mehr PbCl₂ ungel., und die Menge des K₂SO₄ in der Lsg. nimmt zu, bis sich K₂Pb(SO₄)₂ bildet und sich das Gleichgew. wie bei NH₄Cl einstellt. Dieses wird in der Hitze schneller erreicht und ist veränderlich nach den gel. PbCl₂-Mengen. Bei überschüssigem PbSO₄ weist also die Lsg. in der Kälte und in der Wärme sehr wenig K₂SO₄ auf. DITTE (214). — Ll. in geschm. NaCl; krist. daraus in langen Nadeln von sechseckigem Querschnitt. O. SCHOTT (*Beiträge z. Kenntnis der unorg. Schmelzverbb.*, Braunschweig 1880, 27; *Z. Kryst.* 5, (1881) 611). Beim Schm. mit 2 Mol. NaCl entstehen dicke Nebel von PbCl₂ und eine dichte, graue M. von schuppigem Bruch. [Aeltere Angabe.] — NaCl-Lsg. zers. sehr wenig. BLEY (*N. Tr.* 26, (1833), II, 292). Konz. löst leicht beim Kochen. M. MAYER u. A. FEHLMANN (*J. Gasbel.* 53, (1910) 553). Etwa die Hälfte des PbSO₄ wird durch die aeq. Menge NaCl umgesetzt. Nach mehrmals wiederholter Behandlung bleibt ein Gemenge zurück, das neben etwas unverändertem PbSO₄ ein schon beim Kochen mit W. zersetzbares Doppelsalz von PbCl₂ und PbSO₄ enthält. F. MATTHEY (*Arch. Pharm.* [3] 13, 233; *J. B.* 1878, 291). Die Löslichkeit in wss. NaCl ist geringer als in HCl, wenig größer als in HNO₃ und wächst weniger als die Konz. der NaCl-Lsg. Sie beträgt bei 18° in 0.1 n. NaCl 5.46×10^{-4} Mol/l, 0.2 n. 9.04, 0.3 n. 12.8, 0.4 n. 16.3. BECK u. STEGMÜLLER. NaCl-Lsg. wirkt weniger kräftig als HCl. [S. a. bei Darst. von PbCl₂.] Na₂Pb(SO₄)₂ entsteht nicht, so daß die Gleichgew.-Bedingungen einfacher als bei Einw. von KCl sind. Mit wachsender Temp. nimmt die Menge Na₂SO₄ in der Fl. ab unter Rückbildung von PbSO₄. Enthält die Anfangsfl. 300 g NaCl in 1 l, so weist die Endfl. bei 15° 266.66 g NaCl und 40.91 g Na₂SO₄, bei 48° 282.40 und 21.49, bei 100° 289.60 und 12.75 auf. DITTE (210). Eigentümliche Erscheinungen beim Lösen von PbSO₄ in NaCl-haltigem W.: E. FIELD (*J. Chem. Soc.* [2] 11, (1873) 575). — Geschm. CaCl₂ löst weniger leicht als NaCl; aus der Schmelze PbCl₂ neben PbSO₄-Kristallen. SCHOTT (45). Schm. mit 1/2 bis 1 Mol. BaCl₂ unvollkommen unter

Verdampfen von PbCl₂ zu einer weißen M. von körnigem Bruch. BERTHIER. — L., außer in NaCl, in CaCl₂ und MgCl₂ (fast gesättigte Lsgg.). F. N. FLYNN (*Eng. Min. J.* 109, (1920) 487). L. in sd. konz. MgCl₂-Lauge. Beim Erkalten scheidet sich Mg₂PbCl₆ ab, während MgSO₄ zum großen Teil schon aus der sd. Lsg. fällt. H. HOF (*Chem. Ztg.* 33, (1909) 1078); H. HOF u. B. RINCK (*D. R.-P.* 227389, 13. 10. 1909). Ll. in sd. salzsaurer SnCl₄-Lsg. (namentlich frisch gefälltes). M. DE JONG (*Z. anal. Chem.* 41, (1902) 600). Das Lösen wird durch die HCl bewirkt. A. VAN RAALTE (*Z. anal. Chem.* 43, (1904) 36). Nicht merklich l. in, selbst sd., PbCl₂-Lsg. DITTE (212). Die heftig rauchende Lsg. von PbSO₄ in geschm. PbCl₂ liefert mkr. rhombische PbSO₄-Kristalle. SCHOTT (58). — KClO₃ verhält sich wie KCl. Bei kleiner Menge PbSO₄ wächst die Menge der K₂SO₄ in der Fl.; bald bildet sich das Doppelsulfat, das in der mit Pb(ClO₃)₂ gesättigten Fl. dissoziiert wird. Die Rk. ist umkehrbar. Eine 312 g KClO₃ in 1 l aufweisende Fl. enthält nach Einw. auf überschüssiges PbSO₄ bei 15° 1.34 g K₂SO₄, bei 100° 2.39 g; eine mit 200 oder 100 g KClO₃ bei jeder Temp. sehr kleine Mengen K₂SO₄, aber viel Pb(ClO₃)₂. [S. dessen Darst.]. DITTE (231). — Bromverbindungen: KBr reagiert wie KCl. In der Lsg. von 300 g KBr in 1 l lösen sich 4.13 g PbSO₄ beim Rühren in wenigen Augenblicken. Nach einigen Min. scheidet sich PbBr₂ [s. dieses] ab. Bei überschüssigem PbSO₄ enthält die in das Gleichgew. gelangte Fl. 1.53 g freies K₂SO₄ bei 13°, 2.16 g bei 100°. DITTE (222). ZnBr₂-Lsg. greift schwächer in der Hitze als in der Kälte an. [S. im übrigen die Einw. von ZnSO₄ auf PbBr₂.] DITTE (224). — Jodverbindungen: Ll. in verd. HJ. Die Abscheidung von J und S kann durch etwas roten P vermieden werden. R. BENEDIKT (*Chem. Ztg.* 16, (1892) 44). KJ verhält sich wie KCl. Fügt man zu KJ-Lsg. allmählich PbSO₄, so färbt es sich gelb, bis das Gleichgew. erreicht ist, dessen Bedingungen von der Dissoziation des entstandenen K₂Pb(SO₄)₂ in Ggw. der PbJ₂-Lsg. abhängen. Fügt man bei 13° zu 5%ig. KJ-Lsg. 3.339 g PbSO₄, so weist die Lsg. 1.630 g K₂SO₄ auf, bei Zusatz von 5.599 g 2.353, von 7.885 g 1.531. Bei Einw. 15%ig. KJ-Lösung auf überschüssiges PbSO₄ enthält die Fl. nach Erreichung des Gleichgew. bei 15° 1.64 g K₂SO₄, bei 100° 1.01. DITTE (225). Ueberschüssiges KJ führt leicht in PbJ₂ oder das Doppelsalz über. G. CAMPANI (*Gazz. chim. ital.* 6, 461; *J. B.* 1876, 257). Ueber das Gleichgewicht mit MgJ₂-Lsg. s. die Einw. von MgSO₄ auf PbJ₂.

6. Borverbindungen, Kohlenstoff und seine Verbindungen. — Borsäure und Alkaliborate in gesättigten, selbst sd., Lsgg. greifen PbSO₄ nicht an; nur sehr wenig löst sich als solches. DITTE (237). — Kohlenstoff: Beim Glühen mit 3% C (oder 68% Pb) entsteht reines glasiges PbO, mit 6% C 63% Pb, über dem sich etwa geschm. PbO befindet; mit 9% C 71% Pb, das auf 67 T. 4 T. S enthält, unter Entw. von SO₂. BERTHIER. Beim dunklen Glühen mit überschüssiger Kohle entwickelt sich nur CO₂, kein SO₂, und es hinterbleibt PbS. Bei 1 At.: 1 Mol. entweicht in niedrigerer Temp. auch nur CO₂ unter Reduktion der halben Menge PbSO₄ zu PbS; bei gesteigerter Glut zers. sich PbS mit PbSO₄ in SO₂ und Pb. Aus 4 Mol. PbSO₄ auf 2 At. C entsteht bei gelindem Glühen 1 Mol. PbS, das sich bei stärkerem Glühen mit 3 Mol. PbSO₄ zu SO₂ und PbO umsetzt. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 63, (1836) 454; *J. prakt. Chem.* 11, (1837) 68). — Kohlenoxyde: CO red. erst bei weit höherer Temp. als H, sodaß sich den zuerst entstehenden Prodd. Pb, PbS, SO₂ und CO₂ durch Einw. des PbS auf PbSO₄ noch PbO zugesellt. Die Art der Zers. wechselt mit der Temp. und der Dicke der Schicht des PbSO₄. ROWWELL (I). — CO₂, das in W. unter Atm.-Druck gel. ist, greift weder in der Kälte noch in der Wärme PbSO₄ an. DITTE (231). — Carbonate: (NH₄)₂CO₃ wirkt wie KNO₃. DITTE (231). — Die konz. Lsg. von (NH₄)HCO₃, (NH₄)CO₂(NH₂)

macht in 10 bis 15 Min. durch einen Ueberzug von PbCO₃ milchweiß, porzellanartig. (Cerussit ungeändert). J. LEMBERG (*Z. d. Geol. Ges.* 52, (1901) 488). — Geschm. Na₂CO₃ setzt um zu Na₂SO₄ und PbO unter Entw. von CO₂. SCHOTT. Alkalicarbonat- und -bicarbonatlsgg. verwandeln bei gewöhnlicher Temp. in PbCO₃, wobei die ersten, nicht die letzten etwas Pb lösen. ROSE. K₂CO₃-Lsg. wird durch überschüssiges PbSO₄ vollständig zers. Ist PbSO₄ in der doppelten ber. Menge vorhanden, so bildet sich amorphes PbSO₄·3PbCO₃, das gegen K₂SO₄ beständig ist. Dieses geht durch etwas mehr PbSO₄ vollständig in K₂Pb(SO₄)₂ über, das dann der gewöhnlichen Dissoziation durch W. unterliegt. Na₂CO₃ wird in der Kälte auch vollständig zers.; aber Na₂SO₄ geht gänzlich in Lsg., weil es mit PbSO₄ kein Doppelsalz gibt. DITTE (229). Bringt man PbSO₄ in 0.1 n. $\frac{1}{2}$ Na₂CO₃-Lsg., so bildet sich reines Bleiweiß, während in der Lsg. auf 1 Aeq. NaHCO₃ 3 Aeq. Na₂SO₄ entstehen. Bei überschüssigem PbSO₄ fällt daneben basisches Natriumbleicarbonat, bis der Na-Gehalt der Lsg. wieder zuzunehmen beginnt und normales PbCO₃ unter Lösen des Doppelsalzes und Umwandlung des Bleiweiß entsteht. [Ueber die Umkehrung der Rk. PbSO₄ + 2NaHCO₃ ⇌ PbCO₃ + Na₂SO₄ + CO₂ + H₂O s. bei Darst. des PbSO₄, S. 295]. F. AUERBACH u. H. PICK (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 45, (1913) 113; *Z. Elektrochem.* 19, (1913) 829). [S. a. bei den Bleicarbonaten.] — Acetate: L. in 47 T. wss. (NH₄)₂C₂H₃O₂, D. 1.036, zu einer durch H₂SO₄ und K₂SO₄ fällbaren Fl., BRISCHOF (*Schw.* 51, (1827) 228); am meisten in Lsgg. von 31 bis 37 Vol.-%. Es lösen bei 100°

| | | | | | | | |
|---|------|------|------|-------|-------|-------|--------|
| g (NH ₄) ₂ C ₂ H ₃ O ₂ in 1 l | 280 | 300 | 320 | 350 | 370 | 400 | 450 |
| g PbSO ₄ in 1 l | 71.2 | 83.6 | 98.8 | 102.6 | 105.8 | 107.8 | 111.0, |

J. C. LONG (*Am. Chem. J.* 22, (1899) 217); bei 25° nach J. W. MARDEN (*J. Am. Chem. Soc.* 38, (1916) 310):

| | | | | | | | |
|--|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|
| g (NH ₄) ₂ C ₂ H ₃ O ₂ in 1 l Lsg. | 0.00 | 7.96 | 15.91 | 31.70 | 53.4 | 106.8 | 213.7 |
| g PbSO ₄ | 0.041 | 0.636 | 1.37 | 3.04 | 5.6 | 16.8 | 38.9 |

Die Löslichkeit wächst also beträchtlich mit steigender Konz. des (NH₄)₂C₂H₃O₂, J. J. FOX (*Proc. Chem. Soc.* 23, 199; *C.-B.* 1907, II, 1964), etwas stärker als proportional dem Gehalt der Lsg. an (NH₄)₂C₂H₃O₂, nämlich in Millimolen bei 25°

| | | | | |
|--|-------|-------|-------|--------|
| (NH ₄) ₂ C ₂ H ₃ O ₂ | 0.0 | 103.5 | 207.1 | 414.1 |
| PbSO ₄ | 0.134 | 2.10 | 4.55 | 10.10. |

In den Lsgg. ist undissoziiertes Pb(C₂H₃O₂)₂. Erklärt man die Löslichkeitserhöhung durch die B. ungespaltener Pb(C₂H₃O₂)₂-Mol. und ber. sie mit Hilfe der Dissoziationsgrade von (NH₄)₂C₂H₃O₂ und (NH₄)₂SO₄, so erhält man eine ungefähre Uebereinstimmung mit dem Vers. A. A. NOYES u. W. H. WITHCOMB (*J. Am. Chem. Soc.* 27, (1905) 747). Das Pb in der Lsg. liegt wahrscheinlich als Acetat vor, da die Menge des gel. PbSO₄ allmählich geringer wird als das Aequivalent des anwesenden Pb, wenn die Konz. des (NH₄)₂C₂H₃O₂ über 3 n. steigt. FOX. Die Löslichkeit wächst mit steigender Konz. des (NH₄)₂C₂H₃O₂ viel schneller als die der Erdalkalisulfate. 100 g 10%ige (NH₄)₂C₂H₃O₂-Lsg. lösen bei 25° 1.7 g PbSO₄ (1.1 g CaSO₄), 20%ige 4.0 (1.7), 3 n. 6.15 (2.60); bei Ggw. von 1% (NH₄)₂SO₄ 3 n. 5.75 (2.31). MARDEN. Uebergießt man PbSO₄ mit NH₄- oder Alkaliacetat, so werden Pb-Ionen in PbAc₃ [s. bei Pb(C₂H₃O₂)₂] übergeführt. NH₃ begünstigt die Rk., wahrscheinlich wegen der B. von Komplexen mit Pb. C. BLOMBERG (*Chem. Weekbl.* 11, (1914) 1030). (NH₄)₂C₂H₃O₂ löst nicht bei Ggw. von 18%ig. A., der mit etwas H₂SO₄ versetzt ist, wohl aber bei Ggw. von (NH₄)₂SO₄. F. H. STORER (*Chem. N.* 21, 17; *Viertelj. prakt. Pharm.* 19, 400; *J. B.* 1870, 355). 100 T. W., die außer einem Tropfen Essigsäure

2.05 T. wasserfreies NaC₂H₃O₂ enthalten, lösen 0.054 T. PbSO₄ bei Ggw. von 8.2 T. 0.90, von 41.0 T. 11.20. Die Temp. scheint wenig Einfluß zu haben. Die Lsg. wird durch H₂SO₄, Pb(C₂H₃O₂)₂, Ba-Salze und im allgemeinen durch Reagentien, die in den Pb-Salzen einen Nd. hervorrufen, gefällt. In Lsg. ist überwiegend Na₂SO₄ neben etwas PbSO₄. H. C. DIBBITS (*Maandblad voor Natuurwetenschappen* 1873, III, 127; *Z. anal. Chem.* 13, (1874) 137; *J. B.* 1873, 278). Die Löslichkeit in konz. Lsgg. von Alkaliacetat wächst viel stärker als die Konz. der letztern. Die Lsgg. bei 25° enthalten das Pb ausschließlich als Pb(C₂H₃O₂)₂. Feste Phase ist bei denen in KC₂H₃O₂ amorphes K₂Pb(SO₄)₂, das sich durch Einw. von K₂SO₄ auf zunächst entstandenes K₂Pb(C₂H₃O₂)₄ gebildet haben mag; bei denen in NaC₂H₃O₂, die nach der Sättigung beim Abkühlen Na₂SO₄, 10H₂O abscheiden, PbSO₄. 100 T. Lsg. enthalten bei 25°:

| KC ₂ H ₃ O ₂ | Pb(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ | W. | NaC ₂ H ₃ O ₂ | Pb(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ | Na ₂ SO ₄ | W. |
|---|--|-------|--|--|---------------------------------|-------|
| 4.33 | 2.54 | 93.13 | 6.69 | 0.78 | 0.34 | 92.19 |
| 9.03 | 3.55 | 87.42 | 11.76 | 2.73 | 1.26 | 84.25 |
| 17.81 | 5.43 | 76.76 | 16.90 | 5.70 | 2.49 | 74.91 |
| 22.07 | 5.95 | 71.98 | 19.92 | 8.24 | 3.60 | 68.24 |
| 26.58 | 9.83 | 63.59 | 21.51 | 10.75 | 4.68 | 63.10 |
| 28.82 | 11.40 | 59.78 | | | | |
| 28.93 | 19.41 | 51.66 | | | | |

J. J. Fox (*J. Chem. Soc.* 95, (1909) 878). NaC₂H₃O₂ löst nicht bei Ggw. von 18%ig. A., der mit etwas H₂SO₄ versetzt ist. STORER. Ba(C₂H₃O₂)₂ führt beim Kochen in nicht überschüssiger sehr konz. Lsg. in Bleiacetat über, KRAFFT (*Répert. Chim. appl.* 1, 324; *J. B.* 1855, 722); setzt sich mit PbSO₄ bei gewöhnlicher Temp. teilweise in Pb(C₂H₃O₂)₂ und BaSO₄ um. Das Umgekehrte findet nicht statt. DIBBITS. 2.2 T. Ca(C₂H₃O₂)₂ (in sehr verd. Lsg.) nehmen 1 T. PbSO₄ auf. STÄDEL (*Z. anal. Chem.* 2, 180; *J. B.* 1863, 245). L. in, namentlich w., Al(C₂H₃O₂)₃-Lsg., aber nicht bei Ggw. von überschüssigem (K₂Na₂)SO₄ oder Al₂(SO₄)₃. LENSSEN (*J. prakt. Chem.* 85, 89; *J. B.* 1862, 668). L. in den Acetaten des Ca, Mn, Zn, Ni und Cu, unl. in denen des Hg und Ag. DIBBITS. — Andere organische Mittel: Unl. in (NH₄)₂C₂O₄ und Na₂C₂O₄ bei Ggw. von 18%ig. A. und H₂SO₄ oder (NH₄)₂SO₄. STORER. — L. in Ammoniumtartrat. SMITH (*Am. J. sci. (Sill.)* 48, (1845) 95). Zum Lösen in Weinsäure oder Tartraten ist die gleichzeitige Anwesenheit von NH₃ erforderlich. Es entstehen wahrscheinlich basische Salze. Denn tropft man zur Lsg. in Ammoniumtartrat K₂CrO₄, so fällt zuerst ein ziegelroter Nd. von wahrscheinlich PbO, PbCrO₄. C. REICHARD (*Chem. Ztg.* 27, 924, 943; *C.-B.* 1903, II, 1107). Kaliumtartrat löst bei Ggw. von 18%ig. A. und H₂SO₄ nicht. STORER. — L. in Ammoniumsuccinat, WITTEINSTEIN; nicht bei Ggw. von 18%ig. A. und H₂SO₄, aber bei Ggw. von A. und (NH₄)₂SO₄. STORER. — Citronensäure (konz. Lsg.) löst Anglesit schon in der Kälte. H. C. BOLTON (*Ber.* 13, (1880) 732). L. in Ammoniumcitrat, SMITH; nicht bei Ggw. von 18%ig. A. und H₂SO₄ oder (NH₄)₂SO₄. Ammoniumdicitrat oder Kaliumtricitrat lösen bei Ggw. von A. und H₂SO₄. STORER. — Widerstand der gesättigten Lsg. in A. bei 25° 93 000 Ohm (A. 90 000). H. G. DENHAM (*J. Chem. Soc.* 115, (1919) 112). — KCN-Lsg verwandelt die ersten Anteile PbSO₄; die man zusetzt, vollständig in Pb(CN)₂. Das daneben entstehende K₂SO₄ nimmt zu, bis K₂Pb(SO₄)₂ entsteht, dessen B. durch Pb(CN)₂ verzögert zu werden scheint. Die gel. Menge Pb ist

sehr klein, größer bei höherer Temp. DITTE (229). — Wl. in Anilin. HJ. MANDAL (*Ber.* 54, (1921) 704).

7. *Metalle und Metallverbindungen.* — Ueber letztere s. a. die vorübergehenden Abschnitte. — Bei der Red. mit Na tritt außer dem durch Na bewirkten kein Leuchten auf. J. A. WILKINSON (*J. Phys. Chem.* 13, (1909) 708). — MgO wird vielleicht bei 800° angegriffen. W. REINDERS mit F. GOUDRIAAN (*Z. anorg. Chem.* 93, (1915) 226). — SiO₂ wirkt von 720° an auf PbSO₄, über 750° mit schnell wachsender Geschwindigkeit. Bei 1000° verläuft die Zers.-Linie steil und fast geradlinig bis zu Ende, wenn PbSO₄:SiO₂ = 1:2, während bei bleireichen Gemischen gegen Ende Verlangsamung eintritt. SiO₂ wirkt günstig auf die Zers. des PbSO₄, indem es einesteils PbO aufnimmt, andernteils bei Ueberschuß das Zusammenschmelzen der M. (durch das Bleisilikat) hindert. S. HILPERT (*Metall.* 5, (1908) 537). [s. a. S. 297 und bei den Bleisilikaten.] — K₂CrO₄ führt ziemlich schnell und fast vollständig in PbCrO₄ über. Dagegen ist die Geschwindigkeit der umgekehrten Rk. von K₂SO₄ auf PbCrO₄ sehr klein. [Näheres unter PbCrO₄.] J. MILBAUER u. K. KOHN (*Z. physik. Chem.* 91, (1916) 410). — Zn red. zu Schwammblei. — Pb verhält sich wie Kohle [s. oben], BERTHIER; liefert [bei Luftzutritt] PbO und SO₂, [hüttenmännische Erfahrung]; daneben (z. B. bei 500°) PbS, dessen Menge mit Zunahme der Temp. und Zeit kleiner wird. H. C. JENKINS u. E. A. SMITH (*J. Chem. Soc.* 71, (1897) 671). Pulvriges Pb bildet bei 2-tägigem Erhitzen auf 480° bis 500° im zugeschm. evakuierten Rohr PbS. REINDERS (58). Einw. von PbO s. unter E², a) [S. 290ff.]. PbS wirkt [s. a. beim Abrösten von PbS, S. 282] auf die gleiche Gew.-Menge PbSO₄ (also bei etwas mehr als 1 Mol. PbS) von 670° ab, also weit unter dem Schmp. der Bestandteile. Bis 820° gilt die Percy'sche Gleichung $PbS + PbSO_4 = 2Pb + 2SO_2$. (Gef. bei je 0.5 g PbS und PbSO₄ 0.217 g Gew.-Verlust, ber. 0.212, und 0.207 g SO₂.) A. LODIN (*Compt. rend.* 120, (1895) 1164). Die Gleichung verlangt 76.3% Pb, während bei der Röstreaktionsarbeit nur 34.8% erhalten werden. Beim ruhigen Schmelzen des fein gepulverten Gemischs gleicher Mol. PbS und PbSO₄ erfolgt die Umsetzung nach: $12PbS + 12PbSO_4 = [11Pb + 2PbS] + [6PbO + 2PbS + 2PbSO_4] + [PbS, SO_2 + 16SO_2]$ (Bleirauch); bei überschüssigem PbS nach $15PbS + 12PbSO_4 = [15Pb + 3PbS] + [4PbO + 2(PbO, PbS)] + [PbS, SO_2 + 20SO_2]$. Beim Eintragen von festem PbSO₄ in geschm. Bleiglanz wirken sie aufeinander nach $3PbS + 3PbSO_4 = 3Pb + 2PbO + PbS, SO_2$; beim Eintragen von festem PbS in geschm. PbSO₄ (hohe Temp.) nach $5PbS + 15PbSO_4 = 12PbO + 4PbSO_4 + 4(PbS, SO_2) + 8SO_2$. Das Gemisch $12PbO + 12PbS + 6PbSO_4$ liefert nicht 30Pb + 18SO₂, sondern $[16Pb + PbS] + [4PbO + 4(PbO, PbS) + PbSO_4] + 12SO_2$. J. B. HANNAY (*Chem. N.* 67, (1893) 291; 70, (1894) 43). [s. a. S. 282 und 289.] — FeO und Fe₂O₃ begünstigen die Zers. des PbSO₄ beim Erhitzen (weniger als SiO₂); FeO von 800° ab, wobei es einen Teil des abgespaltenen O aufnimmt; Fe₂O₃ unter 900° unbedeutend; bei 1200° geglühtes Fe₂O₃ stärker als rotes. O. PROSKE (*Met. Erz* 10, (1913) 415). Fe₂O₃ wirkt wie SiO₂. HILPERT.

ε) *Zusammensetzung:*

| STAS. | | | | KLAPROTH. BERZELIUS. | | | | |
|-------------------|-----|--------|---------|----------------------|-----|--------|-------|---------|
| Pb | 207 | 68.32 | 68.293 | PbO | 223 | 73.60 | 73.5 | 73.615 |
| SO ₄ | 96 | 31.68 | 31.707 | SO ₂ | 80 | 26.40 | 26.5 | 26.385 |
| PbSO ₄ | 303 | 100.00 | 100.000 | PbO, SO ₂ | 303 | 100.00 | 100.0 | 100.000 |

STAS (*Bull. Acad. Belg.* [2] 10, 308).

| SMITH. | | | TYSON u. BRUSH. | | | |
|----------------------|--------|-------|-----------------|-------|-------|-------|
| | | | I. | | II. | |
| PbO | 73.60 | 73.26 | 72.53 | 72.62 | 72.34 | 72.53 |
| SO ₂ | 26.40 | 26.69 | 26.43 | 26.33 | 26.29 | 26.28 |
| PbO, SO ₂ | 100.00 | 99.95 | 99.71 | 99.68 | 99.46 | 99.56 |

Bleivitriol (Anglesit). — Die Summe einschließlich 0.20 SiO₂. E. A. SMITH (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] 20, (1855) 244). — Aus dem Bezirk Castle Dome, Arizona; I. dunkel, D. 6.44, die Summen mit 0.75 und 0.73% Rückstand; II. hell, D. 6.00, die Summen mit 0.83 und 0.75% Rückstand. S. T. TYSON u. G. J. BRUSH (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 5, (1873) 421). — Andere Analysen bei RAMMELSBERG (*Handb. Mineralchem.*), DANA (*Syst.*) und in andern Handbüchern der Mineralogie. — Der von MALLARD u. E. CUMENGE (*Compt. rend.* 113, (1891) 519; *Bull. soc. franç. minér.* 14, (1892) 283) beschriebene Bleivitriol aus dem Kupferlager von Boleo bei Santa Rosalia (Nieder-californien, Mexiko) ist CaPb₂(SO₄)₂·2H₂O. F. A. GENTH (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 45, (1893) 32).

c) *Kolloides Bleisulfat*. — 1. Zutropfen von Bleilsg. zu SO₄²⁻-Lsg. Vgl. E. H. BÜCHNER u. J. KALFF (*Akad. Amst.* 28, (1919) 145). [S. a. DREAPER, S. 295.] — 2. Man fällt 5 ccm 10%ige Lsg. von protalbinsaurem Na durch 20%ige Bleiacetatlsg., löst den Nd. in w. NaOH, teilt die Lsg. in 2 Teile, versetzt den ersten Teil mit demselben Vol. h. 5%ig. Na₂SO₄-Lsg., wobei PbSO₄ nicht ausfällt, tropft zum zweiten Teil verd. H₂SO₄, wodurch jedesmal eine weiße Fällung entsteht, die aber sofort wieder verschwindet, vereinigt beide Teile, dialysiert gegen W., gibt zu der braunen Lsg., die nach 12 Stdn. milchigweiß und opalisierend wird, von Zeit zu Zeit einige Tropfen Na₂SO₄-Lsg., filtriert, wenn nach einigen Tagen PbSO₄ auszufallen beginnt, dampft vorsichtig ein und trocknet im Vakuumexsikkator. — Körnige hellbraune M. — Gef. 9.79% Pb, 2.57 S, (9.79% Pb entsprechen 1.5% S, der überschüssige S ist an Alkali gebunden). W. LEUZE (*Zur Kenntnis kolloidaler Metalle u. ihrer Verbb., Dissert., Erlangen 1904, 21*).

d) *Sauerer Bleisulfat*. PbH₂(SO₄)₂·H₂O. — Im System PbSO₄ | H₂SO₄ | H₂O tritt bei 0° bis 200° PbSO₄·H₂SO₄ nicht als feste Phase auf. A. D. DONK (*Chem. Weekbl.* 13, (1916) 92). — Aus der Lsg. von PbSO₄ in sd. Schwefelsäurehydrat beim Erkalten glänzende Blättchen von PbSO₄, dann bei langsamem Zutritt von feuchter Luft d). — Sehr ähnlich dem BaH₂(SO₄)₂·2H₂O [ds. Handb. II, 2, 47]. — Gef. 48.13% Pb, 1.06 H, 47.18 SO₄ (ber. 49.41, 0.95, 45.82). C. SCHULTZ (*Pogg.* 133, (1868) 137).

E³. *Blei(4)-sulfate. Plumbisulfate. a) Basisch. α) 2PbO₂·SO₃(?)*. — Aus 6PbO₂·5SO₃ beim Erhitzen auf 952° bis 962° im trocknen Luftstrom im Rohr. — Weiß bis gelb. H. O. HOFMAN u. W. WANJUKOW (*Bull. Am. Inst. Min. Eng.* 1912, 889; *Z. Kryst.* 55, (1915) 111).

β) 3PbO₂·2SO₃(?). — Entsteht bei der Entladung des Akkumators. — Rot. FRANKLAND. [S. S. 236.]

γ) PbOSO₄·H₂O. — Bei der Hydrolyse von Pb(SO₄)₂ vor PbO₂. F. DOLEZALEK u. K. FINCKH (*Z. anorg. Chem.* 50, (1906) 82 [1]). — Die Löslichkeit in H₂SO₄ steigt mit zunehmender Säurekonz. schnell an.

| Konz. der H ₂ SO ₄ | | Löslichkeit bei 22°
Millimole in 1 l |
|--|------------------------|---|
| g in 1 l bei 15° | Mol in 1 Mol W.
(v) | |
| 948 | 0.304 | 0.00 |
| 1014 | 0.348 | 1.8 |
| 1081 | 0.397 | 3.0 |
| 1098 | 0.407 | 3.9 |
| 1130 | 0.435 | 5.3 |
| 1180 | 0.477 | 14.4 |
| 1217 | 0.515 | 23.3 |
| 1253 | 0.558 | 37.2 |

Die Grenzsäure für den Uebergang in b) bei 22° hat die Konz. $v_0 = 0.59$. F. DOLEZALEK u. K. FINCKH (*Z. anorg. Chem.* 51, (1906) 321 [II]). Zerfällt bei genügender Verd. der H₂SO₄ unter B. von PbO₂. Die hydrolytischen Grenzkonz. sind folgende:

| t° | H ₂ SO ₄ | | |
|------|--------------------------------|------|-------------------------------------|
| | D. ¹⁵ | % | Mole auf
1 Mol. H ₂ O |
| 0 | 1.458 | 55.8 | 0.232 |
| 17.2 | 1.525 | 62.0 | 0.300 |
| 25 | 1.558 | 64.9 | 0.340 |
| 40 | 1.599 | 68.4 | 0.398 |
| 50 | 1.618 | 70.2 | 0.433 |

b) *Normal*. Pb(SO₄)₂. *Bleidisulfat*. — Findet sich im Schlamm und in der H₂SO₄ der Akkumulatoren. K. ELBS u. F. W. RIXON (*Z. Elektrochem.* 9, (1903) 267). — 1. Elektrolyse von H₂SO₄, D. 1.7 bis 1.8, während mehrerer Stunden mit Diaphragma zwischen anodischen Walzbleiblechen und einer kathodischen Bleirohrkühlschlange mit 2 bis 6 Amp./qdm an der Anode bei höchstens 30° im reichlich großen Anodenraum. In diesem erscheint meist bald eine weiße Trübung; allmählich setzt sich ein weißer Schlamm ab (die rohe Verb.), während sich die Fl. durch Lösen der Verb. in H₂SO₄ blaß grünlichgelb färbt. PbO₂ von den Anoden ist durch angesäuerte NaNO₂-Lsg. und Reiben mit Sand zu entfernen. Man bringt den ganzen Inhalt des Anodenraums in eine gut verschlossene Flasche, läßt einige Tage absetzen, gießt die Fl. ab, streicht den Schlamm auf Tonplatten, legt sie einige Stdn. in den Exsikkator, überträgt die M. auf neue Tonplatten, bringt wieder in den Exsikkator usf. Stromausbeute 60% an 60- bis 85%igem Pb(SO₄)₂. Reinere (85 bis 99% Pb(SO₄)₂) körnige Krusten werden erhalten, wenn man die Temp. 1 Std. vor Beendigung des Vers. auf 40° bis 50° steigen und die abgeheberte grünlichgelbe Anodenfl. gut verstopft erkalten läßt. K. ELBS u. F. FISCHER (*Z. Elektrochem.* 7, (1900/01) 343). Läßt sich von anhaftender H₂SO₄ nicht vollständig befreien. DOLEZALEK u. FINCKH (I). — 2. Aus der gelben Lsg. von PbFl₄ [s. dieses; auch aus der von Pb(C₂H₃O₂)₄] in überschüssiger H₂SO₄ unter zeitweisem Erwärmen auf 100° in mehr als 2 Monaten. B. BRAUNER (*Z. anorg. Chem.* 7, (1894) 11). Die Ergebnisse befriedigen nicht. ELBS u. FISCHER. Die B. aus Pb(C₂H₃O₂)₄ durch konz. H₂SO₄ läßt sich mit befriedigender Sicherheit nicht feststellen. A. HUTCHINSON u. W. POLLARD (*J. Chem. Soc.* 69, (1896) 221). — 3. Einw. von H₂SO₄ auf Pb₂O₃ oder PbO₂ gibt Prodd. mit mehr oder minder Pb(SO₄)₂, die es vorteilhaft in annähernder Reinheit nicht zu gewinnen gestatten. ELBS u. FISCHER. — 4. In Lsg. aus Alkaliplumbit durch K₂S₂O₈ vor PbO₂ [S. 216]. PANOPOLUS.

Weißes, meist etwas grünlichgelb stichiges undeutlich kristallinisches Pulver. Unter H₂SO₄, D. 1.7, bei Zimmertemp. im Dunkeln anscheinend unbegrenzt haltbar. ELBS u. FISCHER. Wird am besten unter vollständig konz. H₂SO₄ aufbewahrt. DOLEZALEK u. FINCKH (II, 327). — Wl. in konz. H₂SO₄ und in H₂S₂O₇ mit blaugrünlicher Farbe. Die gesättigte Lsg. der rohen Verb. in konz. H₂SO₄ enthält bei 30° in 100 ccm annähernd 0.345 g Pb(SO₄)₂ neben 0.030 g PbSO₄. ELBS u. FISCHER (345). Die Löslichkeit fällt zunächst mit zunehmender SO₄-Konz. und steigt dann, wohl infolge der B. von H₂Pb(SO₄)₃ [s. unter c)]:

| Konz. der H ₂ SO ₄ | | Löslichkeit bei 22°
Millimol. in 1 l |
|--|-----------------------|---|
| g in 1 l bei 15° | Mol. in 1 Mol. W. (v) | |
| 1352 | 0.699 | 40.5 |
| 1470 | 0.917 | 23.3 |
| 1532 | 1.11 | 23.7 |
| 1631 | 1.54 | 49.6 |
| 1698 | 2.08 | 83.5 |
| 1703 | 2.13 | 88.2 |

DOLEZALEK u. FINCKH (II, 321). Ungefähre Löslichkeit in 7.45 n. H_2SO_4 3×10^{-4} g-Mol/l bei 25° . A. CH. CUMMING (*Trans. Faraday Soc.* 2, (1907) 209). — In H_2SO_4 , D. 1.80, und stärkerer als solches vorhanden. Die Lsg. wird bei etwa 100° unter O-Entw. zers. — W. zers. augenblicklich [auch K. ELBS (*Z. Elektrochem.* 6, (1899/1900) 47)] in H_2SO_4 und PbO_2 bzw. $PbO_{2,x}H_2O$. Verd. H_2SO_4 hydrolysiert umso schneller, je verdünnter sie ist; Grenze bei Zimmerwärme bei etwa D. 1.650 bis 1.653. In stärker werdender H_2SO_4 darf immer höher (z. B. bei D. 1.70 auf 50°) erwärmt werden, ehe sich PbO_2 abscheidet. ELBS u. FISCHER (345). Die Hydrolyse verläuft in 2 Stufen mit α , γ) als Zwischenprod. DOLEZALEK u. FINCKH (I). — Ll. in überschüssiger k. 20% ig. NaOH-Lsg. Es ist zweifelhaft, ob $PbO(ONa)_2$ oder $Pb(ONa)_4$ entsteht. Die alkal. Lsg. liefert beim Neutralisieren mit einer Säure einen rotbraunen voluminösen (genau wie $Fe(OH)_3$ aussehenden) Nd., l. in Alkali-hydroxyd zu Plumbat, in k. HCl zu $PbCl_4$, in Eisessig zu $Pb(C_2H_3O_2)_4$. Konz. H_2SO_4 erzeugt aus ihm PbO_2 , $PbSO_4$ und O, nicht $Pb(SO_4)_2$ in faßbarer Menge. Beim Trocknen an der Luft in Zimmerwärme wird er allmählich dunkler, verliert seine große Rk.-Fähigkeit und geht schließlich in PbO_2 über. ELBS u. FISCHER (346). — Ll. in k. konz. HCl mit gelber Farbe zu $PbCl_4$ bzw. H_2PbCl_6 . Die Lsg. scheidet mit NH_4Cl bzw. HCl nach einigem Schütteln gelbe Kristalle von $(NH_4)_2PbCl_6$ bzw. H_2PbCO_6 aus. [Die Lsg. bleibt auf Zusatz von $NaC_2H_3O_2$ -Lsg. zunächst klar, scheidet aber in der Kälte nach einiger Zeit, beim Erwärmen reichlich PbO_2 ab. ELBS.] Reichlich l. in Eisessig, z. T. unter B. von $Pb(C_2H_3O_2)_4$. Trägt man es in kleinen Anteilen in Eisessig von 40° bis 50° ein, so kristallisieren beim Erkalten reichlich weiße Nadeln. Klar l. in k. konz., mit Eisessig schwach angesäuert $NaC_2H_3O_2$ -Lsg. unter B. von $Na_2Pb(C_2H_3O_2)_6$. — Starkes Oxydationsmittel, das in den meisten Fällen wie PbO_2 , aber kräftiger wirkt. Sind die Lsgg. der zu oxydierenden Stoffe sehr verd., so zeigt sich zunächst hydrolytische Spaltung; sonst aber ist kein PbO_2 , sondern sofortiger Uebergang in $PbSO_4$ zu bemerken. Ferrosalzlsgg. werden bei Zimmerwärme zu Ferrisalz, A. zu Aldehyd, Oxalsäure zu CO_2 ; aus Halogenwasserstoffsäuren werden die Halogene frei; J wird zu HJO_3 oxydiert. ELBS u. FISCHER (345, 346). Die Oxydationskraft ist am stärksten in H_2SO_4 mit 0.57 Mol H_2SO_4 in 1 l W. bei 11.5° , d. h. bei der Säurekonz., die a) in b) überführt. Sie nimmt mit wachsender und fallender Konz. der H_2SO_4 ab. Entsprechend ist das Oxydationspotential bei rd. 0.6 Mol H_2SO_4 am höchsten, 1.90 Volt, und fällt für 0.5 Mol auf 1.87 Volt, für 0.7, 0.8 und 1.2 Mol auf 1.89, 1.88 und 1.85 Volt ab. Die stärkste Oxydation bei t° erfolgt bei einer Säurestärke $v_0 = 0.55 + 0.0019 t$. DOLEZALEK u. FINCKH (II, 327). Besorgt wohl die Oxydation des Benzols zu p-Benzochinon bei Elektrolyse mit Pb-Anode in Ggw. von H_2SO_4 . R. KEMPF (*J. prakt. Chem.* [2] 83, (1911) 329).

c) Sauer. $H_2Pb(SO_4)_3$. *Plumbisulfatschwefelsäure, Trisulfatometableisäure*. — Für ihr Bestehen spricht das der Salze $(NH_4)_2Pb(SO_4)_3$ und $K_2Pb(SO_4)_3$. DOLEZALEK u. FINCKH (II, 321). Vgl. ELBS u. FISCHER (345). — 1. Entsteht wohl beim Lösen von b) in stark konz. H_2SO_4 . [vgl. S. 308.] — 2. Ihre grünlich-gelbe Lsg., zusammen mit einem weißen Nd. von b), erhält man durch Elektrolyse von H_2SO_4 , D. über 1.65, zwischen Pb-Elektroden unter 50° mit 0.5 bis 10 Amp./qdm. — 3. Man trägt frisch gefälltes PbO_2 , aq. in rauchende H_2SO_4 ein und läßt etwa einen Tag stehen. — Ueber B. und Zerfall im Akkumulat. s. S. 237. — W. zers. [wie b)] in PbO_2 , aq. und H_2SO_4 . Die Rk. ist umkehrbar [s. Darst. (3)]. W. ESCH (*Chem. Ztg.* 27, (1903) 297).

F. *Bleipyrosulfat*. PbS_2O_7 . [?]. — Durch Einw. von SO_3 auf trockenes fein zerriebenes $PbSO_4$ (20 bis 50 g) bei gewöhnlicher Temp. Es gelang nicht, eine reine Verb. zu erhalten. $PbSO_4$ nimmt weit weniger SO_3 auf als der Zus. von F. entspricht. — Lockere oder schwach gesinterte M. Zieht lebhaft Feuchtigkeit an. Zischt mit W. unter

starker Erhitzung. [Keine Analyse.] H. SCHULZE (*Ber.* 17, (1884) 2707). Ist vielleicht, auch komplex in der Lsg. von PbSO₄ in rauchender H₂SO₄ vorhanden. H. DITZ u. F. KAN-HÄUSER (*Z. anorg. Chem.* 98, (1916) 136).

G. *Bleipersulfat*. PbS₂O₃·3(?)H₂O. — Isomer mit Pb(SO₄)₂. — Freie H₂S₂O₃ wird mit PbCO₃ versetzt. Damit sich kein PbO₂ abscheidet, muß die Lsg. sauer bleiben. Eindunsten in der Leere. — Undeutliche zerfließliche Kristalle. Aeußerst ll. in W. (bei Ggw. von H₂SO₄). Alkalihydroxyde fallen aus der Lsg. zunächst Pb(OH)₂, das sich schnell in PbO₂ verwandelt. H. MARSHALL (*J. Chem. Soc.* 59, (1891) 782).

H. *Bleithiosulfat*. PbS₂O₃. — 1. Man fällt Pb(NO₃)₂ durch CaS₂O₃, HERSCHEL (*Edinb. phil. J.* 2, (1819) 154; *N. Tr.* 5, (1819), II, 308); durch Zutropfeln konz. Na₂S₂O₃-Lsg. J. MEYER u. H. EGGELING (*Ber.* 40, (1907) 1355). Man mischt die Lsg. von 12.5 g Na₂S₂O₃ in 150 ccm W. mit der aeq. von Pb(NO₃)₂, wäscht mehrere Male durch Dekantieren, filtriert und trocknet im Vakuumexsikkator. W. H. PERKINS u. A. TH. KING (*J. Chem. Soc.* 103, (1913) 303). Beim Erhitzen von Pb(NO₃)₂ mit überschüssigem Na₂S₂O₃ im verschlossenen Rohr im Wasserbad bildeten sich PbS, S und Na₂SO₄. PERKINS u. KING (307). Setzt man zu sd. Pb(NO₃)₂-Lsg. h. konz. Na₂S₂O₃-Lsg., so entsteht ein weißer Nd., H. VOHL (*Ann.* 96, (1855) 242; *J. prakt. Chem.* 67, (1856) 177), der nach langem Kochen grau, aber nicht schwarz wird. FR. FAKTOR (*Z. anal. Chem.* 39, (1900) 351). [S. a. unter PbS, S. 277.] — 2. Mischen der h. verd. Lsgg. von 2 T. Na₂S₂O₃ und 3 T. Pb(C₂H₃O₂)₂ und Auswaschen mit viel w. Wasser. KESSLER (*Pogg.* 74, (1848) 249; *J. B.* 1847/48, 376). Wird Pb(C₂H₃O₂)₂ zu wss. Na₂S₂O₃ gefügt, so erhält man aus der Mutterlauge wasserfreie Kristalle [frei von Na? KRAUT (*ds. Handb.* 6. Aufl., III, 233)]. LETTS (*Chem. N.* 22, (1870) 238; *Ber.* 3, (1870) 922). Man mischt gleiche Vol. der Lsgg. von 189.5 g Pb(C₂H₃O₂)₂·3H₂O und 124 g Na₂S₂O₃·5H₂O in je 2 l W., wäscht und trocknet den kristallinischen Nd. bei niedriger Temp. Die Umsetzung ist vollständig. Bildungswärme aus den Elementen +0.76 Kal. J. FOGH (*Compt. rend.* 110, (1890) 522; *Ann. Chim. Phys.* [6] 21, (1890) 44). Aus 0.5 n. und konzentrierteren Lsgg. fällt 2PbS₂O₄·Pb(C₂H₃O₂)₂ [s. dieses], das auch durch sechsmalige einstündige Behandlung mit W. nicht zu zers. ist. PERKINS u. KING (304). Man setzt zu klarer zieml. konz. Pb(C₂H₃O₂)₂-Lsg. so lange Na₂S₂O₃ in k. gesättigter Lsg., wie noch ein Nd. entsteht, wäscht das sich schnell absetzende kristallinische Pulver mit W., und trocknet über H₂SO₄ im Exsikkator. P. JOCHUM (*Ueber die Einw. des unterschweflgs. Natrons auf Metallsalze, Dissert. Berlin* 1885, 21). Nur sehr verd. Pb(C₂H₃O₂)₂-Lsg. (n./50) liefert die fast reine Verb., deren Entstehung durch Na₂S₂O₃-Ueberschuß begünstigt wird. PERKINS u. KING (303). — 3. Man fällt h.-gesättigte Bleiformiatlsg. mit $\frac{1}{3}$ Aeq. Na₂S₂O₃ und kühlt schnell ab. PERKINS u. KING (305). — 4. Man fügt zur Lsg. von 4.14 g (3 Mol.) wasserfreiem Bleitrichloracetat in einer kleinen Menge W. 8.36 ccm 1.04 n. Na₂S₂O₃ (2 Mol.), läßt stehen, filtriert und wäscht mit wenig Wasser. PERKINS u. KING (304). — 5. Aus PbO₂ durch überschüssige Na₂S₂O₃-Lsg. bei Ggw. von Essigsäure [s. S. 222]. CHWALA u. COLLE. — 6. Mit überschüssigem PbO versetzte Pentathionsäure verwandelt sich bald in PbS₂O₃. WACKENRODER.

Weißes Pulver, HERSCHEL; nach (2) kristallinisch, weil es ziemlich langsam fällt. PERKINS u. KING (303). — Luftbeständig und bei gewöhnlicher Temp. durchaus haltbar. MEYER u. EGGELING. Schwärzt sich schon unter 100°. Stärkeres Erhitzen unter Luftabschluß entwickelt SO₂ und führt in ein Gemenge von PbSO₄ und PbS [auch S, FOGH (57)] über. Verbrennt beim Erhitzen unter Luftzutritt mit schwacher Flamme. HERSCHEL. Bleibt bei 100° weiß, färbt sich bei 200° dunkel, RAMELSBERG; wenig über 100°, PAPE; zers. sich bei 120° unter Luftzutritt. JOCHUM. Liefert beim Er-

hitzen in der Retorte S, SO₂ und 78.57% eines grauen pulvrigen Gemenges von PbS und PbSO₄. RAMMELSBURG. — L. in 3266 T. W., HERSCHEL; etwa 0.03 g in 100 g W., RAMMELSBURG (*Pogg.* 56, (1842) 308); in Spuren. JOCHUM. Sd. W. zers., bei langem Kochen, JOCHUM, zu PbS. Daneben entsteht H₂SO₄ [unbekannte Quelle], PbS₃O₆ unter Absorption von —0.5 Kal. für festes, —3 für gel. PbS₃O₆, FOGH (57); beides nicht, PERKINS u. KING; bei 140° im verschlossenen Rohr Schwefel, NORTON (*Chem. N.* 89, (1909) 254); S und PbSO₄, wohl nach 4PbS₃O₆ = PbS + 4S + 3PbSO₄. Spuren H₂S werden entwickelt. Die Fl. wird schwach sauer. Die Umwandlung findet namentlich leicht in Ggw. von überschüssigem Na₂S₂O₃ statt, wohl nach PbS₂O₃ + 3Na₂S₂O₃ = PbS + 4S + 3Na₂SO₄. PERKINS u. KING (305). Dissoziationskonstante [Pb⁺][S₂O₃⁴⁻]:[PbS₂O₃] = 1.5 × 10⁻⁴. A. SLATOR (*Proc. Chem. Soc.* 21, (1905) 121). — L. in Alkalithiosulfaten zu Doppelsalzen, RAMMELSBURG; nach dem Trocknen in verd. Na₂S₂O₃-Lsg. außerordentlich langsam. FOGH (48). Einige Min. langes Erhitzen (von 1.311 g) mit Na₂S₂O₃ (20 ccm 0.99 n.) im verschlossenen Rohr im Wasserbad zers. zu PbS, S und Na₂SO₄. PERKINS u. KING (306). — Einw. von PCl₅ s. ds. Handb. I, 3, 321. — Eine Lsg. von J in HJ bildet, wenn sie verd. ist. Tetrathionsäure, bei möglichster Konz. Pentathionsäure. T. FAKAMATSU u. W. SMITH (*J. Chem. Soc.* 37. 592; *J. B.* 1880, 259). — Gef. 70.3% PbO, HERSCHEL; 69.34 (ber. 69.91), RAMMELSBURG; nach (2) 69.37, 69.26, 69.35 PbO (ber. 69.25), JOCHUM; nach (1) 64.50 Pb, 20.32 S (ber. 64.85, 20.10), verbraucht für 1 g 30.8, 31.0, 30.7 ccm 0.1 n.-J (ber. 31.3); nach (2) 19.6 S, 30.6 ccm 0.1 n.-J, PERKINS u. KING (303); nach (2) 64.9 Pb u. 20.1 S, FOGH (44), nach dessen Arbeitsweise weniger als 17% S. PERKINS u. KING (303); nach (3) 19.6, nach (4) 20.0 S. PERKINS u. KING (305). Ein fast weißes krümeliges Pulver von MERCK enthielt 93.75 oder 93.5% PbS₂O₃. A. GUTMANN (*Z. anal. Chem.* 46, (1907) 500).

J. *Bleipolythionate*. a) *Bleidithionate*. *Bleihyposulfate*. a¹) *Basisch*. PbO, PbS₂O₆, xH₂O. α) *Mit 2 Mol. H₂O*. — Die Lsg. von a²) wird mit einer unzureichenden Menge NH₃ versetzt. — Weiße sehr zarte alkal. reagierende Nadeln. An der Luft nimmt 1 Mol. PbO deren CO₂ auf. — Swl. in W. — Digerieren mit HNO₃ liefert 85.09% PbSO₄, worauf H₂SO₄ aus der Fl. noch 11% PbSO₄ fällt (ber. 96.81). HEEREN (*Pogg.* 7, (1826) 171).

β) *Mit 10 Mol. H₂O* [?]. — Man zers. α) oder a²) durch überschüssiges NH₃. — Weißes zartes Pulver. Reagiert alkal. — CO₂ zers. Swl. in W. — Besteht aus ungefähr 81 T. (10 Mol.) PbO, 5 T. (1 Mol.) S₂O₅ und 14 T. (20 Mol.) H₂O. HEEREN.

a²) *Normal*. PbS₂O₆·4H₂O. — Man löst bei gelinder Wärme PbCO₃ in wss. H₂S₂O₆ und läßt freiwillig verdunsten. HEEREN. — Aus der Aufschwemmung von PbO₂ in W. (entgegen MnS₂O₆) durch SO₂ nicht zu erhalten. [Vgl. S. 222 und unten.] — Farblose große doppelbrechende luftbeständige Kristalle, die mit denen des Sr- und Ca-Salzes fast übereinstimmen. HEEREN. Trigonal trapezödrisch. α = 81° 19' (1:1.5160). [Nach G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* 8, (1885) 80) sind die einzelnen Blätter der Kristalle monoklin. S. a. bei Pb und Ba, dagegen BRAUNS (*N. Jahrb. Miner.* 1883, I, 96).] Beim Verdunsten k. gesättigter Lsgg. [die unten eine etwa 1 cm dicke Schicht festes Salz haben, bei 25°, WYROUBOFF (52)] meist Tafeln von c{111} mit r{100} und ρ{221}, aber auch Rhomboëder; untergeordnet noch eine große Anzahl von Rhomboëdern, trigonale Trapezöder und Formen 2. Art. Zwillinge nach c von 2 entgegengesetzt und gleich drehenden Individuen. (100):(111) = 60° 22'; (201):(111) = 45° 25' ½'. BRÉZINA (*Ber. Wien. Akad.* 64, (1871) 289). Ohne deutliche Spaltbarkeit; Härtekurven auf c, r und angeschliffenen Prismen von Kreisen nicht zu unterscheiden. EXNER (*Unters. über d. Härte an Krystallflächen*, Wien 1873, 48). — D. 3.238, J. BEHR (*N. Jahrb. Miner.* 1903, I, 135; *Z. Kryst.* 41, (1906) 667); 3.199. GOSSNER bei P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1908, II, 706). — Brechungsindices ω = 1.6295 und ε = 1.6492 für C, 1.6351 und 1.6531 für D, 1.6481 und 1.6666 für F. TOPSÖE u.

CHRISTIANSEN (*Danske Skrifter* 9, (1873) 661; *Pogg. Ergänz.* 6, (1874) 578). Drehungsvermögen C: 4.09°; D: 5.53°; E: 7.25°; F: 8.88°. PAPE (*Pogg.* 139, (1870) 233). Die natürliche und die magnetische Drehung der Polarisationsenebene scheinen gemäß dem Gesetz von Wiedemann für verschiedene Wellenlängen proportional zu sein. J. DAHLEN (*Z. wiss. Phot.* 14, (1915) 315). Kristallographisches und Optisches auch bei GROTH (*Pogg.* 135, (1868) 663); TOPSÖE (*Arch. phys. nat.* [2] 45, (1872) 227); BAKER (*Chem. N.* 36, (1877) 203); KLOCKE (*N. Jahrb. Miner.* 1886, II, 97); G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franc. minér.* 7, (1884) 51). Nach letztern beiden ist das Drehungsvermögen nicht eine spezifische, sondern zufällige Eigenschaft der Verb. — Die Wärmelcitung ist parallel und senkrecht zur Hauptachse wenig verschieden, letztere kleiner. LANG (*Ber. Wien. Akad.* 54, (1866) 173). Verwitterungsfläche ein nach der Hauptachse verlängertes Ellipsoid, $c : a + 1.1$. SOHNCKE (*Z. Kryst.* 4, (1880) 230). — Schmeckt sehr süß, etwas herb. — Liefert beim Glühen 69.36% PbSO_4 (ber. 69.02). Sll. in W., HEEREN, CHANCEL u. DIACON (*Compt. rend.* 56, (1863) 716), unter Verbrauch von 8.6 WE. THOMSEN (*Thermochem. Unterss.* I, 385). SO_2 zers. die wss. Lsg., selbst bei 5°, sofort unter Fällung von PbSO_3 und Freimachen von Dithionsäure. H. C. H. CARPENTER (*Proc. Chem. Soc.* 17, (1901) 203; *J. Chem. Soc.* 81, (1902) 1). Einw. von NH_3 s. unter a).

| | | | HEEREN. |
|---|-----|-------|---------|
| PbO | 223 | 50.8 | 51.04 |
| S ₂ O ₃ | 144 | 32.8 | 33.01 |
| 4H ₂ O | 72 | 16.4 | 15.95 |
| PbO ₂ S ₂ O ₆ ·4H ₂ O | 439 | 100.0 | 100.00 |

b) *Bleitrithionat*. PbS_3O_6 , [$? x\text{H}_2\text{O}$]. — Nach dem Trocknen in der Leere wasserfrei. FOGH (59). — 1. Aus wss. $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$ und Bleisalzen. LANGLOIS. — 2. Man läßt die Mischung der gesättigten Lsgg. von $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ und $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_6$ mehrere Tage im verschlossenen Kolben stehen und trocknet in der Leere. Bildungswärme der krist. Verb. + 285.2 WE. FOGH (59). — 3. Aus PbS_2O_3 (5 g) durch langes Kochen (3 Stdn.) mit W. unter Absorption von 3 WE., teils mit PbS im Nd., teils im Filtrat. FOGH (57). Entsteht so nicht. Das $\text{Pb}_2\text{S}_2\text{O}_3$ war jedenfalls unrein. Die Berechnungen von FOGH sind falsch. PERKINS u. KING (300). — Weißer, sich in der Wärme schwärzender Nd. LANGLOIS. Sehr feine kleine Nadeln. Bei gewöhnlicher Temp. sehr beständig. Schwaches Erhitzen entw. S-Geruch, stärkeres unter Schwärzung S und SO_2 . FOGH (59, 61). Wl. in Wasser. CHANCEL u. DIACON. Lösungswärme — 5 WE. aus der Löslichkeit in konz. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. FOGH (60). Die Lsg. in $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ist unbeständig. A. u. L. LUMIÈRE u. SEYEWETZ (*Bull. soc. chim.* [3] 27, (1902) 797).

c) *Bleitetrathionat*. $\text{PbS}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. — 1. Aus wss. PbS_2O_3 fällt Jod PbJ_2 , während c) mit einer Spur PbJ_2 gel. bleibt. FORDOS u. GÉLIS (*Compt. rend.* 15, (1842) 920; *Ann.* 44, (1842) 217; *Ann. Chim. Phys.* [3] 8, (1843) 349). Das nach (2) unter H. [s. 310] dargestellte PbS_2O_3 wird noch feucht mit 1 T. Jod einige Tage lang häufig umgerührt. KESSLER. — 2. Durch vorsichtigen Zusatz von H_2SO_4 zu einem in W. aufgeschwemmten Gemenge von PbS_2O_3 und PbO_2 . CHANCEL u. DIACON (*Compt. rend.* 56, 710; *J. B.* 1863, 151). — 3. Aus dem Gemisch von $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. mit konz. $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$ durch A. Trocknen an der Luft. KESSLER. — 4. Durch PbO_2 wird freie $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$ in h. Lsg. unmittelbar in H_2O und c) verwandelt. CHANCEL u. DIACON. — 5. Vorübergehend aus PbO_2 und ungenügendem PbO_2 in Ggw. von Essigsäure. [Vgl. S. 222.] CHWALA u. COLLE. — Nach (3) glänzende Blättchen. Die Lsg. setzt beim Abdunsten, auch in der Leere, ständig Krusten von S, PbSO_4 und PbS_2O_3 ab. KESSLER. Die Lsg. in $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ist unbeständig. LUMIÈRE u. SEYEWETZ (797). — Gef. nach (3) 47.87% PbO (ber. 47.75). KESSLER.

d) *Bleipentathionat*. a) *Normal*. PbS_5O_6 . — In 21° Bé. starker Lsg. durch Neutralisieren von wss. $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$ (10° Bé.) mit PbCO_3 . — Die unbeständige Lsg. setzt sich

mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ um zu PbSO_3 , $\text{Na}_2\text{Pb}(\text{S}_5\text{O}_6)_2$ und S; scheidet auf unbelichteter AgCl -Citratemulsion reichlich S ab. LUMIÈRE u. SEYEWETZ (793).

β) Sauer. $\text{PbH}_2(\text{S}_5\text{O}_6)_2$. — $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entw. mit der Lsg. SO_2 und scheidet S ab, während $\text{Na}_2\text{Pb}(\text{S}_5\text{O}_6)_2$ in Lsg. bleibt. LUMIÈRE u. SEYEWETZ (795).

III. Blei, Schwefel und Stickstoff. A. PbN_2S_2 . *Dithioimidblei*. — Aus konz. N_4S_4 -Lsg. und PbJ_2 . — Orangeroter Nd. [Keine Analyse.] O. RUFF u. E. GEISEL (*Ber.* 38, (1905) 1152).

B. *Ammoniumbleisulfate*. a) *Blei(2)-Verbindung, Ammoniumplumbosulfat*. $(\text{NH}_4)_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$. — 1. PbSO_4 löst sich reichlich in h. wss. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ infolge der B. eines Doppelsalzes, das sich beim Erkalten abscheidet. Man versetzt mäßig starke $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. mit überschüssiger verd. H_2SO_4 , neutralisiert mit NH_3 , erhitzt fast bis zum Sieden, und läßt, nachdem sich der Nd. völlig (wenn nötig nach Zugabe von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) gel. hat, erkalten. Setzen sich beim Erkalten keine Kristalle ab, so erhitzt man die Fl. wieder und fügt so lange H_2SO_4 hinzu, bis sie anfängt sich zu trüben. Das Doppelsalz scheint sich besonders leicht in einer Fl. zu bilden, die viel $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ enthält. WÖHLER u. LITTON (*Ann.* 43, (1842) 126). Schütteln von PbSO_4 mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. [s. a. Nachtrag], BARRE (*Compt. rend.* 149, (1909) 292); schneller beim Kochen. A. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] 14, (1878) 221). Bei 25° muß die $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ -Lsg. über 3 n. sein, wenn das Doppelsalz und nicht PbSO_4 die feste Phase bilden soll. J. J. FOX (*Proc. Chem. Soc.* 23, (1907) 199). Bildungswärme aus den Einzelsalzen für fl. und festes W. + 1.982 WE. M. BARRE (*Ann. Chim. Phys.* [8] 24, (1911) 201 [II]). — 2. Gibt man konz. NH_4Cl -Lsg. auf überschüssiges PbSO_4 , so entsteht bald ein dichter Kristallfilm des Doppelsulfats, der die Lsg. vollständig einschließt. DITTE. [S. a. S. 302.] — 3. B. aus PbSO_4 und NH_3 s. S. 299.

Wasserhelle kleine Kristalle. — Hinterläßt beim Glühen unter Sublimation von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 69.8% PbSO_4 . W. macht die Kristalle milchweiß, zieht das $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ aus und hinterläßt nach dem Auskochen 69.2% PbSO_4 . WÖHLER u. LITTON. Zers. erfolgt nicht, wenn das W. bei 13° mindestens 7.89, bei 70° 9.98% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ enthält. Bei gleichzeitiger Sättigung mit PbCl_2 sind die die Zers. verhindernden Mengen $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ viel kleiner. DITTE. Die Beständigkeit erfordert in der Lsg. bei 20° 12.17% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, bei 50° 16.15, bei 75° 19.52, bei 100° 22.74. Auf der andern Seite begrenzt die Löslichkeitskurve des $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ das Existenzgebiet. — Gef. 38.1 u. 37.2% SO_3 (ber. 36.7). BARRE.

| | | | LITTON. | BARRE. | |
|---|-----|--------|---------|--------|------|
| $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ | 132 | 30.34 | 30.3 | 31.5 | 30.8 |
| PbSO_4 | 303 | 69.66 | 69.8 | 69.0 | 69.1 |
| $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, \text{PbSO}_4$ | 435 | 100.00 | 100.1 | 100.5 | 99.9 |

b) *Blei(4)-Verbindung, Ammoniumplumbisulfat*. $(\text{NH}_4)_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_3$. — 1. Man erwärmt die vom $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ [s. 308] abgessene Mutterlauge mit fein gepulvertem $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ oder $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ einige Min. auf 50° bis 100° und läßt die gelb gewordene Fl. stehen, bis sich b) als Schlamm abscheidet. — 2. Man elektrolysiert H_2SO_4 wie bei $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$, wobei man die Temp. anfänglich auf 40° bis 60° steigen läßt und zeitweise zur Anodenfl. unter Umrühren etwas gepulvertes $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ oder mit verd. H_2SO_4 fein angeriebenes $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ setzt. Stromausbeute 60 bis 70%. Eine Reinigung ist nicht durchführbar, namentlich nicht, wenn sich mit der konz. H_2SO_4 eine etwas gelatinöse knetbare M. gebildet hat. Das Prod. enthält im Mittel 75% reines Salz. Schöpft man bei größeren Mengen Schlamm die am reinsten gelben Schichten möglichst getrennt herans, so kann die Reinheit bis auf 99% steigen. — Gelbes undeutlich kristallinisches

Pulver. Beständiger als $(\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ [s. 308]. Fast unl. in k. H_2SO_4 , D. 1.7, swl. in der Wärme; etwas mehr l. in reinem $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; ziemlich reichlich l. in rauchender H_2SO_4 . Zieht diese Lsg. an der Luft langsam W. an, so scheidet sich die Verb. pulvrig an der Säuroberfläche ab. Verhalten gegen H_2O , NaOH , HCl , Eisessig, $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ und Oxydationswrkg. wie bei $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$; nur erfolgen die Rkk. beträchtlich langsamer. K. ELBS u. F. FISCHER (*Z. Elektrochem.* 7, (1900,01) 346).

C. *Bleithiosulfat-Verbindungen.* a) *Hydrazinbleithiosulfat.* $2(\text{N}_2\text{H}_4)\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbS}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. — Man behandelt lauwarmes wss. PbCl_2 mit $(\text{N}_2\text{H}_4)\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, löst das PbS_2O_3 (zum größten Teil) in einem starken Ueberschuß des Hydrazinsalzes, fällt das lauwarne Filtrat mit A. und wäscht mit A. enthaltendem W., dann mit A. — Silberig glänzende rechteckige Blättchen. Bei etwa 100° unter Bräunung weich; schm. bei 122° bis 123° zu einer braunen Fl. Unl. in W. und A.; l. in stark verd. HNO_3 und HCl . Rauchende HNO_3 zers. heftig unter Abscheidung von PbSO_4 . A. FERRATINI (*Gazz. chim. ital.* 42, (1912) I, 158).

| | Berechnet | FERRATINI. | |
|----|-----------|------------|-------|
| | | Gefunden | |
| N | 10.89 | 11.25 | 11.30 |
| Pb | 40.04 | 39.96 | |
| S | 24.88 | 25.42 | 25.11 |

b) *Ammoniumbleithiosulfat.* $(\text{NH}_4)_4\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. — Man löst PbS_2O_3 in mäßig starker $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. unter Schütteln und gelindem Erwärmen und läßt freiwillig verdunsten. In der Siedhitze würde PbS niederfallen. Auch beim freiwilligen Verdunsten scheidet sich etwas PbS ab. — Wasserhelle Tafeln des rhombischen Systems. Kombinationen eines Prismas von $150^\circ 50'$, dessen stumpfe Kanten durch das Makropinakoid abgestumpft werden, wodurch die Kristalle einen tafelförmigen Habitus erhalten; dazu kommt ein Makrodoma, das mit dem Pinakoid einen Winkel von $104^\circ 50'$ bildet. — Ll. und vollständig in k. W. Die Lsg. setzt nach einigen Minuten, schneller beim Erwärmen PbS_2O_3 in Flittern ab, beim Erhitzen im Gemenge mit PbS . Sulfate trüben sie nicht sofort. — Gef. 9.79% NH_3 , 34.45 PbO (ber. 10.16, 33.33). RAMMELSBURG (*Pogg.* 56, (1892) 312).

D. *Salze substituierter Schwefelsäuren.* a) *Bleiamidosulfonat.* $\text{Pb}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. — Am besten durch Neutralisieren der Amidosulfonsäure mit Bleihydroxyd. Eindunsten zum Sirup und langes Stehenlassen. — Kleine stumpfe rosettenförmig gruppierte Nadeln. Nicht zerfließlich. Sll. BERGLUND (*Om Amidosulfonsyra*, 24 in *Acta Lund* 13, (1876/77)).

| | | BERGLUND. | |
|--|-----|-----------|-------|
| | | | |
| Pb | 207 | 49.64 | 49.68 |
| 2NH_2 | 32 | 7.67 | |
| 2SO_2 | 160 | 38.37 | |
| H_2O | 18 | 4.32 | 4.21 |
| <hr/> | | <hr/> | |
| $\text{Pb}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 417 | 100.00 | |

b) *Bleimidosulfonate.* $\alphaBasisch. $\text{Pb}(\text{OH})\text{N}[\text{Pb}(\text{OH})\text{SO}_3]_2$. — Man setzt zu der klaren gemischten Lsg. von sehr verd. $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ - und Ammoniumimidosulfonat NH_3 in kleinen Anteilen unter starkem Rühren so lange, bis die milchige Fällung kristallinisch wird. Ein etwaiger Ueberschuß von NH_3 ist mit Essigsäure zu neutralisieren. — Mkr. Kristalle von zusammengedrückter prismatischer Form. Bis 110° unverändert. Gegen W. beständig. Außerst ll. in Säuren. Die Anfschlammung in W. gibt bei der Behandlung mit H_2S die freie Säure. E. BERGLUND (*Om Imidosulfonsyra*, 33 in *Acta Lund.* 12 [II], 1875/76).$

| | BERGLUND. | | | |
|--|-----------|--------|-------|-------|
| 3Pb | 621.00 | 73.40 | 73.04 | 73.15 |
| 3O | 48.00 | 5.76 | | |
| 3H | 3.00 | 0.36 | | |
| N | 14.00 | 1.66 | | 1.12 |
| 2SO ₂ | 160.00 | 18.91 | 19.29 | 19.00 |
| Pb(OH)N[Pb(OH)SO ₂] ₂ | 846.00 | 100.00 | | |

β) *Normal*. — Aus α) durch verd. H₂SO₄; das Filtrat vom PbSO₄ wird langsam abgedunstet. — Unkristallinische unbeständige M. Sll. in W. Zers. sich in Lsg. leicht bei höherer Temp. unter B. von PbSO₄, sodaß die Verb. wohl nicht rein erhalten werden kann. BERGLUND (21).

c) Pb(NO)(SO₃)₂. *Bleinitrosodisulfonat*. *Bleiperoxyaminsulfonat*. (?) — Ist in Ggw. von konz. H₂SO₄ nicht beständig. Denn die blaue Lsg. von H₂(NO)(SO₃)₂ in konz. H₂SO₄ liefert mit PbO, Pb(OH)₂ oder PbCO₃ unter lebhafter Einw. PbSO₄. P. SABATIER (*Compt. rend.* 123, (1896) 255; *Bull. soc. chim.* [3] 17, (1897) 786).

Blei und Selen.

A. *Bleiselenide*. a) *Allgemeines*. — Wenig Se macht das Pb weißer, minder dehnbar und schwerer schmelzbar. BERZELIUS. — Durch Rotglühen von PbSeO₄ in einem mit Kohlestaub ausgefüllten Tiegel entsteht nicht Pb₂Se, sondern unter reichlicher Entw. von SeO₂ etwas Se, das in Drusen Würfeln von PbSe enthält. FONZES-DIACON (723). — Im Kryptol- oder el. Kohlerohrfen lassen sich aus Pb und Se Könige mit höherm Se-Gehalt als PbSe nicht erschmelzen, weil das überschüssige Se bei langsamem Abkühlen abraucht. Das Schmelzdiagramm des Systems Pb-PbSe besteht aus einer Geraden, auf der sich praktisch reines Pb, und aus einer Kurve, auf der sich PbSe abscheidet. Ob dieses eine Verb. oder ein gesättigter Mischkristall ist, bleibt zweifelhaft. Verbb. zwischen PbSe und Pb können in erstarrten Pb-PbSe-Legierungen nicht als Gefügebildner auftreten. K. FRIEDRICH u. A. LEROUX (*Metall.* 5, (1908) 358). PbSe bildet mit Pb und mit Se gleichförmige Gemische. Der Punkt der beginnenden Erstarrung des Pb steigt von 325° durch 2% Se auf 745°, durch 4.5% auf 830° (während derjenige der vollendeten Erstarrung in beiden Fällen 325° ist), durch mehr Se regelmäßig schnell weiter bis 1065° bei 27.62% Se (PbSe) und sinkt dann schnell unter Abscheidung von PbSe bis 673° bei 45% Se (Enderstarrungspunkt aller dieser Gemische etwa 673°), worauf er ungeändert bleibt für die schwerere Schmelze, die sich von einer leichtern (Se) trennt. Bei 673° und 45% Se liegt also nicht die Verb. PbSe₂, sondern eine gesättigte Lsg. von Se in PbSe vor. Neben dieser bestehen in dem Punkte des invarianten Gleichgew. festes PbSe und fl. Se. H. PÉLABON (*Compt. rend.* 144, (1907) 1159 [I]). Auch die EMK. der schweren an Se gesättigten Schmelze gegen Pb in gesättigter Pb(NO₃)₂-Lsg. ergibt nur die Verb. PbSe. H. PÉLABON (*Compt. rend.* 154, (1912) 1414).

b) *Blei(2)selenid*. *Bleiselenid* schlechthin, *Plumboselenid*. PbSe. — Natürlich als *Selenblei* oder *Clausthalit*. — 1. Pb vereinigt sich mit Se unter Feuererscheinung, LITTLE (*Ann.* 112, (1859) 211); über dem Schmp. des Pb. Im fl. Zustand mischen sich Pb und Se in jedem Verhältnis. Das Gemenge spritzt gegen Dunkelrotglut heftig unter B. der Verb., die sofort fest wird. J. MARGOTTET (*Rech. sur les sulfures, les sélénieux et les tellures mét., Thèse, Paris* 1879; *Ann. Éc. norm.* [2] 8, (1879) 290). Man schm. das innige Gemisch von 50 g Pb mit 1 g Se im flachen Tiegel unter Borax, läßt langsam erkalten, macht mehrere der Scheiben in der Lsg. von je 50 g Blei-

und Natriumacetat in 600 ccm W. und 10 ccm Essigsäure zur Anode und elektrolysiert mit Diaphragma mit 2 bis 3 Amp./qdm. F. ROESSLER (*Z. anorg. Chem.* 9, (1895) 42). Kann wohl ähnlich wie $PbNa_2$ dargestellt werden. A. C. VOURNASOS (*Ber.* 44, (1911) 3269). Bildungswärme des krist. 15.76 WE., des amorphen 12.96, A. FABRE (*Compt. rend.* 103, (1886) 345; *Ann. Chim. Phys.* [6] 10, (1887) 505); (ber. aus der der $PbCl_2$) 18.4. P. GÜNTHER (*Z. Elektrochem.* 23, (1917) 199). — 2. Reduktion von $PbSeO_4$ mit H bei Weißglut unter Sublimieren von etwas SeO_2 in weißen Nadeln. FONZES-DIACON (*Compt. rend.* 130, (1900) 1131; *Bull. soc. chim.* [3] 23, (1900) 721). — 3. Erhitzen eines innigen Gemenges von 1 Mol. $PbSeO_4$ mit 4 At. C im langen C-Rohr durch einen el. Bogen von 80 Volt und 140 Amp. etwa 10 Min. FONZES-DIACON (722). — 4. H_2Se wird durch einen N-Strom über $PbCl_2$ in einem Schiffchen im rotglühenden Porzellanrohr geleitet. FONZES-DIACON (722). — 5. Einleiten von H_2Se in Bleisalzlg. [Ältere Angabe.] — 6. Aus Bleiselenidchlorid durch Erhitzen, H, sd. W. sowie k. konz. Lsgg. von KOH und $Na_2S_2O_3$. FONZES-DIACON (724).

Clausthalit krist. regulär, selten Hexaeder, meist derb und eingesprengt in fein körnigen MM. mit nicht sehr deutlicher hexaedrischer Spaltbarkeit der Einzelteile. D. 8.2 bis 8.8; Härte 2.5 bis 3. Bleigrau, mit granem Strich. Selenbleigänge von Cachetata bei Mendoza (Argentinien): A. STELZNER (*Miner. Mitt.* 1873, 254). — Nach (1) bleigraue poröse weiche M., die beim Polieren silberweiß wird. LITTLE. Nach (2) im weniger w. Teil des Rohrs blaugraue metallglänzende Würfel, die teilweise zu trichterförmigen Kristallpyramiden vereinigt sind, oder bis 2 cm lange Nadeln, die u. Mk. aus rechtwinkligen Blättern von abnehmender Größe bestehen. Die Blätter sind zuweilen am Ende der Nadeln in 2 bis 3 Reihen parallel verfilzt und haben unten lange rechtwinklige Prismen mit sehr gut ausgebildeten glänzenden Flächen. Nach (3) sublimiertes graues kristallinisches Pulver; nach (4) schöne kubische Kristalle. Erhitzen des amorphen in einem mit dem Boden in einen Moissan-Ofen eingesetzten Kohlentiegel liefert im k. Teil einen krist. Ring. FONZES-DIACON. Nach (5) und (6) schwarz amorph. Aus der Schmelze nach (1) bei heller Rotglut in H bleigraue, schwach bläuliche, lebhaft metallglänzende Würfel und lange rechtwinklige Prismen; die Würfel leicht in drei rechtwinkligen Richtungen spaltbar. MARGOTTET. Würfel mit vertieften Zeichnungen auf den Flächen, wie die künstlichen Bleiglanzkrystalle im Hochofenbruch, bis 1 mm Durchmesser; in Gruppen oder zu Treppen oder Nadeln aneinander gereiht. ROESSLER (43). — D. des geschm. 8.154, LITTLE; D.¹⁵ des krist. 8.10. Sehr spröde. FONZES-DIACON (723). [Auch alle folgenden Angaben von FONZES-DIACON beziehen sich auf das krist.]. — Spektrum: A. DE GRAMONT (*Compt. rend.* 120, (1895) 778). — Beim Glühen in offenen Gefäßen entwickelt die Verb., ohne zu schmelzen (die natürliche unter Verknistern), zuerst etwas Se, dann weiße Dämpfe von etwas PbSe. Rösten vor dem Lötrohr auf Kohle verwandelt, unter Blaufärbung der Flamme, Verdampfen von Se und B. von rotem, gelbem und weißem Beschlag der Kohle, allmählich in basisches Bleiselenit, das sich auf einmal in die Kohle zieht und einen silberglänzenden Ueberzug von wieder reduziertem PbSe zurückläßt. BERZELIUS. Rösten in O zers. in SeO_2 und PbO , H_2O bei lebhafter Rotglut teilweise in H_2Se und PbO , das nicht zers. $PbSe$ zu Pb-Kügelchen reduziert. Aber der größte Teil des PbSe sublimiert in farnkrautähnlichen Blättern und kleinen Würfeln. FONZES-DIACON (723). — K. HNO_3 löst Pb unter Abscheidung von rotem Se, das sich beim Erwärmen als SeO_2 löst. BERZELIUS. Rauchende HNO_3 löst zu $PbSeO_3[PbSeO_4 ?]$. FONZES-DIACON. — Konz. H_2SO_4 gibt mit dem Pulver ein nacheinander bräunliches, grünliches und

rotbraunes Gemisch; verd. H_2SO_4 ein grünliches Gemisch und Rotfärbung. ZINKEN (*Pogg.* 3, (1825) 271; *N. Tr.* 12, (1826), II, 278). H_2SO_4 zers. in Se, das sich grün löst, und $PbSO_4$ unter Entw. von SO_2 . — Cl ersetzt das Se unter schwacher Temp.-Erhöhung. $PbCl_2$ reagiert ebenso bei Dunkelrotglut auf das krist., während aus schwach erhitztem amorphen purpurrotes Selenidchlorid [s. dieses] entsteht. FONZES-DIACON (723). — HCl verwandelt unter Rotglut in H_2Se und $PbCl_2$. Konz. wss. HCl greift nur bei fortgesetztem Kochen an. FONZES-DIACON (723). — Citronensäure (gesättigte Lsg.) löst Clausthalit schon in der Kälte. H. C. BOLTON (*Ber.* 13, (1880) 732).

| | | | LITTLE. | MARGOTTET. | ROESSLER. | H. ROSE. | STROMEYER. |
|------|-------|--------|---------|------------|-----------|----------|------------|
| Pb | 207 | 72.28 | 71.0 | 71.65 | 72.77 | 71.81 | 70.98 |
| Se | 79.4 | 27.72 | | 27.32 | | 27.59 | 28.11 |
| PbSe | 286.4 | 100.00 | | 98.97 | | 99.40 | 99.92 |

Clausthalit (feinkörnig) aus Tilkerode, H. ROSE (*Pogg.* 2, (1824) 415; 3, (1825) 274, 286); aus Clausthal, D. 7.697, Mittel aus 3 Analysen, Summe mit 0.83% Co. STROMEYER (*Gött. Gel. Anz.* 1825, Nr. 34). S. a. ZINKEN, RENGERT bei RAMMELSBURG (*Mineralchem.*); DOMEYKO (*Compt. rend.* 63, (1866) 1064). — Zahlen für die in H sublimierten Kristalle (ber. 72.12% Pb, 27.88 Se). MARGOTTET. — Bei FONZES-DIACON keine Analyse.

B. *Blaiseselenite.* a) *Blei(2)-selenite.* α) *Basisch.* — Aus PbSe durch Rösten auf Kohle; aus β) durch starkes Glühen oder durch Behandeln mit NH_3 . — Durchscheinende zerreibliche schmelzbare M. von kristallinischem Bruch. BERZELIUS.

β) *Normal.* $PbSeO_3$. — Natürlich teils für sich, teils mit Kupferpecherz gemengt. KERSTEN (*Pogg.* 46, (1839) 277). — 1. H_2SeO_3 und Alkaliselenite fallen Pb aus seinen Lsgg. in HCl und HNO_3 . Im letzteren Falle enthält der Nd. etwas HNO_3 . Rein durch Fällen von $PbCl_2$ -Lsg. mit überschüssigem $(NH_4)_2SeO_3$. BERZELIUS (*Lehrb. Chem.* 1856, III, 749). — 2. Schmelzen von $PbSeO_4$. SCHAFARIK (*Ber. Wien. Akad.* 47, 256; *C.-B.* 1863, 580). — 3. Aus PbO_2 und H_2SeO_3 von mittlerer Konz. neben wenig $PbSeO_4$ [s. S. 222; vgl. b)]. MARINO. — Nach (1) weißes Pulver, BERZELIUS; nach (2) graue kristallinische Masse. SCHAFARIK. — Schm. beinahe so leicht wie $PbCl_2$ zu einer gelblichen durchsichtigen Fl., die beim Erkalten eine weiße undurchsichtige M. von kristallinischem Bruch liefert. — Siedet in starker Rotglut unter Entw. von SeO_2 und Zurücklassen von α). Kaum ein wenig l. in W., selbst wenn dieses freies SeO_2 enthält. Sd. H_2SO_4 zers. schwierig. BERZELIUS.

| | | | BERZELIUS. | SACC. |
|--------------------|-------|--------|------------|--------|
| PbO | 223 | 66.68 | 66.67 | 67.33 |
| SeO ₂ | 111.4 | 33.32 | 33.33 | 32.67 |
| PbSeO ₃ | 334.4 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |

SACC (*Ann. Chim. Phys.* [3] 21, (1847) 119).

b) *Selenit des dreiwertigen Bleis.* $Pb_2Se_2O_7$. — Ist kein Gemisch von $PbSeO_3$ und $PbSeO_4$. [Beweis und Konstitution der Isomeren im Original.] MARINO.

α) *Gelbes Isomeres.* — 1. Man fügt zu der Lsg. von 25 g SeO_2 in 25 ccm W. allmählich 20 g Na_2CO_3 , 10 H_2O und dann 30 g feuchtes PbO_2 (2 g = 0.94 g PbO_2), erwärmt vorsichtig mit unmittlbarer Flamme zum Sd. unter Zerdrücken und Zerteilen des PbO_2 mit einem Glasstab, bis die M. gleichmäßig ist, läßt absitzen, dekantiert wiederholt, digeriert zur Entfernung etwaiger kleiner Mengen PbO mit 250 ccm 7%ig. bis 8%ig. HNO_3 unter häufigem Umrühren, dekantiert zweimal mit 100 ccm HNO_3 , wäscht mit W., saugt ab und trocknet bei 100°. L. MARINO (*Atti dei Linc.* [5] 17, (1908) I, 860; *Z. anorg. Chem.* 59,

(1908) 453 [I]). — 2. Man trägt 9 g noch feuchtes Pb_2O_3 in eine konz. Lsg. von 8 g SeO_2 in 15 ccm bis 200 ccm W. ein, läßt einige Stdn. in der Wärme stehen, erhitzt annähernd zum Sd., bis die ganze M. völlig schwefelgelb ist, und verfährt weiter wie nach (1). L. MARINO (*Gazz. chim. ital.* 39, (1909) I, 640; *Z. anorg. Chem.* 62, (1909) 174 [II]). — Schwefelgelbes sehr feines kristallinisches Pulver. MARINO (I, 865, 455). — Bis 180° unverändert, nur etwas tiefer gefärbt; über 180° langsam farbloser, nach 6 Stdn. bei 200° weiß [s. β]). MARINO (I, 863, 450). — Verliert bei 200° bis 250° in mehreren Stdn. kaum geringe Spuren SeO_2 . — Praktisch unl. in W., verd. HNO_3 und verd. H_2SO_4 ; l. in HCl mittlerer Konz. unter Entw. von Cl . Konz. HNO_3 liefert α, β), das l. in W. ist. L. in $NaOH$ und KOH . H_2S fällt Pb und Se vollständig. Aus saurer (auch durch stark verd. Essigsäure) KJ-Lsg. wird sofort J frei. 10%ig. bis 15%ig. K_2CO_3 liefert langsam, schnell beim Kochen PbO_2 . Sd. Oxalsäure-Lsg. wird kräftig quantitativ zu CO_2 oxydiert. Wohl infolge beginnender Zers. in Spuren l. in 40 ccm 2.7%ig. NH_3 bei Ggw. von 6 g Ammoniumtartrat (im Gegensatz zu $PbSeO_4$). MARINO (I, 865, 455). Jedes Mol. liefert bei der Spaltung durch K_2CO_3 (2 g in 50 ccm W. auf 1 g $Pb_2Se_2O_7$, 4 bis 5 Stdn.) 1 Mol. PbO_2 und 1 PbO . Auch 4- bis 5%ig. HNO_3 fällt aus der Lsg. in 15%ig. Natronlauge Pb_2O_3 . MARINO (I, 862, 456).

β) *Weißes Isomeres.* — Aus α) bei 200° in 6 Stdn. MARINO (I, 456). — Kristallinisch, weiß. Unterschiede von α): L. in k. verd. HNO_3 . Kochen mit Alkalikarbonaten liefert kein PbO_2 . H_2S fällt im essigsauren Filtrat nur einen Teil des Se , während der Rest als H_2SeO_4 in Lsg. bleibt. Oxalsäure wird nicht zu CO_2 oxydiert. $KMnO_4$ greift in 30 Min. bei 40° bis 50° nicht an; macht bei längerem Erhitzen in Ggw. von H_2SO_4 Selenigsäure frei und oxydiert (2 At. O). MARINO (I, 863, 456).

| | | MARINO. | | | | | | | |
|---------------|-------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------|
| | | α) | | | | | | | β) |
| | | (1) | | | (2) | | | | |
| | nach | | | | | | | | |
| 2Pb | 413.8 | 60.43 | 60.54 | 60.32 | 60.29 | 60.35 | 60.18 | 60.28 | 60.67 |
| 2Se | 158.2 | 23.10 | 23.31 | 23.16 | 23.23 | 23.01 | 23.42 | 23.09 | 22.91 |
| 7O | 112.0 | 16.47 | | | | | | | |
| $Pb_2Se_2O_7$ | 684.0 | 100.00 | | | | | | | |

C. *Bleiselenate.* a) *Basisch.* α) $3PbO, PbSeO_4, H_2O$. [Oder $2PbO, Pb(OH)_2, PbSeO_4$?]. — Behandlung von Bleihydroxyd mit 0.066 n. $(NH_4)_2SeO_4$, bis die Lsg. frei von H_2SeO_4 ist. [Vgl. $6PbO, N_2O_5, H_2O$, S. 269.] Na_2SeO_4 reagiert wenig. — Weiße voluminöse M. aus sehr kleinen Kristallen. Nach dem Erhitzen schwach gelbrot. — Gef. 85.95% PbO , 1.87 H_2O (ber. 86.02, 1.73). D. STRÖMHOLM (*Z. anorg. Chem.* 38, (1904) 443).

β) $PbO, PbSeO_4$. — Wie $PbO, PbSO_4$ [S. 292]. — Wasserhelle Kristalle. Schwache Essigsäure zers. leicht unter Abscheidung von b). BARFOED.

b) *Normal.* $PbSeO_4$. — 1. Füllen von Na_2SeO_4 mit $Pb(NO_3)_2$. MITSCHERLICH. — 2. Kristalle durch Eintragen der amorphen Verb. in eine Schmelze von KNO_3 und $NaNO_3$ bei 300° . Man hält 2 Stdn. im Schm., läßt langsam erkalten und laugt mit Wasser. L. MICHEL (*Bull. soc. franç. minér.* 11, (1888) 187). — 3. Umsetzung von $PbCl_2$ mit geschm. Alkaliselenat in Ggw. von etwas $NaCl$, wie zur Darst. von $BaSeO_4$ [dieses Handb. II, 2, 56], liefert etwas Cl enthaltende Kristalle. MICHEL (186). — Weißes Pulver, unl. in Wasser, MITSCHERLICH; Kristallpulver. SCHAFARIK. Kristallform und ähnliche optische Eigenschaften wie der isomorphe Anglesit. MICHEL. — D.²² 6.37.

Schm. bei gelinder Hitze unter Verlust von O und Uebergang in PbSeO_3 . SCHAFARIK. Hohe Temp. dissoziiert schwieriger als die meisten Metallselenate, sodaß die zur Reduktion durch H nötige Temp. ohne sehr großen Verlust an SeO_2 erreicht werden kann. C reduziert leichter als PbSO_4 , sodaß bei Rotglut reichlich SeO_2 entweicht unter Hinterlassung von etwas mit PbSe durchsetztem Selen. FONZES-DIACON (721, 723). Elektrolyse als Kathode (Schicht auf Platinschale) in verd. H_2SeO_4 reichert diese unter Zers. des PbSeO_4 und teilweiser Reduktion an. F. C. MATHERS (*J. Am. Chem. Soc.* 30, (1908) 1374). — Säuren und Salze, namentlich HCl, NaCl und KJ, wirken wie auf PbSO_4 . A. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] 14, (1878) 237). $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (0.55 g auf 1 g, 5 ccm W.) führt in der Kälte in $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4$ über. F. C. MATHERS u. ROY S. BONSB (*J. Am. Chem. Soc.* 33, (1911) 703). — Al (8 At.:3 Mol.) reduziert bei Zündung mit Al mit explosionsartiger Heftigkeit unter B. von Al_2Se_3 . FONZES-DIACON (722). — Die Analyse bestätigt die normale Zus. MICHEL.

Blei und Fluor.

A. Bleifluoride sowie Blei, Fluor und Wasserstoff. a) PbF_2 . Bleifluorid, Blei(2)-fluorid, Bleidifluorid. — 1. Aus Pb und HF1-Gas. Bildungswärme 105.2 WE., wenn die des HF1 37.5 ist. GUNTZ (*Ann. Chim. Phys.* [6] 3, (1884) 42 [II]). Sie beträgt 38.9. BERTHELOT u. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [6] 23, (1891) 570). HF1 greift unter ihrem Sdp. das Pb leicht an. GAY-LUSSAC u. THÉMAR. — 2. Wird ein elektrischer Strom (0.6 Amp.) durch eine in einem U-Bleirohr befindliche gekühlte bei 0° gesättigte $\text{NH}_4\text{F1}$ -Lsg. geschickt, so bildet sich im Bleirohr ein dicker Schlamm von PbF_2 . O. RUFF u. L. GEISEL (*Ber.* 36, 2677; *C.-B.* 1903, II, 821). — 3. Man behandelt $\text{Pb}(\text{OH})_2$ [auch H. VON HELMOLT (*Z. anorg. Chem.* 3, (1893) 150)] oder PbCO_3 mit viel überschüssiger HF1, dampft ab und glüht. FRÉMY; BERZELIUS (*Pogg.* 1, (1824) 31). Bildungswärme aus $\text{Pb}(\text{OH})_2$ durch wss. HF1 gegen 10° 22.2 WE., durch HF1-Gas 48.6. GUNTZ (*Compt. rend.* 98, (1884) 819; II). — 4. Fällt man HF1 mit $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ oder $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, so enthalten die Kristalle Fällungsmittel. FRÉMY. Fällungswärme + 2.2 WE. GUNTZ (II).

Weißes kristallinisches, FRÉMY, nicht kristallinisches Pulver. SCHEELE. — Mol.-Wärme 17.67. H. SCHOTKY (*Physikal. Z.* 10, 634; *C.-B.* 1909, II, 1114). Schm. leicht, BERZELIUS, bei 855°, N. PUSCHIN u. A. BASKOW (*J. russ. phys. Ges.* 45, (1913) 82), ohne Zers. (geschätzter Schmp. 824°), C. SANDONNINI (*Gazz. chim. ital.* 41, (1911) II, 145 [I]), und erstarrt gelb. BERZELIUS. Die Erstarrungskurve ergibt bis 300° keinen Umwandelungspunkt. SANDONNINI (I). — Magnetisierungszahl $\times \times 10^6 = -0.519$, Molekularmagnetismus $k \times 10^6 = -0.046$ (Feldstärke rd. 10 000 (c g s), Raumerfüllung 27.92 g/l, 16°). ST. MEYER (*Wied. Ann.* 69, (1899) 245; *Ber. Wien. Akad.* [II^a] 108, (1899) 877; *Monatsh.* 20, (1899) 797). — Das feste leitet elektrol. BEETZ (*Pogg.* 92, (1854) 461). Die Leitfähigkeit gepreßter Pastillen ist sehr klein; steigt sehr merklich durch längere Vorerhitzung im trocknen Luftstrom. M. LE BLANC (*Z. Elektrochem.* 18, (1912) 551). [Leitfähigkeit von Gemischen s. unter Pb und K, Ba.] Beweglich ist nur das F1^- -Ion. [s. a. PbCl_2 .] C. TUBANDT (*Z. anorg. Chem.* 115, (1921) 119). — Steht dem PbO näher als dem PbCl_2 , PbBr_2 und PbJ_2 . G. SANDONNINI (*Atti dei Linc.* [5] 23, (1914) I, 959). — Zers. sich nicht beim Erhitzen in verschlossenen Gefäßen. BERZELIUS. — H reduziert unter Rotglut. FRÉMY. NaH bringt beim Verreiben und gelindem Erhitzen zum Erglühen. H. MOISSAN (*Bull. soc. chim.* [3] 27, (1902) 1147;

Ann. Chim. Phys. [7] **27**, (1902) 359). — Zers. sich nicht im O bei Rotglut, FRÉMY; entwickelt an der Luft oder beim Hinzutreten von Wasserdampf HF, BERZELIUS, und hinterläßt Bleioxyfluorid. FRÉMY. — Swl. in W., BERZELIUS; bei 18° 640 mg/l (aus der Leitfähigkeit 431×10^{-9}). F. KOHLRAUSCH (*Z. physik. Chem.* **50**, (1904) 355). Löslichkeit nach F. KOHLRAUSCH (*Z. physik. Chem.* **64**, (1908) 168):

| | | | | |
|----------------|------|-------|------|-------|
| t° | 8.99 | 17.63 | 18 | 26.61 |
| mg/l | 598 | 641 | | 681 |
| 10° g-Aeq./ccm | 4.88 | 5.22 | 5.24 | 5.56 |

Elektrische Leitfähigkeit der fast gesättigten Lsg. $\kappa_t = \kappa_{18} [1 + 0.0208 (t - 18) + 0.00003 (t - 18)^2]$; im einzelnen

| | | | | | |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| bei t° | 8.99 | 17.39 | 17.50 | 26.61 | 18.00 |
| $\times 10^6$ | 331.0 | 423.8 | 424.1 | 535 | 431.0 |

F. KOHLRAUSCH (*Z. physik. Chem.* **44**, 197; *Jahrb. Elektrochem.* **10**, (1903) 238). — Wss. NH_3 bildet Bleioxyfluorid. BERZELIUS. L. in wasserfreiem Hydrazin (0.06 g in 1 ccm) unter Gas-Entw. und B. eines schwarzen Nd. beim Stehen. Die gut leitende Lsg. gibt eine schwarze Abscheidung an der Kathode. T. W. B. WELSH u. H. J. BRODERSON (*J. Am. Chem. Soc.* **37**, (1915) 819). L. in größeren Mengen als in W. in HNO_3 , GAY-LUSSAC u. THÉNARD; wird beim Abdampfen der Lsg. zers. BERZELIUS. — Erhitzen mit S in einer Glasretorte liefert PbS , SO_2 und SiF_4 . UNVERDORBEN (*N. Tr.* **9**, (1825), I, 33). Im zugeschm. Glasrohr unter 140° keine Einw. Bei höherer Temp. wird auch SiO_2 zers. PFAUNDLER (*Ber. Wien. Akad.* **46**, (1863) 258; *J. B.* **1862**, 90). Konz. H_2SO_4 entwickelt schon in der Kälte HF, GAY-LUSSAC u. THÉNARD; unter Hinterlassung einer Verb. von PbSO_4 und PbF_2 . LOUYET. Ueber das Gleichgew. mit K_2SO_4 -Lsg. s. bei Einw. von KFl auf PbSO_4 . — L. in wss. HF nicht reichlicher als in Wasser, BERZELIUS; swl., CH. H. HERTY (*Am. Chem. J.* **14**, (1892) 107); unl., F. FISCHER u. K. THIELE (*Z. anorg. Chem.* **67**, (1910) 312); löslicher in HCl . GAY-LUSSAC u. THÉNARD. Wird beim Abdampfen dieser Lsg. zers. BERZELIUS. Swl. in Alkalifluoriden. V. LENHER (*J. Am. Chem.* **23**, (1901) 681). Wl. in sehr konz. sd. wss. NH_4Cl und NH_4Br . [Siehe PbFCl und PbFBr .] H. FONZES-DIACON (*Bull. soc. chim.* [3] **17**, (1897) 350). Swl. in Alkalihaloiden, mit wachsendem At.-Gew. mehr [Näheres unter Pb und K sowie Na], HERTY, die wie auf PbCl_2 wirken. E. FIELD (*Chem. N.* **67**, (1893) 157; *J. Chem. Soc.* **63**, (1893) 541). — J [auch Cl , KNO_3] und P wirken kaum ein. UNVERDORBEN. Amorpher P zers. beim Erhitzen nur in Berührung mit SiO_2 , PFAUNDLER; so auch P-Dampf. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. [Vgl. a. PFAUNDLER, DUMAS u. DAVY bei Fluor.] — Kohle entwickelt weder CO_2 noch CO und läßt die Verb. meist unverändert. FRÉMY. Si setzt zu Pb und SiF_4 um, wenn das Gemisch an einer Stelle durch eine Zündkirsche aus 60 T. KNO_3 und 40 T. CaSi_2 (technisch. 70% ig.) erhitzt wird. Aus dem Gemenge mit Al (2 At. auf 3 Mol.) und B_2O_3 (1 Mol.) entstehen ebenso AlF_3 und BF_3 , bei Ersatz des Al durch Mg nur MgF_2 . Lebhafter als Si reagiert CaSi_2 auf PbF_2 unter B. von CaF_2 und SiF_4 . E. BERGER (*Compt. rend.* **170**, (1920) 1492). — PbF_2 kann PbO in PbO , PbCl_2 und 4PbO , PbCl_2 ersetzen. SANDONNINI. — Unl. in Anilin. HJ. MANDAL (*Ber.* **54**, (1921) 704). — Gef. 84.37% Pb (ber. 84.49). FRÉMY.

b) PbF_3 . Blei(3)-fluorid, Bleitrifluorid.(?) — S. unter c).

c) PbF_4 . Blei(4) fluorid, Bleitetrafluorid, Plumbifluorid.(?) — S. a. unter e). — 1. Erhitzen von PbO_2 mit KHF_2 und Kristallisieren aus HF. Gibt beim Erhitzen nur Spuren Fl ab. W. L. ARGO, F. C. MATHERS, B. HUMISTON u. C. O. ANDERSON (*Trans.*

Am. Electrochem. Soc.; J. Soc. Chem. Ind. 38, (1919) A., 413). — 2. Aus den Salzen der Säure H_4PbFl_8 durch H_2SO_4 nicht zu erhalten, weil sich H_2SO_4 ohne Zers. des $PbFl_4$ nicht verdrängen läßt. Werden 0.874 g K_3PbHFl_6 (zwischen Pt fein zerrieben) in 5 cm konz. k. H_2SO_4 unter Rühren eingetragen, so entweichen HFl und aus der hellgelben Fl. bald schwere fluorähnlich riechende Dämpfe (mit etwas gasförmigem $PbFl_4$?); nach völliger Umsetzung trübt sich die Fl. und wird (in etwa 30 Min.) in eine citronengelbe dicke Gallerte verwandelt (kolloides $PbFl_4$?). Die Emulsion scheidet bei gewöhnlicher Temp. nichts, bei 100° bis 110° unter Entw. von etwas HFl sämtliches Pb als schweres citronengelbes Pulver (dritte Abart des $PbFl_4$?) aus, das mit W. HFl und PbO_2 liefert und aus festem KJ Jod frei macht. H_2SO_4 verändert bei 110° die Farbe nicht, zers. bei 115° völlig zu $PbSO_4$. Der größte Teil der H_2SO_4 läßt sich auf scharf getrockneten gegossenen Gipsplatten fortsaugen, der Rest genügt aber durch Ansaugen der Luftfeuchtigkeit zur baldigen Zers. HFl löst bis auf einen kleinen hellgelben Rückstand. Die Lsg. scheidet J aus KJ ab. Die Lsg. von 1.5 g K_3PbHFl_6 in 20 cm H_2SO_4 setzt im bedeckten Tiegel auf dem Wasserbad in mehreren Tagen gelbe harte kristallinische Krusten ab; aber der größere Teil des $PbFl_4$ bleibt gel. B. BRAUNER (*Z. anorg. Chem.* 7, (1894) 2). Das citronengelbe Pulver, das sich aus der Lsg. von K_3PbHFl_6 in 100%ig. H_2SO_4 bei 100° allmählich abscheidet, enthält nach dem Waschen mit H_2SO_4 Pb^{II}, Pb^{IV} , viel SO_3 und wenig Fl, ist also wohl zum größten Teil $Pb(SO_4)_2$. G. WINTERFELD (*Dissert., Berlin 1904*); O. RUFF (mit G. WINTERFELD) (*Z. anorg. Chem.* 98, (1916) 35). — 3. Aus $(NH_4)_3PbHFl_6$ durch Erhitzen, auch in der Leere, nicht zu erhalten. O. RUFF (mit W. PLATO) (35). — 4. Beim Ueberleiten von trockenem HFl über trockenes $Pb(C_2H_3O_2)_4$, beim Verdichten darüber und beim Einleiten in die Lsg. in Chloroform oder CCl_4 wird in gewöhnlicher Temp. die Essigsäure nicht vollständig verdrängt, in höherer Temp. (auch in niederer durch den Pt-Goochtiegel) $PbFl_4$ teilweise zu $PbFl_2$ reduziert. Auf die erste Weise entstand einmal bei 50° in 10 Stdn. ein weißes Prod. von (wohl zufällig) der Zus. $PbFl_3$ (gef. 78.4% Pb, 20.98 Fl), das durch W. unter Braunfärbung zers. wird. WINTERFELD; RUFF. — Bis höchstens 35° beständig; bis mindestens 100° nicht flüchtig. Ll. in wasserfreier HFl. NH_4Fl , Chloroform und Essigsäure reduzieren verhältnismäßig leicht. RUFF (30). Ueberschüssige H_2SO_4 zers. bei zeitweisem Erwärmen auf 100° erst in mehr als 2 Monaten vollständig zu $Pb(SO_4)_2$. Die sich abscheidenden Krusten sind vor dem Waschen mit H_2SO_4 orangegeb. BRAUNER (11).

d) *Fluorblei(2)-säure*. H_2PbFl_4 [?]. — Ist aus $PbFl_2$ und HFl [s. unter a)] wohl nicht darstellbar.

e) *Fluorblei(4)-säuren*. α) H_2PbFl_6 [?]. — Ist wohl in der Lsg. von $PbFl_4$ in HFl anzunehmen. — Die farblose Lsg. von $Pb(C_2H_3O_2)_4$ in 37%ig. HFl, die sehr wahrscheinlich diese Verb. [s. a. β)] oder $PbFl_4$ enthält, ist bei Ueberschuß von HFl in gewöhnlicher Temp. beständig, wird aber beim Abdampfen, selbst in der Leere, vollständig in PbO_2 und HFl zers. Die Zers. wird durch Zufügen von etwas $(NH_4)Fl$ verhindert. A. HUTCHINSON u. W. POLLARD (*J. Chem. Soc.* 69, (1896) 220). — Lösen von frisch bereitetem (aus Pb_3O_4 und überschüssiger HNO_3 , gewaschen) und bei niedriger Temp. getrocknetem PbO_2 in 96%ig. HFl führt 62% in $PbFl_4$ über. Die nicht getrocknete Paste löst sich nicht, wohl weil HFl verd. wird, denn 50%ige HFl wirkt weder auf PbO_2 noch auf Pb_3O_4 . Auf Pb_3O_4 wirkt 96%ige HFl ähnlich wie auf PbO_2 , aber sehr heftig. Das PbO_2 kann auch erst nach mehreren Tagen benutzt werden. Käufliches PbO_2 löst sich in HFl selbst in mehreren Stunden nicht. Die Lsg. wird durch W. schnell hydrolysiert unter Abscheidung eines schwarzen Nd. von $Pb(OH)_4$, weniger nach Zusatz von KFl oder NH_4Fl . Die Benutzung der 96%ig. HFl ist unangenehm und schwierig. F. C. MATHERS (*J. Am. Chem. Soc.* 42, (1920) 1309). Konz. HFl läßt sich durch PbO_2 , das frisch aus krist. $Pb(C_2H_3O_2)_4$ durch W. bereitet ist, nur zum kleinen Teil absättigen. Noch weniger löst sich bei anhaltendem heftigen Kochen von gewöhnlichem PbO_2 oder Pb_3O_4 . F. FISCHER u. K. THIELE (*Z. anorg. Chem.* 67, (1910) 312).

β) H_4PbFl_8 . *Orthosäure*. — In Lsg. durch Lösen von $Pb(C_2H_3O_2)_4$ in starker HFl. B. BRAUNER (*Z. anorg. Chem.* 7, (1894) 2, 9). Die frei werdende Essigsäure wird über Natronkalk im paraffinierten Exsikkator beseitigt. FISCHER u. THIELE (313). — Die Lsg. scheidet schon bei gewöhnlicher Temp. dunkelbraunes PbO_2 ab. BRAUNER. — Die Salze sind bis auf K_3PbHFl_6 [und $(NH_4)_3PbHFl_6$, O. RUFF (*Z. anorg. Chem.* 98, (1916) 34)] leicht zer-

setzlich. BRAUNER. Die Säure löst etwas PbCO_3 ; das gel. Pb^{\cdot} kann durch HFl gefällt werden; die Salzlsg. zers. sich bald unter Abscheidung von PbO_2 ; macht, wie die der Säure, J aus KJ frei. FISCHER u. THIELE (313).

B. *Bleioxyfluoride*. — 1. Das geschm. System PbO-PbFl_2 weist keine Verb., sondern nur ein einfaches Eutektikum bei 494° mit 54 Mol.-% PbO auf. G. SANDONNINI (*Atti dei Linc.* [5] 23, (1914) I, 968). — 2. Man schm. Alkali-fluorid mit PbO und laugt aus der gepulverten M. das Alkali mit W. aus. BERZELIUS. — 3. Frisch gefälltes Bleihydroxyd ist durch Schütteln mit wss. NH_4Fl oder KFl nicht in die Verb. umzuwandeln oder geht in Lsg. D. STRÖMHOLM (*Z. anorg. Chem.* 38, (1904) 449). — 4. PbFl_2 geht durch W.-Dampf in ein Oxyfluorid über. FRÉMY. — 5. Man zers. PbFl_2 durch wss. NH_3 . BERZELIUS. — Schmeckt zusammenziehend. L. in W. Die Lsg. setzt an der Luft eine aus PbCO_3 und PbFl_2 bestehende Rinde ab. BERZELIUS. — S. a. SANDONNINI auf S. 320.

C. *Blei, Fluor und Stickstoff*. C¹. *Ammoniumbleifluoride*.

a) *Blei(2)-salz*[?]. — Scheint nicht beschrieben worden zu sein.

b) *Blei(3)-salz*. $(\text{NH}_4)\text{PbFl}_4$ [?] — Man erhitzt α, β 14 Tage in der Leere einer Hg-Pumpe bei 100° . Neben erheblichen Mengen NH_4Fl und HFl entweicht N. — Gef. 5.9% NH_3 , 68.8 Pb, 23.7 Fl (ber. 5.6, 68.8, 25.2). Nach zweistündigem Erhitzen von 0.4173 g mit saurer KJ-Lsg. werden 13.4 ccm 0.1 n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ verbraucht (ber. 13.85). RUFF (mit PLATO) (35).

c) *Blei(4)-salze*. $\alphaVon nicht angegebener Zusammensetzung. — Ist zweifellos in dem viel Pb^{IV} aufweisenden Abdampfdruckstand einer mit etwas $(\text{NH}_4)\text{Fl}$ versetzten Lsg. von $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4$ in 30%ig. HFl enthalten. HUTCHINSON u. POLLARD.$

β) $(\text{NH}_4)_3\text{PbHFl}_8$. *Triammoniummonohydrofluoroplumbat*. — Man gibt zu der Lsg. von 9 g $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4$ in reiner (dest.) konz. HFl 2.9 g $(\text{NH}_4)\text{HFl}_2$ (durch Eindampfen von $(\text{NH}_4)\text{Fl}$ -Lsg. erhalten), dekantiert von etwas PbO_2 , dunstet bei höchstens 30° und bei 15 mm Hg-Druck unter Luftdurchleiten ein und preßt zwischen gut getrocknetem Filtrierpapier [s. a. K_2PbHFl_6]. Die Beimengung von etwas PbFl_2 dürfte sich schwer völlig vermeiden lassen. — Säulen. Läßt sich bis etwa 190° unter einem Druck von 760 bis etwa 10 mm kürzere Zeit ohne sichtbare Veränderung erhitzen. Verliert [s. a. unter b)] bei 190° bis 250° NH_4Fl , HFl und N. Wird nach einstündigem Erhitzen auf 250° durch W. kaum noch gebräunt. W. scheidet schnell PbO_2 ab. — Gef. 11.1% NH_3 , 50.9 Pb, 35.0 Fl (ber. 12.3, 50.0, 36.7). RUFF (mit PLATO) (34).

C². *Bleinitratfluorid*(?). — Die komplexe Salpeterflußsäure und infolgedessen auch ihr Bleisalz konnten nicht dargestellt werden. FISCHER u. THIELE (313).

D. *Blei, Fluor und Schwefel*. a) *Bleisulfidfluorid*(?). — Konnte ähnlich dem Sulfidchlorid bisher nicht erhalten werden, wegen der geringen Löslichkeit des PbFl_2 in W. und in Alkalifluoriden und seiner Unlöslichkeit in HFl . V. LENHER (*J. Am. Chem. Soc.* 23, (1901) 681).

b) *Bleisulfatfluorid*[?] — Bei Einw. von konz. H_2SO_4 auf PbFl_2 . LOUYFF.

Blei und Chlor.

I. Bleichloride. A. PbCl. *Blei(1)-chlorid*, *Bleisubchlorid*, *Bleimono-chlorid*. — Aus Pb₂O und Aethylchloriddampf bei 311° sehr langsam, in 3 Stdn., sonst wie bei PbBr [S. 366]. Verdünnen des Pb₂O mit SiO₂ ist nicht nötig. Zum schnellen Einfrieren des C₂H₅Cl in das Dest.-Gefäß wird es mit fl. NH₃ gekühlt. Der Dampf wird, um Spuren von NH₃ zu entfernen, mit P₂O₅ getrocknet. Die Schnelligkeit der Dest. ist leicht durch Einstellen der Temp. des Wasserhades zu regeln. H. G. DENHAM (*J. Chem. Soc.* 113, (1918) 254). — Entsteht wohl nicht bei Elektrolyse von festem PbCl₂. C. TUBANDT u. S. EGGERT (*Z. anorg. Chem.* 110, (1920) 230). — Grau. Ziemlich luftbeständig. Wird über 400° in der Leere nahezu weiß unter Zerfall in PbCl₂ und Pb. Wl. in W., aber leichter als PbBr und PbJ (sodaß eine gesättigte Lsg. mit AgNO₃ und mit H₂S schwache Näd. gibt), bei 25° 2.2 Milli-Aeq./l (nach dem el. Widerstande der gesättigten Lsg. von 15.9 Ohm). Br-W. und KMnO₄-Lsg. werden schnell entfärbt. Säuren zers. leicht in PbCl₂ und Metall. DENHAM.

DENHAM.

| | 85.39 | 85.14 | 85.30 | 85.53 | 85.11 | 85.17 | 85.94 | Mittel |
|------|--------|-------|--------|--------|-------|-------|--------|--------|
| Pb | 85.39 | 85.14 | 85.30 | 85.53 | 85.11 | 85.17 | 85.94 | 85.36 |
| Cl | 14.61 | 14.24 | 14.85 | 14.90 | 14.60 | 14.04 | 14.91 | 14.59 |
| PbCl | 100.00 | 99.38 | 100.15 | 100.43 | 99.71 | 99.21 | 100.85 | 99.95 |

B. PbCl₂. *Bleichlorid*, *Bleidichlorid*, *Plumbochlorid*. a) *Kristalloides*. — *Plumbum corneum*, *Hornblei*.

α) *Vorkommen*. — Als *Cotunnit* im Krater und in Lavaströmen des Vesuvus, ans Fumarolen, zuerst 1817 von MONTICELLI u. COVELLI nachgewiesen; auf einer Erzlagstätte in Chile. Als *Neubildung* bei Mahdia (Tunis) in den Falten einer Bleiplatte, die gegen 2000 Jahre im Meerwasser gelegen hatte, in farblosen, diamantglänzenden rhombischen Kristallen, A. LACROIX (*Compt. rend.* 151, (1910) 276); auf dem Pb eines Wracks, neben PbS, PbSO₄ und Leadhillit. A. RUSSELL (*Miner. Mag.* 19, (1920) 64).

β) *Bildung und Darstellung*. — 1. Geschm. Pb nimmt Cl sehr langsam auf, ohne Feuererscheinung [ältere Angabe]; unter sehr schwachem Leuchten. J. A. WILKINSON (*J. Phys. Chem.* 13, (1909) 701). Bildungswärme (Cl gasförmig) 82770 cal., THOMSEN (*Thermochem. Unterss.* 3, 337); 83900, BERTHELOT (*Thermochem.* 2, 338); wohl um 2000 bis 3000 cal. zu klein, F. POLLITZER (*Z. Elektrochem.* 17, (1911) 12) [gegen die Berechnung. E. COHEN (*Z. Elektrochem.* 17, (1911) 143)]. Die Annahme wird durch den Vers. bestätigt. F. KOREF u. H. BRAUNE (*Z. Elektrochem.* 18, (1912) 820); 85200, GÜNTZ (*Ann. Chim. Phys.* [6] 3, (1884) 64); aus dem Unterschied der Lösungswärmen von PbCl₂ und PbJ₂ in verd. NaOH und in der Lsg. von Na₂H₄C₂O₆ in NH₃ und NaOH (in gnter Ueber-einstimmung mit der Theorie) 85570, KOREF u. BRAUNE; 85700, H. BRAUNE u. F. KOREF (*Z. anorg. Chem.* 87, (1914) 183); aus der Wärmetönung 12195 cal. für die Umsetzung Pb + 2AgCl und 10870 für Pb + 2HgCl 85390, P. GÜNTHER (*Z. Elektrochem.* 23, (1917) 198); ber. aus der Kette Pb | PbCl₂ (ges.)-HgCl | Hg-AgCl | Ag 85491, C. KRAHMER (*Z. Elektrochem.* 26, (1920) 97); ber. aus der festen Kette Pb | PbCl₂ | C (gesättigt mit Cl) bei 60" bis 155° 82600, R. LORENZ u. M. KATAYAMA (*Z. physik. Chem.* 62, (1908) 119); ber. aus der Kette Pb | PbCl₂-Pt | Cl 82700, freie Bildungsenergie 74800, aus der Löslichkeit 74300, M. DE KAY THOMPSON (*J. Am. Chem. Soc.* 28, (1906) 731); ber. nach der Quantentheorie aus den kritischen Inkrementen 220700 cal. für 1 g-Mol. PbCl₂, 56290 für 2 g-At. Pb und 86750 für 2 g-At. Cl: 77600 cal. W. C. McCULLAGH LEWIS (*J. Chem. Soc.* 111, (1917) 1099). Die Wärme der Rk. Pb + 2AgCl = PbCl₂ + 2Ag ist für 1 g-At. Pb 23600 cal., LORENZ u. KATAYAMA, 24590 cal., A. MAGNUS (*Z. Elektrochem.* 16, (1910) 273), ber. nach der Quantentheorie 21300, LEWIS (1100); die der Rk. Pb + 2HgCl = PbCl₂ + 2Hg etwa 21800, GÜNTHER, ber. nach der Quantentheorie 23190. LEWIS (1101), ist 21840 cal., woraus die Bildungswärme 84440 cal. für PbCl₂ folgt. F. H. GETMAN (*J. Am. Chem. Soc.* 40, (1918) 611). Bildungswärme Pb (fest) + Cl₂ (Gas) = PbCl₂ (fest)

84000 cal., G. N. LEWIS u. TH. B. BRIGHTON (*J. Am. Chem. Soc.* **39**, (1917) 1906); 296 cal./g, für das At.-Vol. Pb 5480. G. D. ROOS (*Z. anorg. Chem.* **94**, (1916) 356). Für die geschm. Stoffe aus der EMK. der Daniellkette 82.4 Kal., R. LORENZ u. M. G. FOX (*Z. physik. Chem.* **63**, (1902) 121); ber. aus den Temp.-Koeffizienten der Polarisation von Ketten bei 466° bis 706° bis 95 Kal., V. CZEPINSKI (*J. russ. phys. Ges.* **31**, (1899) 315; *Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 249); daraus im Mittel bei 466° bis 706° 82.569, R. LORENZ (*Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 286); bei 506° bis 890° 77.9 bis 78.35 (thermodynamisch 78.155). O. H. WEBER (*Z. anorg. Chem.* **31**, (1899) 322). — 2. Elektrolyse von HCl [auch von neutraler Metallchlorid-, z. B. ZnCl₂-Lsg., ST. CH. C. CURRIE (*D. R.-P.* 68834, 5. 1. 1892)] mit Bleianode. In verd. HCl tritt bei hoher Wechselstromdichte (kleine Drahtelektroden, 6 Amp.) an den Elektroden, namentlich unten, schwaches Leuchten auf. WILKINSON (695, 698). — 3. Aus Pb und wss. HCl nur sehr langsam an der Luft, beim Kochen unter Entw. von H. — 4. Aus PbO und trockenem Cl sehr leicht und quantitativ in der Hitze. WEBER (*Pogg.* **112**, (1861) 659). — 5. Aus Pb oder 3PbO, H₂O und HCl. Neutralisationswärme von PbO mit sehr verd. HCl 15.4, PbCl₂ krist. 19.4 Kal., BERTHELOT (*Compt. rend.* **78**, (1874) 1177) [vgl. BERTHELOT (*Compt. rend.* **77**, (1873) 24)]; 15.39. THOMSEN (*Thermochem. Unterss.* **1**, 387). Bildungswärme des gefällten aus 3PbO, H₂O und HCl + 21.4 Kal. GUNTZ. HCl im schwachen Ueberschuß und PbO werden in einem Autoklaven auf 200° bei 15 Atm. erhitzt. CHLORIDE ELECTRICAL STORAGE SYNDICATE LTD. u. J. G. A. RHODIN (*Engl. P.* 12953, 4. 7. 1895; *J. B.* 1896, 522). PbO wird in einem Kessel mit Dampfmantel mit verd. HCl behandelt und die h. Lsg. nach Sättigung in eine Reihe von Kühlern gelassen, in denen etwa $\frac{3}{4}$ des PbCl₂ auskrist. Die Fl. wird durch eine Pumpe in den ersten Kessel zurückgehoben und kann hier von neuem benutzt werden, nachdem sie einen Zusatz von frischer Säure erhalten hat. Sobald das Fl.-Vol. eine gewisse Grenze erreicht hat, wird das in der Mutterlauge enthaltene Pb durch CaO oder NaOH gefällt. Das so niedergeschlagene PbO wird wieder zur Darst. von PbCl₂ benutzt. A. R. DAVIS (*Engl. P.* 8914, 4. 5. 1895; *Chem. Ind.* **20**, (1897) 139). — 6. Verreiben von PbO mit NH₄Cl. W. OECHSNER DE CONINCK u. L. ARZALIER (*Bull. Acad. Belg.* 1907, 713). So entsteht jedenfalls Bleioxychlorid. NERNST (*Theoret. Chem.*, 5. Aufl., 473). — 7. Aus PbO₂ durch Cl, HCl, HClO, SOCl₂ bei 150° im geschlossenen Rohr. oder PCl₃. [Näheres S. 222 und 223.] — 8. Aus PbS und Cl, HCl, SOCl₂ oder Metallchloriden [NaCl, ZnCl₂ usw. namentlich zur Behandlung komplexer Erze benutzt, vgl. z. B. E. LANGGUTH *D. R.-P.* 240 768, 23. 3. 1911], H. J. E. HAMILTON (*Engl. P.* 152289, 8. 10. 1920), AMALGAMATED ZINC (DE BAVAYS) LTD. (*Engl. P.* 151952, 2. 10. 1920; *C.-B.* 1921, II, 171, 172) und viele ältere Verff.; Näheres auch S. 285, 286], durch geschm. AgCl oder HgCl₂. A. LEVALLOIS (*Compt. rend.* **96**, (1883) 1666). Bleiglanz wird bei 250° durch S₂Cl₂ im geschlossenen Rohr vollständig in PbCl₂ verwandelt. In der Kälte keine Einw. E. F. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, (1898) 292). — 9. Aus festen Bleisalzen und HCl oder Chloriden. [Näheres S. 301, 302 und bei den im folgenden besprochenen Verbb., namentlich Bleiweiß.] Auf Pb(NO₃)₂ wirkt trockner HCl heftig. J. W. THOMAS (*J. Chem. Soc.* **33**, (1878) 370). Aus Pb₃(AsO₄)₂ und HCl-Gas quantitativ bei mäßiger Hitze [unter dem Schmp. des PbCl₂, W. CL. EBAUGH (*Thesis Univ. Penn.* 1901; *J. Am. Chem. Soc.* **24**, (1902) 495)] unter vollständiger Verflüchtigung des As. So auch aus Erzen, die As₂O₃ und P₂O₅ enthalten. E. F. SMITH u. J. G. HIBBS (*J. Am. Chem. Soc.* **17**, (1895) 685); HIBBS (*Thesis Univ. Penn.* 1896). Aus der klaren Lsg. von PbSO₄ in KCl (4 g in 300 g/l) scheidet sich das meiste PbCl₂ allmählich, zunächst in Flocken, dann in kleinen Kristallen ab. Fügt man zu NaCl-Lsg. in W. aufgeschwemmtes gefälltes PbSO₄, so löst es sich beim Rühren in ansehnlicher Menge in der Fl., die klar bleibt und sich schwach erwärmt. Nach einigen Stunden setzt die übersättigte Lsg. den größten Teil des PbCl₂ in Kristallen an den Gefäßwänden ab. Sie entstehen auch aus der h. Lsg. A. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] **14**, (1878) 216, 210). — 10. Aus Bleisalzlsgg. durch Fällen mit HCl

oder Chloriden. [S. dazu S. 164 unter c) und S. 168 unter 6.] Durch Chloride kann aus den Lsgg. organischer Bleisalze kolloides PbCl₂ [s. S. 341] entstehen. *Rein und trocken*: Man filtriert Pb(NO₃)₂-Lsg. durch Pt-Schwamm in eine Quarzschale, fügt frisch dest. HCl unter ständigem Rühren im Ueberschuß zu, wäscht mit lauwarmem W., zentrifugiert im Pt-Tiegel, krist. dreimal aus 0.006 n.HCl in Pt-Gefäßen aus sd. Lsg. unter Eiskühlung, trocknet im Vakuum-exsikkator über geschm. KOH, wobei das W. bis auf wenige Hundertstel Proc. fortgeht, schm. in trockenem HCl unter allmählichem Erhitzen und läßt in N, schließlich in Luft erkalten. G. P. BAXTER u. F. L. GROVER (*J. Am. Chem. Soc.* 37, (1915) 1050). [Aehnliches Verf. bei G. P. BAXTER u. J. H. WILSON (*J. Am. Chem. Soc.* 30, 187; C.-B. 1908, I, 1030).] Man fällt die nach S. 244 gereinigte Pb(NO₃)₂-Lsg. vor dem Umkristallisieren mit konz. HCl in der Kälte, saugt ab, wäscht mit eiskaltem W. und krist. dreimal aus Wasser. K. FAJANS u. J. FISCHLER (*Z. anorg. Chem.* 95, (1916) 290). Läßt man zu Pb(C₂H₃O₂)₂-Lsg. im *Kapillarrohr* HCl treten, so bilden sich langsam PbCl₂-Kristalle in zunehmenden Entfernungen. W. P. DREAPER (*Koll. Z.* 14, (1914) 163). Ueber Schichten in *Gallerten* s. S. 165. Kugelförmige Zusammenhäufungen entstehen in Gelatine oder Agar, wenn man mit NH₄Cl ähnlich wie bei PbSO₄ [S. 295] verfährt. HATSCHKE. Durch sehr schwache *Ortsströme* Nadeln oder Würfel. BECQUEREL (*Compt. rend.* 34, (1852) 29). — 11. Aus Bleisalzlg. und Anilinchlorhydrat nach längerem Stehen nadelförmig, bei nachherigem Zusatz von NaCl schuppig-kristallinisch. E. FIELD (*J. Chem. Soc.* [2] 11, (1873) 575). — 12. *Reines optisch leeres*: Man schm. je 100 g reines käufliches PbCl₂ in unten platt gedrückten Bombenröhren im elektr. Röhrenofen mit Nickeldrahtheizung, behandelt mit einem strömenden Gemisch etwa gleicher Vol. von scharf getrocknetem Cl und HCl [App. im Original], läßt an der Luft erkalten, feilt die Röhren am oberen und unteren Ende des platt gedrückten Teiles behutsam an, sprengt ab und nimmt die Schmelze in kompakter Form heraus. R. LORENZ u. W. EITEL (*Z. anorg. Chem.* 91, (1915) 47).

γ) *Physikalische Eigenschaften*. 1. *Mechanische*. — Cotunnit bildet weiße diamantglänzende kleine nadelförmige Prismen; Härte 2; D. 5.238. v. KOBELL. — Das gefällte ist meist ein weißes Kristallpulver (*Magisterium Plumbi*) [über Kristalle siehe 9. und 10. unter β)]. Dieses wird durch 6000 bis 8000 Atm. zu einer festen M., aber nicht stärker kristallinisch. E. JANNETAZ, NEEL u. CLERMONT (*Bull. soc. chim.* [2] 40, (1883) 53). Aus h. Lsg. in W. oder HCl weiße seidenglänzende Nadeln und Blättchen. SCHABUS (*Ber. Wien. Akad.* 4, (1850) 456). Aus der Lsg. von PbCl₄ in HCl beim Verdunsten rhombische Blättchen, oft 1 cm lang; aus der in CaCl₂ Pyramiden. A. CLASSEN u. B. ZAHORSKI (*Z. anorg. Chem.* 4, (1893) 110). Sehr schöne Kristalle beim Ueberschichten der konz. Lsg. von PbCl₂ in HCl mit HCl und darüber mit Wasser. CH. ER. GUIGNET (*Compt. rend.* 103, (1886) 875). Rhombisch bipyramidal; a:b:c = 0.5952:1:1.1872. Aus HCl-Lsg. flächenreiche Kristalle, oft von pseudo-hexagonalem Habitus mit b{010}, c{001}, q{011}, o{111}, x{121}, u{012}, t{012}; Zwillinge und Drillinge nach u; manchmal durch Verlängerung nach Zone [110] nadelförmig. (111):(001) = 66°42'; (111):(111) = 56°2'; (111):(111) = 104°13'; (112):(112) = *81°30'; (112):(112) = *45°36'; (112):(112) = 81°14'; (011):(001) = 49°54'; (021):(001) = 67°10'. Vollkommen spaltbar nach c. Ebene der optischen Achsen ist b; a-Achse 1. Mittellinie. Positive Doppelbrechung: Für Na-Licht: α = 2.1992, β = 2.2172, γ = 2.2596; für Li-Licht: α = 2.1788; β = 2.1922. STÖBER (*Bull. Acad. Belg.* 30, (1895) 345). Vgl. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1906, I, 219). S. a. SCHABUS (*Ber. Wien. Akad.* 4, (1850) 456). Auch aus dem Schmelzfluß in weißen rhombischen Kristallen. E. KORRENG (*Kristall. u. therm. Unters. von binären Systemen aus Thallochlorid u. Chloriden zweiwert. Metalle, Dissert., Berlin 1913; N. Jahrb. Miner., Beil.* 37, (1914) 76). — Aus den Lsgg. [Näheres s. S. 338] in geschm. NaCl mkr. Tafeln, die teilweise

hemimorph ausgebildet sind, in BaCl₂ Prismen, in KNO₃ Stängel des rhombischen Systems. O. SCHOTT (*Beiträge z. Kenntnis der unorg. Schmelzverb., Braunschweig* 1880, 7, 77; *Z. Kryst.* 5, (1881) 611). — Aus der elektrolysierten, mit Bleinebeln durchsetzten Schmelze in optisch leeren Kristallen. R. LORENZ (*Physikal. Z.* 16, (1915) 204). Nach (12) unter β) vollkommen weiße klare Kristallmasse, aus der sich mit dem Messer wasserklare, diamantglänzende, leicht spaltbare unter dem Ultramikroskop optisch leere Einzelkristalle abspalten lassen. In der Regel nur Pinakoide (001) (Basis) und (010) (Längsfläche), sowie meist undeutlich ausgebildete Pyramide (121); daneben höchstens noch das Doma (012) einmal beobachtet. Diese lassen sich durch Schm. mit Pb oder KCN mit Metallnebeln durchsetzen und haben dann kolloide Natur wie die Rubin-gläser. Die schwarze grauglänzend erstarrende Schmelze läßt durchsichtige, doch nicht wasserklare Kristalle abspalten, die unter dem Ultramikroskop zahllose glänzende Lichtpünktchen auf tief schwarzem Grunde aufweisen mit farbigen Beugungsringen konzentrisch um die Beugungsscheibchen, in Verdopplung infolge der starken Doppelbrechung des PbCl₂. Die Umwandlung mit KCN erfolgt lebhaft unter Entw. von Gas. Die nebelhaltigen Kristalle liefern höchst kräftig gefärbte Schmelzflüsse, die durch Cl und HCl-Gas wieder optisch leer werden. Diese Umwandlung und die entgegengesetzte können beliebig oft mit gleichem Erfolge wiederholt werden. R. LORENZ u. W. EITEL (*Z. anorg. Chem.* 91, (1915) 48). Bleibt in höheren Temp. monomorph. TREIS. — PbCl₂ (0.909 g) veranlaßt Lsgg. zur Abscheidung des NH₄Cl in Würfeln, P. GAUBERT (*Bull. soc. franç. minér.* 38, (1915) 149); beeinflusst nicht die Kristallisation des NH₄Cl, begünstigt das Kristallisieren des NaCl in sehr scharf ausgebildeten kleinen Trichtern; erzwingt die Kristallisation der KCl in scharfen Oktaedern (nebst Kubooktaedern). Daneben entstehen doppelbrechende Säulen des Doppelsalzes. J. W. RETGERS (*Z. physik. Chem.* 9, (1892) 301, 309, 316). — D⁰. 5.899, D²⁵. 5.885, D⁵⁰. 5.872, G. P. BAXTER u. CH. F. HAWKINS (*J. Am. Chem. Soc.* 38, (1916) 270); D. 5.8 bis 5.88, STÖBER; des gefällten 5.8022, KARSTEN, 5.78 SCHIFF, des bei Luftabschluß geschm. 5.6824, KARSTEN, des kristallinischen 5.802. SCHABUS. D¹⁷. 5.840. Härte etwa wie Steinsalz. LORENZ u. EITEL (49).

2. *Thermisches.* — Kubischer Ausdehnungskoeffizient bei 0° bis 50° 0.00009. BAXTER u. HAWKINS. — Sendet in der Hitze keine Pb⁺⁺-Ionen aus. A. T. WATERMAN (*Phil. Mag.* [6] 33, (1917) 225). — *Spez. Wärme* nach G. LINDNER (*Dissert., Erlangen* 1903; *Sitzungsber. Erlangen* 34, 217; *Z. Kryst.* 39, (1904) 602):

| bei | 0° bis 50° | 100° | 150° | 200° | 250° |
|-----|------------|---------|---------|---------|----------|
| | 0.06497 | 0.06647 | 0.06779 | 0.06920 | 0.07043; |

zwischen 0° und 19° 0.06565, J. N. BRÖNSTED (*Z. Elektrochem.* 18, (1912) 714); bei gewöhnlicher Temp. bis 100° 0.06512, W. LONGUININE (*Ann. Chim. Phys.* [5] 27, 398; *J. B.* 1882, 97); 0.06641, REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 1, 129; *Pogg.* 53, (1841) 60, 243); [von unreinem?] bei 160° bis 380° 0.0707, O. EHRHARDT (*Wied. Ann.* 24, (1885) 215); von 260° bis 493° 0.0778, von 493° bis 580° 0.121. GOODWIN u. KALMUS (*Phys. Rev.* 28, (1909) 1). Mol-Wärme zwischen 0° und 19° 18.25, BRÖNSTED; bei 15° bis 100° 18.52 ± 0.06, 15° bis 250° 18.97 ± 0.04, 16° bis 300° 19.26 ± 0, 16° bis 350° 19.58 ± 0.06, A. MAGNUS (*Ann. Phys.* [4] 31, (1910) 606); bei den abs. Temp. 15.6° 2.16 (ber. 2.13), 19.8° 3.08 (ber. 3.19), 24° 3.51 (4.18), 27° 4.88 (4.89), 54.9° 10.46 (10.12), 61.5° 11.73 (11.00), 84.4° 13.37 (13.36), 87.7° 13.55 (13.61), W. NERNST (*Ann. Phys.* [4] 36, (1911) 429); 18.31, H. SCHOTTKY (*Physikal. Z.* 10, (1909) 634); bei +17.5° 18.32, —67.5° 17.41, —166.5° 14.90. A. EUCKEN (*Physikal. Z.* 10, (1909) 586). Atom-Wärmen bei konstantem Druck C_p und bei konstantem Vol. C_v (ber. aus der Eigenfrequenz $\beta, \beta' = 107$ für Pb, 222 für Cl in der Verb. gegenüber $\beta, \beta' = 95$ bzw. 105 für die freien Elemente) [aus den Reststrahlen ber. Eigenfrequenz bei H. ST. ALLEN (*Phil. Mag.* [6] 35, 404; *C.-B.* 1918, II, 592)] bei den abs. Temp. T nach F. KOREF (*Physikal. Z.* 13, (1912) 185):

| | | | | | | | | | |
|---------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| T | 15.6 | 19.8 | 24.0 | 27.0 | 54.9 | 61.5 | 84.4 | 87.7 | 106.5 |
| C _p gef. | 0.72 | 1.03 | 1.17 | 1.63 | 3.49 | 3.91 | 4.46 | 4.52 | 4.97 |
| C _v | gef. | 0.72 | 1.03 | 1.17 | 1.63 | 3.47 | 3.88 | 4.41 | 4.47 |
| | ber. | 0.53 | 0.99 | 1.00 | 1.63 | 3.66 | 3.98 | 4.69 | 5.10 |

— Mol. Schmelzwärme 5.607 WE., O. H. WEBER (*Z. anorg. Chem.* 21, (1899) 322); 5.806, RUBBERG; 5.81, EHRHARDT; 5.15, GOODWIN u. KALMUS; gef. 20.9 (also für 1 At.-Vol. Pb 383). BOOS. — *Schmelzpunkt* 580°, F. BRAUN (*Pogg. Mag.* 154, (1875) 190); 506°, WEBER; 501° bzw. 498°, TH. CARNELLEY (*J. Chem. Soc.* 29, (1876) 496, bzw. 33, (1878) 278); 520°, L. GRAETZ (*Wied. Ann.* 40, (1890) 27); 447°, W. RAMSAY u. N. EUMORFOPOULOS (*Phil. Mag.* [5] 41, (1896) 366); 506°, O. H. WEBER (*Z. anorg. Chem.* 21, (1899) 359); 495°, K. MÖNKEMEYER (*N. Jahrb. Miner. Beil.* 22, (1906) 22), F. MATHES (*N. Jahrb. Miner. Beil.* 31, (1910) 342), C. SANDONNINI (*Gazz. chim. ital.* 41, (1911) II, 145; *Atti dei Linc.* [5] 20, (1911) I, 173), E. D. EASTMAN u. L. H. DUSCHAK (*U. S. Bur. Mines, Techn. Paper* 225, (1919); *J. Soc. Chem. Ind.* 39, (1920) A., 294); 493°, R. LORENZ u. W. RUCKSTUHL (*Z. anorg. Chem.* 51, (1906) 72); 498°, R. LORENZ u. H. T. KALMUS (*Z. physik. Chem.* 57, (1907) 30), R. LORENZ u. M. G. FOX (*Z. physik. Chem.* 63, (1908) 117), C. TUBANDT u. S. EGGERT (*Z. anorg. Chem.* 110, (1920) 219); 501°, G. HERRMANN (*Z. anorg. Chem.* 71, (1911) 261); 496°, O. MENGE (*Z. anorg. Chem.* 72, (1911) 187), K. TREIS (*Kristallogr. u. therm. Unterss. von Systemen aus PbCl₂ u. Chloriden einwert. Metalle, Dissert., Berlin 1913; N. Jahrb. Miner. Beil.* 37, (1914) 770); 499°, R. RUER (*Z. anorg. Chem.* 49, (1906) 369), W. TRUTHE (*Z. anorg. Chem.* 76, (1912) 163); 500° (Abkühlung), 501° (Erwärmung), KORRENG (75); 501° (Abkühlung). Ein weiterer gut ausgebildeter thermischer Effekt tritt in der Abkühlungskurve nicht auf. K. HACHMEISTER (*Z. anorg. Chem.* 109, (1920) 155). Verliert beim Schm. 0.1% an Gew. RUER. Weit unter dem Schmp. höchst plastisch. J. ROSENTHAL (*Wied. Ann.* 43, (1891) 706). — Die Schmelze ist durchsichtig, stark lichtbrechend, gelb, in höherer Temp. [zwischen 600° und 800°, V. CZEPIŃSKI (*Z. anorg. Chem.* 19, (1899) 245)] orange bis dunkelrot. TREIS. D.⁶⁰⁰ 5.21, L. POINCARÉ (*Ann. Chim. Phys.* [6] 21, (1900) 314); des geschm. zwischen 520° und 700° 5.627 — 0.00144 t. R. LORENZ, H. FREI u. A. JABS (*Z. physik. Chem.* 61, (1908) 468) [in Mischung mit KCl und mit BaCl₂ s. unter Pb und K, Pb und Ba]. Tropfengew. beim Schmp. 165 (W. bei 0° 100). MOTYLEWSKI (*Z. anorg. Chem.* 38, (1904) 410). Die Schmelze scheidet beim Erkalten rhombische Kristalle ab, KORRENG, krist. mit geringer Unterkühlung zu einem schwach grauen, fettglänzenden, bröckeligen Regulus, TREIS; erstarrt zu einer weißen durchscheinenden hornähnlichen M., [ältere Angabe] [s. aber unter δ)]; zu einer farblosen, graustichigen M. von völlig weißem Pulver, RUER; zu einer glänzenden, innen körnigen, außen strahligen M. oder zu weißen blättrigen Kristallen, LORENZ u. RUCKSTUHL; zu einer farblosen, völlig klar durchsichtigen M. Sie weist umso 'mehr Sprünge auf, je langsamer die Erstarrung erfolgte. Leicht zu feinem Pulver zerreibbar, das durch starken Druck gut zusammenhängende, aber ziemlich spröde Körper gibt. TUBANDT u. EGGERT (218). Viskosität von geschm. bei 498° 0.05532. R. LORENZ u. H. T. KALMUS (*Z. physik. Chem.* 59, (1907) 244). In der Schmelze sind Ionen, GOODWIN u. KALMUS; komplexe Ionen, da statt des für monomolekulare Stoffe geltenden Temp.-Koeffizienten der mol. Oberflächenenergie $k=2.12$ zwischen 500° und 600° gef. wird $k=0.68$, 0.903 und 0.915. R. LORENZ u. F. KAUFLENER (*Ber.* 41, (1908) 3727). In der Schmelze sind neben Pb²⁺- auch PbCl⁻-Ionen. CH. C. GARRARD (*Z. Elektrochem.* 6, (1899) 214; *Z. anorg. Chem.* 25, (1900) 273). — *Verdampft* bei Luftabschluß in heftiger Rotglut nicht, DAVY; aber bei Luftzutritt, z. T. neben überschüssigem Cl, unter Zurücklassen von Bleioxychlorid. DÖBEREINER (*Schw.* 17, (1816) 255). Verflüchtigt sich im HCl-Strom schwach bei

225°. J. B. MOYER (*J. Am. Chem. Soc.* 18, (1896) 1032). — Sdp. 956°, WEBER (319); des naß dargestellten und aus W. umkrist. über 861°, TH. CARNELLEY u. W. CARLETON-WILLIAMS (*J. Chem. Soc.* 33, (1878) 283); bei 754 mm 945°. EASTMAN u. DUSCHAK. DD. ber. 9.62. H. E. ROSCOE (*Proc. Roy. Soc.* 27, 426; *J. B.* 1878, 33). Aus der DD. gef. das Mol.-Gew. bei sehr hoher Temp. zu 262.7 (ber. 278.0). A. SCOTT (*Proc. Edinb. Soc.* 1887, 410; *Wied. Ann. Beibl.* 12, (1888) 411). Dampfdruck (graphisch extrapoliert) nach EASTMAN u. DUSCHAK:

| bei t°
mm Hg von 0° | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 | 900 |
|------------------------|---------|-------|------|------|-----|-----|
| | 0.00174 | 0.141 | 2.82 | 22.4 | 116 | 433 |

Verdampfungswärme beim Schmp. ber. 40600 cal. EASTMAN u. DUSCHAK.

3. *Optisches und Strahlenwirkungen.* — Festes PbCl₂ färbt sich nach der Elektrolyse im Licht schnell rötlich bis violett. Ursache ist wohl nicht ein niederes Chlorid. TUBANDT u. EGGERT (230). Fluoresziert bläulich. J. A. WILKINSON (*J. Phys. Chem.* 13, (1909) 723). Mittlere Wellenlänge der Reststrahlen größer als bei AgCl, kleiner als bei HgCl und AgBr (mit von WARTENBERG). Absorption von W.-Dampf der Zimmerluft beeinflußt sie wenig, stark die Energieverteilung der Strahlen. H. RUBENS (*Ber. Berl. Acad.* 1913, 513; *C.-B.* 1913, II, 334). Ultraviolettes Licht bewirkt die Aussendung el. Ladungen, weniger als bei PbBr₂ und PbJ₂. B. A. DIMA (*Compt. rend.* 157, (1912) 592).

4. *Magnetisches.* — Magnetisierungszahl $\kappa \times 10^6 = -0.535$, Molekularmagnetismus $k \times 10^6 = -0.068$ für krist. bei 15°, 2196 g/l, Feldstärke rd. 10000. ST. MEYER (*Wied. Ann.* 69, (1899) 245).

5. *Elektrisches.* — DE. 4.20, nach dem Schmelzen und Erstarren 17.26, wohl weil Zers. eingetreten ist. A. LENERT (*Verh. d. physik. Ges.* 12, (1910) 1051). — *Leitfähigkeit* metallisch, BUFF (*J. B.* 1859, 39), nicht rein metallisch, sondern mit höherer Temp. zunehmend elektrolyt. E. WIEDEMANN (*Sächs. Ber.* 1874; *Pogg.* 154, (1874) 318; *J. B.* 1875, 109). Das feste PbCl₂ (geschm. oder zu Pulver gepreßt) leitet (bei 300° bis 205°) rein elektrol. Die anodische Stromausbeute (an Ag) ist die ber., die kathodische (an C und Pt) kleiner (gef. 81 bis 60%), wohl nicht durch B. eines niedern Chlorids, sondern weil bei Best. der Ausbeute durch Zusammenschm. des fein verteilten Pb-Nehels das Pb mit dem anodisch gebildeten AgCl reagiert. TUBANDT u. EGGERT (225). Beweglich ist nur das Cl⁻-Ion. C. TUBANDT (*Z. anorg. Chem.* 115, (1921) 118). Die Leitfähigkeit ist bei k. gepreßten Stücken bei 112° unmeßbar klein. Bei höhern Temp. leiten aus kristallinischem gepreßte Stücke anfangs etwas besser als solche aus amorphem. Beim Erhitzen bis zum Erweichen nimmt die Leitfähigkeit bei letztern mehr zu als bei erstern. Die bessere Leitfähigkeit bleibt beim Sinken der Temp. dauernd. J. ROSENTHAL (*Ueber die el. Leitfähigkeit fester Elektrolyte bei verschiedenen Temp., Dissert., Erlangen* 1891; *Wied. Ann.* 43, (1891) 714). Die Leitfähigkeit nimmt mit der Temp. stark zu. BUFF. Bei geschm. und wieder erstarrtem PbCl₂ wächst der Ausschlag des Galvanometers zwischen 80° und 200° von 5.5 auf 580. Die Polarisation infolge der Elektrolyse macht sich bei 110° mit einem Ausschlag von 6, der bis 200° bis 160 wächst, bemerkbar. Gepulvertes PbCl₂ verhält sich ähnlich. WIEDEMANN. Der Widerstand nimmt bei Strömen, deren EMK. kleiner als 1³, Volt ist, mit der Dauer der Elektrisierung zu, bei stärkeren Strömen ab. Die Abnahme ist der Feuchtigkeit zuzuschreiben, die nie ganz zu vermeiden ist. Mit Erhöhung der Temp. nimmt der Widerstand ab. W. E. AYRTON (*Phil. Mag.* [5] 6, 132; *Chem. N.* 37, 247; *Wied. Ann. Beibl.* 2, 615; *J. B.* 1878, 147). Die spez. Leitfähigkeit von aus Pulver gepreßten Pastillen nimmt mit dem Druck von 2.4 auf 4.7×10^9 rezip. Ohm bei 37° (nicht abs., nur Vergleichswerte) zu [vgl. a. GRAETZ (*Wied. Ann.* 29, (1886) 314)]. Hat das PbCl₂ vorher 14 Tage im Exsikkator über P₂O₅ gestanden, so läßt seine Leitfähigkeit bei mehrmaligem Stehen über P₂O₅ nicht mehr nach. Auch Umkristallisieren ans W. oder konz. HCl ändert sie nicht. Preßt man die Pastillen aus Pulvern, die vorher erhitzt sind, so nimmt ihre

Leitfähigkeit, aber nicht infolge Zers. des PbCl₂, zu. Gef. nach 7 Stdn. Erhitzung in Cl auf 300° [wobei keine Zers. eintritt] 17fache Steigerung, nach Erhitzen [unter Zers., s. chem. Eigenschaften] 7 (16) Stdn. in der Leere auf 300° (330°) 10 (14)fache, in N 5 Stdn. auf 330° 18fache, in trockner Luft 7 (16) Stdn. auf 300° 6 (11)fache, in feuchter Luft 6 (16) Stdn. 330° 15 (15)fache. R. KETZLER (*Leitfähigkeit fester Salze u. Salzgemische, Dissert., Leipzig 1919; Z. Elektrochem.* 26, (1920) 78). Die Leitfähigkeit der Pastille steigt stark, wenn das PbCl₂ vorher geschm. wird; von 2.2° auf 120° Galvanometerausschlag; in beiden Fällen die Pastille 75 Stdn. bei 50° im Vakuumexsikkator getrocknet. M. LE BLANC (*Z. Elektrochem.* 18, (1912) 552). Das geschm. gewesene leitet herab bis zu 460°. V. CZEPINSKI (*Z. anorg. Chem.* 19, (1899) 249). Die Leitfähigkeit des geschm. und wieder erstarrten (k, bezogen auf S. E. und Hg = 1; die folgenden Zahlen für das feste PbCl₂ haben keine abs. Gültigkeit wegen der starken Wärmeausdehnung) nimmt mit wachsender Temp. zuerst sehr langsam (von $k \times 10^3 = 0.8$ bei 200° auf 41 bei 390°), dann immer schneller (75 bei 400°, 400 bei 420°, 1170 bei 440°, 3000 bei 460°, 6800 bei 490°), äußerst schnell in der Nähe des Schmp. (520°) zu (11400 bei 500°, 22500 bei 520°, 30000 bei 530°). L. GRAETZ (*Wied. Ann.* 40, (1890) 27). Die Kurve von $i/k \times (dk/dt)$ zeigt ein Maximum bei 420°, ein kleineres bei 500°. GRAETZ (29). PbCl₂ leitet umso besser, je häufiger es erhitzt und wieder abgekühlt wird, ROSENTHAL (*Wied. Ann.* 43, (1891) 700), weil sich die Menge des unter dem Schmp. des PbCl₂ durch das adsorbierte W. entstehenden Oxychlorids mit jedem Wiedererhitzen vermehrt. Steigerung der spez. Leitfähigkeit z. B. bei 300° von 6.8×10^{-6} auf 10.1, 12.4. 14.1 rez. Ohm, bei 320° von 13.6 auf 16.2, 18.9. 20. A. BENRATH (*Z. physik. Chem.* 64, (1908) 694). Ueber die Leitfähigkeit der Gemische s. unter Pb und K, Na, Ca. Die Leitfähigkeit der erstarrten Schmelze verschwindet beim Auftreffen genügend starker el. Wellen (Dekohäration). C. TISSOT (*Compt. rend.* 156, (1913) 1523). Ueberführungsmessungen an festem PbCl₂ bestätigen, daß es rein elektrol. leitet. TUBANDT u. EGGERT (230). Elektrolysiert man (bei etwa 300°), so durchsetzt bald Pb in äußerst feiner Verteilung den festen Elektrolyten. U. Mk. besteht dieser Metallnebel aus einem dichten Netzwerk winziger Kriställchen in äußerst fein verzweigter Anordnung. Bei starkem Strom tritt dadurch in wenigen Augenblicken Kurzschluß zwischen den Elektroden ein. Die B. der Metallbrücke wird (bei Ag-Anode) begünstigt durch eine oberhalb des eutektischen Punktes der PbCl₂-AgCl-Mischung liegende Temp., weil bei ihr das Gemisch sich in der Nähe der Anode teilweise verflüssigt. Die Neigung des fein verteilten Pb, nicht auf kürzestem Wege zur Anode zu wandern, sondern sich auch seitlich auszubreiten, ist weniger als bei erstarrten Schmelzen bei Zylindern aus gepreßtem Pulver vorhanden. Sie zeigen besonders deutlich das strahlenförmige Hineinwachsen des AgCl von der Anode aus in das PbCl₂. TUBANDT u. EGGERT (226). Weniger stark verbreitet sich das Pb im PbCl₂ bei Anw. gepreßter Zylinder aus geschm. gewesenem PbCl₂, noch weniger bei trocknen Nadelchen. In letztem Falle wächst das Pb nur in einzelnen Fäden schnell zur Anode hin. [Ueberführungsverss. bei 195° bis 280° im Original.] TUBANDT (115). — Leitfähigkeit des geschmolzenen, das einer der besten Leiter der Elektrizität ist, CZEPINSKI (246), $k \times 10^3 = 25300$ (bei 580°!) (bezogen auf Hg), F. BRAUN (*Pogg.* 154, (1875) 190); 1.472 reziproke Ohm, C. SANDONNINI (*Atti dei Linc.* [5] 24, (1915) I, 616); nach R. LORENZ u. H. T. KALMUS (*Z. physik. Chem.* 59, (1907) 17, 244):

| | | | | | | | | | | | | |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| t° | 498 | 508 | 518 | 528 | 538 | 548 | 558 | 568 | 578 | 588 | 598 | 608 |
| rez. O. | 1.395 | 1.478 | 1.544 | 1.596 | 1.645 | 1.692 | 1.738 | 1.783 | 1.826 | 1.866 | 1.904 | 1.941; |

gef. und ber. nach I. $c_t = 1.97 [1 + 0.0020 (t - 600)]$ und II. $c_t = 1.56 [1 + 0.003 (t - 508) + 0.000007 (t - 508)^2]$ nach POINCARÉ (310):

| | | | | | | |
|------------------|-----------|------|------|------|------|------|
| t° | 508 | 520 | 540 | 605 | 664 | 730 |
| c _t { | gef. 1.56 | 1.60 | 1.71 | 2.00 | 2.32 | 2.66 |
| ber. I. | 1.60 | 1.65 | 1.73 | 1.99 | 2.22 | 2.48 |
| ber. II. | 1.56 | 1.61 | 1.71 | 2.02 | 2.32 | 2.65 |

Mol. Leitfähigkeit bei 600° ber. 0.1132. POINCARÉ (318). Das Prod. aus Leitfähigkeit und innerer Reibung bleibt (entgegen FOUSSEREAU) nicht ungeändert. LORENZ u. KALMUS. Spez. Leitfähigkeit in geschm. NaNO₃ (Ohm⁻¹) nach A. BOGORODSKI (*J. russ. phys. Ges.* 37, 760; *C.-B.* 1905, II, 955):

| t° | % PbCl ₂ | | |
|-----|---------------------|---------|-------|
| | 3.09 | 7.01 | 8.01 |
| 350 | 1.113 | (1.083) | 1.079 |
| 355 | 1.132 | (1.161) | 1.093 |
| 360 | 1.152 | (1.118) | 1.106 |

[Ueber Leitfähigkeit in Lsg. s. S. 332]. — Feste Daniellketten mit geschm. PbCl₂ und Pb. F. HABER u. ST. TOLLOZKO (*Z. anorg. Chem.* 41, 407; *C.-B.* 1904, II, 1364). EMK. der Kette Pb | PbCl₂ | Cl₂: E_t = 1.2818 - 0.000584 (t - 506), WEBER (359); bei 498° bis 600° E_t = 1.263 - 0.000679 (t - 498°), R. LORENZ u. M. G. FOX (*Z. physik. Chem.* 63, (1908) 109); bei 60° bis 155° 1.581 + 0.00065 (60 - t). M. KATAYAMA (*Z. physik. Chem.* 61, (1908) 566). Die EMK. der geschm. Kette Zn | ZnCl₂ | PbCl₂ | Pb ist in einem Temp.-Intervall von fast 300° sehr annähernd gleich dem Unterschiede in den EMKK. von Zn | ZnCl₂ | Cl₂ und Pb | PbCl₂ | Cl₂. R. LORENZ (*Z. anorg. Chem.* 19, (1899) 284). — Polarisation während der Elektrolyse von geschm. PbCl₂ bei 658° 1.136 Volt, fast unabhängig von der Stromdichte, während des Glühens der Anode 0.646 Volt. Abgesehen von der Pb-Abscheidung ändert sich die Beschaffenheit des Elektrolyten nicht oder sehr wenig. CZEPINSKI (246).

γ) *Chemisches Verhalten.* — Zers. des geschm. PbCl₂ durch Elektrolyse siehe S. 133 und Nachträge.

1. *Erhitzen.* — Schmelzen im CO₂-Strom zers., da bei 205° stets etwas W. zurückgehalten wird, unter Entw. von HCl teilweise zu Oxychlorid. DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* [3] 55, (1859) 129). Dieses entsteht beim Erhitzen an der Luft, DÖBEREINER [vgl. S. 327], schon unter dem Schmp. durch das adsorbierte W.; seine Menge vermehrt sich bei jedem Wiedererhitzen (nach Erkalten); bei höherer Temp. entweicht Cl (im CO₂-Strom keine Zers., nur Verflüchtigung), wobei es zweifelhaft ist, ob das SiO₂ des Gefäßes außer dem Luft-O an der Rk. teilnimmt. A. BENRATH (*Z. physik. Chem.* 64, (1908) 694). Schm. teilweise unter Abgabe von Cl und B. von PbO, wahrscheinlich auch Oxychloriden. Diese Erstarrungsprodd. sind rötlich-gelb. KORRENG (76). Die Färbung nach dem Glühen an der Luft ist überwiegend perlgrau, gelbbraun oder kräftig gelb, je nachdem eins der Oxychloride PbO, PbCl₂ oder 2PbO, PbCl₂ oder 4PbO, PbCl₂ überwiegend gebildet ist. TREIS. Eine Verfärbung tritt auch beim Erhitzen im trocknen N und stärker in der Leere ein. Steigt in letzterer die Temp. über den Schmp. des PbCl₂, so ist die erstarrte Schmelze von schwärzlichen Teilchen durchsetzt. In Cl ohne Verfärbung zu einer klaren hellgelben Fl. schmelzbar, die vollkommen gleichförmig erstarrt. R. KETZER (*Leitfähigkeit fester Salze u. Salzgemische, Dissert., Leipzig* 1919; *Z. Elektrochem.* 26, (1920) 81). Die Zers. läßt sich durch NH₄Cl verhindern. HACHMEISTER. Bei höherer Temp. konnte eine Veränderung des PbCl₂ (vielleicht wegen unvollkommener Hilfsmittel) mkr. und ein Umwandlungspunkt dilatometrisch nicht festgestellt werden. KETZER (83). — Glühen in O verwandelt unter Entw. von Cl in Oxyd. H. SCHULZE (*J. prakt. Chem.* [2] 21, (1880) 407). Verliert im Gemenge mit PbClO₃ bei etwa 200°, mit PbO₂ im O-Strom bei 450° kein Chlor. W. H. SODEAU (*J. Chem. Soc.* 77, (1900) 723).

2. *Wasserstoff* und *Wasser*. — H reduziert, in umkehrbarer Rk., BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] 23, (1881) 91, 93); bei 600° sehr wenig, A. JOUNIAUX (*J. Chim. Phys.* 1, (1903) 609); reduziert unvollständig, weil die Temp. der Reduktion der des Sublimierens zu nahe liegt. An dem Deckel über dem Schiff setzen sich schwarze Pb-Kristalle im Gemenge mit PbCl₂ an. EBAUGH (295). Ueber den Verlauf der Reduktion durch H bei dunkler el. Entladung s. A. DE HEMPTINNE (*Bull. Acad. Belg.* 1919, 249). Aus HCl und Zn entstehender H reduziert schnell und quantitativ. H. MENNICKE (*Z. öffentl. Chem.* 6, (1900) 227). Zn reduziert in Ggw. von W. zu schuppigen Blättchen, in Ggw. von NH₃ zu schwarzem mikrokristallinen Pulver, bei Zusatz von H₂SO₄ sofort zu Dendriten unter Entw. von NO. A. GAWALOWSKI (*Oesterr. Chem. Ztg.* 19, (1916) 150).

Langsam l. in 135 T. W. von 12.5°, BISCHOF (*Schw.* 64, (1832) 76); in 105.2 T. von 16.5°, BELL (*Chem. N.* 16, 79; *J. B.* 1867, 273); zu 8 g in 1 l W. bei 11°, G. ANDRÉ (*Compt. rend.* 97, (1883) 1302; *Ann. Chim. Phys.* [6] 3, (1884) 115); mehr l. in sd. BISCHOF. Löslichkeit bei 12.5° 7.41 g/l (26.6 Millimol.), bei 100° 33.4 (119), ROSCOE-SCHORLEMMER (*Lehrb. Chem., Braunschweig* 1897, II, 538); 8° 7.0 (25.2), MULDER (*Bijdragen tot de geschiedenis van het scheikundig gebonder water, Rotterdam* 1864); 18° 7.8 (28.0), WRIGHT u. THOMPSON (*Phil. Mag.* [5] 17, (1884) 288; 19, (1885) 1); 25° 10.8 (38.9), A. A. NOYES (*Z. physik. Chem.* 9, (1892) 623); 10.9 g (auch für Carnotit-PbCl₂), K. FAJANS u. J. FISCHLER (*Z. anorg. Chem.* 95, (1916) 292); 25.2° 10.78 (38.8), C. L. VON ENDE (*Ueber das Verhalten der Bleisalze in Lsgg., Dissert., Göttingen* 1899; *Z. anorg. Chem.* 26, (1901) 162); bei 25° 77.76 mg-Aeq./l, W. D. HARKINS (*J. Am. Chem. Soc.* 33, (1911) 1818), 19.46 Millimol./l, VON ENDE (162); bei 19.95° 961 mg/l oder 69.2 mg-Aeq./l; oder 1 g in 104 ccm gesättigter Lsg. W. BÖTTGER (*Z. physik. Chem.* 46, (1903) 521; *Habilitationschr., Leipzig* 1903; *Jahrb. Elektrochem.* 10, (1903) 245). Löslichkeit bei 18° 6.94 g (33.61 Millimol.)/l, M. PLEISSNER (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 26, (1007) 433); nach D. M. LICHTY (*J. Am. Chem. Soc.* 25, (1903) 471, 474):

| t° | in 100 ccm Lsg. | | in 100 g W. | | D ₀ |
|-----|-----------------|--------|-------------|--------|----------------|
| | mg-Mol. | g | mg-Mol. | g | |
| 0 | 2.421 | 0.6728 | 2.421 | 0.6728 | 1.00665 |
| 15 | 3.265 | 0.9070 | 3.272 | 0.9090 | 1.00693 |
| 25 | 3.882 | 1.0786 | 3.903 | 1.0842 | 1.00725 |
| 35 | 4.733 | 1.315 | 4.767 | 1.3244 | 1.00600 |
| 45 | 5.579 | 1.5498 | 5.644 | 1.5673 | 1.00423 |
| 55 | 6.486 | 1.8019 | 6.573 | 1.8263 | 1.00200 |
| 65 | 7.490 | 2.0810 | 7.651 | 2.1265 | 0.99933 |
| 80 | 9.150 | 2.5420 | 9.439 | 2.6224 | 0.99474 |
| 95 | 10.926 | 3.0358 | 11.394 | 3.1654 | 0.98941 |
| 100 | 11.52 | 3.208 | 12.01 | 3.342 | |

Löslichkeitsprod. 2.29×10^{-5} aus der EMK., stark abweichend nach der Leitfähigkeit ber. G. N. LEWIS u. TH. B. BRIGHTON (*J. Am. Chem. Soc.* 39, (1917) 1906). Ueber die Ermittlung der Austauschgeschwindigkeit zwischen festem PbCl₂ und seiner gesättigten Lsg. durch Indizieren mit ThB siehe G. v. HEVESY u. E. RÓNA (*Z. physik. Chem.* 89, (1915) 294). Die Löslichkeit in W. und in 0.5 n. NaNO₃ zeigt zwischen 20° und 100° keinen besonders ausgezeichneten Punkt. BRÖNSTED. Die Lösungsgeschwindigkeit ist innerhalb bestimmter Grenzen proportional der Differenz zwischen dem Logarithmus der höchsten Konz. bei der Versuchstemp. und der tatsächlichen Konz. J. SCHÜRR (*J. Chim.*

Phys. 2, 245; *C.-B.* 1904, II, 808). — D.₄¹⁸ der bei 18° gesättigten Lsg. 1.0071. PLEISSNER. [Zahlen von LICHTY s. oben.] — Filtrierpapier nimmt aus Lsgg. merkliche Mengen PbCl₂ auf. G. P. BAXTER u. J. H. WILSON (*J. Am. Chem. Soc.* 30, (1908) 187).

In wss. Lsg. findet stufenweise *Dissoziation* nach PbCl₂ = PbCl' + Cl' und nach PbCl' = Pb'' + Cl' statt, wodurch allein das tiefe Löslichkeitsminimum zu erklären ist. Die bei 25° gesättigte wss. Lsg. enthält 6.2 ⁰/₁₀ undissoziiertes PbCl₂, 50.1 Pb'' und 43.7 PbCl'. Die Dissoziation in PbCl' + Cl' ist etwa 6mal stärker als die in Pb'' + Cl', dementsprechend die Konstante der ersten Stufe 0.0009469, die der zweiten 0.00006075. Die Hydrolyse spielt eine untergeordnete Rolle. VON ENDE (139, 145, 165). [S. a. die Lsgg. in HCl] In nicht zu konz. Lsgg. ist Dissoziation in Pb'', Cl' und Cl' anzunehmen. A. A. NOYES (*Z. physik. Chem.* 9, (1892) 626). In der bei 19.95° gesättigten Lsg. sind 4.4 ⁰/₁₀ PbCl₂ undissoziiert. BÖTTGER. Die Lsgg. enthalten mehr komplexe Ionen als die Pb(NO₃)₂-Lsgg., weniger als die Pb(C₂H₃O₂)₂-Lsgg. Dies folgt aus dem Potential von Pb gegen die Lsgg. (n.-Elektrode) ε₀ = 0.456 Volt für 0.08 äq.-n. Lsg. (gesättigt), 0.481 Volt für 0.008 n., 0.541 Volt für (0.008 - 1) n. Aus ihm ergibt sich die Konz. an einfachen Ionen zu 4 für 0.1 n., 1 für 0.01 n. ST. LABEN-DZINSKI (*Zur Kenntnis der Konstit. von Salzlsgg.*, *Dissert.*, Breslau 1904); R. ABEGG (*Z. Elektrochem.* 10, (1904) 78). — Beim Lösen in W. tritt schwache *Hydrolyse* auf, sodaß der Cl-Gehalt um etwa 0.1% abnimmt, auch wenn das PbCl₂ aus verd. HCl umkrist. oder in trockenem HCl geschm. worden war. BAXTER u. GROVER (1052). Die Hydrolyse ist in der gesättigten Lsg. (38.80 Millimol/l) gering trotz der sauren Rk. gegen Lackmus, bei 21.4 Millimol 1.3%, bei 16.8 Millimol 4.4%. VON ENDE (155). Für die Geringfügigkeit spricht auch die Zunahme der Löslichkeit durch wenig HNO₃. VON ENDE (160). S. a. KOHLRAUSCH (*Z. physik. Chem.* 64, (1908) 129); W. CONRAD (*Dissert.*, Göttingen 1903). Hydrolyse in Lsgg. mit 128 Aeq. PbCl₂ bei 85.5° 0.495%, bei 100° 0.768%, Verhältnis 1.55, C. KULLGREN (*Z. physik. Chem.* 85, (1913) 473); in 0.1 n. Lsg. bei 25° 0.2%, J. K. WOOD (*J. Chem. Soc.* 97, (1910) 878); bei der Verd. v = 100 nach Inversionsmessungen 0.6%, mit der Zeit stärker. LEY (*Ber.* 30, (1897) 2192). Die Hydrolyse verursacht abnorme Werte für die Gefrierpunkte, die Leitfähigkeit und die EMK, FERNAU; nur teilweise. VON ENDE (157). — Lösungswärme (integrale) für 1 Mol. bei 18° - 3400 cal., THOMSEN (*Thermochem. Unterss.* 3, 337); ber. aus der differentialen Lösungsaffinität - 3282 cal. J. N. BRÖNSTED (*Z. physik. Chem.* 56, (1906) 645).

Gefrierpunktserniedrigung (Δ) nach H. FR. FERNAU (*Z. anorg. Chem.* 17, (1898) 334) mit den von VON ENDE (158) korrigierten Konz. und daraus folgender Gehalt an Teilmol. (k¹/k):

| Normalgehalt | ¹ / ₅₃₂ | ¹ / ₂₀₈ | ¹ / ₁₃₀ | ¹ / ₆₅ | ¹ / ₅₂ |
|-------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Δ | 0.004 | 0.014 | 0.017 | 0.035 | 0.037 |
| k ¹ /k | 3.60 | 3.15 | 2.36 | 2.42 | 2.06 |

Die *Leitfähigkeit* der Lsgg. wurde schon früher [s. 116] berührt. *Molarleitfähigkeit* (μ) und *Dissoziation* (α in %) nach L. G. WINSTON u. H. C. JONES (*Am. Chem. J.* 46, (1911) 392):

| v | 0° | | 12.5° | | 25° | | 35° | |
|------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|
| | μ | α | μ | α | μ | α | μ | α |
| 64 | 104.41 | 72.2 | 144.76 | 70.8 | 188.71 | 69.8 | 224.76 | 68.6 |
| 128 | 116.27 | 80.4 | 161.56 | 79.0 | 211.43 | 78.2 | 252.17 | 76.9 |
| 512 | 133.10 | 92.0 | 186.16 | 91.1 | 246.31 | 91.1 | 293.05 | 89.4 |
| 1024 | 136.89 | 94.6 | 191.98 | 93.9 | 253.96 | 94.0 | 306.43 | 93.5 |
| 2048 | 138.88 | 96.0 | 195.16 | 95.5 | 258.49 | 95.6 | 312.13 | 95.2 |
| 4096 | 144.70 | 100.0 | 204.36 | 100.0 | 270.26 | 100.0 | 327.80 | 100.0 |

Nach S. F. HOWARD u. H. C. JONES (*Am. Chem. J.* 48, (1912) 521):

| | 35° | | 50° | | 65° | |
|------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| v | μ | α | μ | α | μ | α |
| 64 | 223.16 | 68.39 | 277.13 | 66.46 | 331.22 | 64.29 |
| 128 | 251.27 | 77.01 | 314.89 | 75.52 | 379.39 | 73.64 |
| 512 | 290.75 | 89.11 | 370.26 | 88.80 | 452.75 | 87.88 |
| 1024 | 305.58 | 93.65 | 387.25 | 92.87 | 476.90 | 92.57 |
| 2048 | 316.59 | 97.03 | 412.06 | 98.82 | 502.84 | 97.60 |
| 4096 | 326.33 | 100.00 | 416.97 | 100.00 | 515.18 | 100.00 |

Temp.-Koeffizienten der Leitfähigkeit bei 0° bis 12.5° 3.09 bis 3.30%, bei 12.5° bis 25° 2.43 bis 2.58%, bei 25° bis 35° 1.91 bis 2.13%, WINSTON u. JONES; bei 35° bis 50° 1.61 bis 1.85%, bei 50° bis 65° 1.30 bis 1.58%. HOWARD u. JONES.

Aequivalentleitfähigkeit (λ) und Dissoziation (α in %) bei verschiedenen Konz. (mg-Aeq./l) nach F. L. HUNT (*J. Am. Chem. Soc.* 33, (1911) 802):

| Konz. | 0 | 1 | 2 | 5 | 10 | 20 | 50 | 77.54 |
|-------------------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|------|-------|
| λ bei 18° | 126.3 | 119.15 | 115.8 | 109.2 | 102.1 | 93.2 | 79.2 | |
| λ bei 25° | 147.0 | 138.7 | 134.5 | 126.8 | 118.2 | 107.6 | 91.3 | 82.6 |
| α bei 18° | 100 | 94.3 | 91.7 | 86.5 | 80.8 | 73.8 | 62.7 | |
| α bei 25° | 100 | 94.3 | 91.5 | 86.3 | 80.4 | 73.2 | 62.1 | 56.2 |

Für $\frac{1}{2}$ Pb⁺⁺ λ_{18} 60.8, λ_{25} 71.2; für Cl⁻ λ_{18} 65.5, λ_{25} 75.8. HUNT (801). [Die Angaben von HUNT auch bei A. A. NOYES u. K. G. FALK (*J. Am. Chem. Soc.* 34, (1912) 461).] S. a. FERNAU sowie E. FRANKE (*Z. physik. Chem.* 16, (1895) 463). Leitfähigkeit bei unendlicher Verd. $\lambda_0 = 125.5$. ST. J. BATES (*J. Am. Chem. Soc.* 35, (1913) 519). Spez. Leitvermögen ($\kappa \times 10^9$) der gesättigten Lsg. bei 19.95° 5354, BÖTTGER; bei 18° 4513. PLEISSNER. Prozentische Ionisation bei 25° nach HARKINS (1820):

| Konz. | 0 | 1 | 2 | 5 | 10 | 20 | 50 | 77.5 |
|--------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|
| 100 γ | 100.0 | 94.3 | 91.5 | 86.3 | 80.4 | 73.2 | 62.1 | 56.2 |

— EMK. der Kette 0.72%ig. Pb-Amalgam | PbCl₂-Lsg. verschiedener Konz. | AgCl | Ag zwischen 0° und 90°: BRÖNSTEDT. — Reagiert gegen Lackmus sauer, gegen Jodeosin in starker Verd. alkal. PLEISSNER (388). Das in trockenem HCl geschm. ist neutral. BAXTER u. GROVER (1051). — Vom Lösevorgang, der in einer Depolymerisierung und einer darauf folgenden Hydratisierung besteht, wird in erster Linie letztere durch dritte (aussalzende) Stoffe günstig oder ungünstig beeinflusst. H. ARMSTRONG u. J. V. EYRE (*Proc. Roy. Soc. [A]* 88, (1913) 234). [Einfluß einzelner fremder Stoffe auf die Löslichkeit s. weiter unten bei den betreffenden.] — Wasserdampf [vgl. a. S. 328] zers. bei 110°. NORRIS (*Ann.* 117, (1861) 189). [Ueber Einw. in Ggw. von C s. Wassergas S. 339.]

3. *Hydroxyde.* — L. in NaOH. F. KOREF u. H. BRAUNE (*Z. Elektrochem.* 18, (1912) 820); H. BRAUNE u. F. KOREF (*Z. anorg. Chem.* 87, (1914) 180). Alkalihydroxyde geben 3PbO, PbCl₂·4H₂O, [ältere Angabe]; zunächst 2PbO, PbCl₂ [?] [s. a. dieses] mit steigender Menge KOH bald, wenn sämtliches Cl in KCl übergegangen ist, PbO. A. DITE (*Ann. Chim. Phys.* [5] 28, (1883) 131). Für die Fällung der Lsg. mit KOH ist die Gleichgewichtskonstante $[\text{PbCl}_2][\text{KOH}]^2 : [\text{KCl}]^2 = 0.00076$ (0.00071). W. HERZ (*Z. anorg. Chem.* 68, (1910) 421). Im Schmelzfluß entsteht mit NaOH Bleioxychlorid. O. SCHOTT (*Beiträge z. Kenntnis d. unorg. Schmelzverbb., Braunschweig* 1890, 17).

4. *Stickstoffverbindungen.* — NH₃-Gas verbindet sich mit PbCl₂. H. ROSE (*Pogg.* 20, (1830) 157). Wss. NH₃ liefert PbO, PbCl₂·H₂O und 3PbO, PbCl₂·H₂O, J. WOOD u. J. L. BORDEN (*J. Am. Chem. Soc.* 6, (1884) 218; *C.-B.* 1885, 37); wirkt bei 150° im geschlossenen Rohr nicht auf die

festes Verb. G. ANDRÉ (*Bull. soc. chim.* [2] 40, (1883) 18; *Ann. Chim. Phys.* [6] 3, (1884) 114). Gleichgewichtskonstante bei der Fällung mit NH₃ [Pb-Salz] [NH₄]²: [NH₄-Salz] = 0.0081 (0.0087). HERZ. — L. in wasserfreiem Hydrazin (0.03 g in 1 ccm) unter Zers. (Schwarzfärbung). Die el. gut leitende Lsg. scheidet an der Kathode einen schwarzen Nd., l. in HCl, ab. T. W. B. WELSH u. H. J. BRODERSON (*J. Am. Chem. Soc.* 37, (1915) 819). — NO₂ greift festes nicht an, V. THOMAS (*Compt. rend.* 126, (1898) 1349); geschm. sehr wenig; nach einiger Zeit bildet sich Oxychlorid. V. THOMAS (*Bull. soc. chim.* [3] 15, (1896) 1091). — Beim Lösen des geschm. in wenig HNO₃ enthaltendem W. (0.1 ccm konz. HNO₃ auf 1 l) hinterbleibt sehr wenig (0.004%) schwarzer Rückstand. BAXTER u. GROVER (1055). Die Löslichkeit des PbCl₂ in W. wächst, sodaß die Hydrolyse nicht erheblich sein kann, durch geringe Mengen HNO₃ proportional dem Zusatz, durch 0.001 n. bei 25° um 0.07 Millimol/l, durch 0.01 n. um 0.91, durch 0.051 um 4.12, oder um 0.18, 2.52 und 10.62%, im wesentlichen durch B. von Ionen PbNO₃. VON ENDE (160). [S. dagegen PbBr₂ und PbJ₂.] Die Löslichkeit in einer an KNO₃ 0.04 n. und zugleich an HNO₃ 0.01 n. Lsg. ist etwas größer als in 0.051 n. HNO₃, weil merkliche Mengen des sich bildenden KCl undissoziiert bleiben. VON ENDE (165). — Pb(NO₃)₂ steigert die Löslichkeit des PbCl₂ in 0.05 n. Lsg. bei 25° von 0.0777 bei der Konz. 0.2 auf 0.0832, wahrscheinlich infolge B. komplexer Verb. A. A. NOYES (*Z. physik. Chem.* 9, (1892) 629). Bei genügender Verd. des Pb(NO₃)₂ dürfte eine Verminderung der Löslichkeit eintreten (ähnlich wie bei PbJ₂). VON ENDE (164). Die Löslichkeit in W. wächst nach ARMSTRONG u. EYRE im großen und ganzen mit steigendem Zusatz an Pb(NO₃)₂. Sie beträgt:

| | | | | | |
|---|---------|---------|---------|---------|---------|
| molare Konz. an Pb(NO ₃) ₂ | 0 | 0.01 | 0.02 | 0.1 | 0.25 |
| g PbCl ₂ in 1000 g W. bei 25° | 11.0321 | 11.1192 | 10.7144 | 11.6515 | 14.2079 |
| D. | 1.0104 | 1.0118 | 1.0170 | 1.0383 | 1.0816 |

Löslichkeit in Pb(NO₃)₂-Lsg. nach W. D. HARKINS (*J. Am. Chem. Soc.* 33, (1911) 1818):

| Milliäq. Pb(NO ₃) ₂
in 1 l | Löslichkeit | | |
|--|-------------|--------|-------------------------------|
| | Millimole | g/l | D. ₄ ²⁵ |
| 0.0 | 38.88 | 10.81 | 1.0069 |
| 19.98 | 38.37 | 10.67 | 1.0095 |
| 50.003 | 38.32 | 10.65 | 1.0139 |
| 99.49 | 38.99 | 10.84 | 1.021 |
| 200.0 | 41.60 | 11.566 | |

Für mit PbCl₂ gesättigte Pb(NO₃)₂-Lsgg. ber. HARKINS (1839) folgende Konz. der Einzelbestandteile in Milliäq.:

| Lösende
Pb(NO ₃) ₂ -Lsg. | PbCl ₂ | nicht ionis.
PbCl ₂ | Pb ⁺⁺ -Ionen | Cl ⁻ -Ionen | Σi | Pb(NO ₃) ₂ | NO ₃ ' |
|--|-------------------|-----------------------------------|-------------------------|------------------------|-------|-----------------------------------|-------------------|
| 20.0[?] | 77.76 | 34.11 | 43.65 | 43.65 | 43.65 | 0.0 | 0.0 |
| 19.980 | 76.75 | 36.41 | 53.56 | 40.34 | 53.56 | 6.76 | 13.22 |
| 50.003 | 76.64 | 39.67 | 68.44 | 36.97 | 68.44 | 18.53 | 31.47 |
| 99.49 | 77.98 | 34.43 | 91.85 | 33.55 | 91.85 | 41.19 | 58.3 |

Das Löslichkeitsprod. beträgt in Millimolen nach HARKINS (1841) bei der Gesamt-Ionen-Konz. in Milliäq. Σi

| | | | | |
|-------------------|--------|--------|--------|--------|
| Σi | 43.65 | 53.56 | 68.44 | 91.85 |
| Löslichkeitsprod. | 41 620 | 43 580 | 46 730 | 51 700 |

Schm. KNO₃ löst beträchtliche Mengen PbCl₂ und scheidet es von 280° ab wieder aus. Der bei weiterer Abkühlung entstehende weiße Kuchen hinterläßt beim Behandeln mit W. mkr. feine klare, teils stängelige teils breitere rhombische PbCl₂-Kristalle. O. SCHOTT (*Beiträge z. Kenntnis der unorg. Schmelzverb., Braunschweig* 1880, 77; *Z. Kryst.* 5, (1881) 611).

5. *Schwefel und Schwefelverbindungen.* — S verwandelt beim Schm. z. T. in PbS. A. VOGEL. (NH₃)_nS (Sulfammonium) liefert kleine gelbe Kristalle, die sich an der Luft unter Atmosphärendruck schwärzen. H. MOISSAN (*Bull. soc. chim.* [3] 27, (1902) 659). Sb₂S₃ führt beim Erhitzen in Sulfantimonite über [Näheres bei diesen]; mit As₂S₃ entwickelt sich AsCl₃, ohne daß die Rk. zu Ende geht. H. SOMMERLAD (*Z. anorg. Chem.* (18, (1898) 420, 442). — H₂SO₄ verliert in Berührung mit überschüssigem PbCl₂ das gesamte SO₃, wenn seine Menge höchstens 7.67 g/l beträgt. Bei größerer stellt sich ein Gleichgew. ein, ähnlich wie bei Einw. von HCl auf PbSO₄ [S. 302]. Hat die Anfangsl. 76.97 g SO₃ in 1 l, so weist die Endfl. bei 16° 20.03 SO₂ und 51.93 HCl, bei 70° 26.78 und 45.86 auf. A. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] 14, (1878) 197). H₂SO₄ ergibt im luftleeren Raum eine umkehrbare Rk., die zu bestimmten Gleichgewichtszuständen führt. Der HCl-Druck beträgt bei 27.2° 1 Atm., bei 43° 2 Atm., sodaß bei 27.2° unter Atm.-Druck HCl aus PbSO₄ Schwefelsäure frei macht, bis der Gleichgewichtsdruck erreicht ist. Ans der Verschiebung des Gleichgew. mit der Temp. wird ber., daß bei der Rk. von 1 Mol. H₂SO₄ mit PbCl₂ eine Wärmemenge von etwa 8 Cal. aufgenommen wird. F. A. H. SCHREINEMAKERS (*Chem. Weekbl.* 1, (1903) 81; *C.-B.* 1904, I, 251). H₂SO₄ greift bei 15° PbCl₂ in HCl-Atm. nicht an. A. COLSON (*Compt. rend.* 124, (1897) 81). H₂SO₄ in geringer Menge verringert die Löslichkeit des PbCl₂ in Wasser. PLEISSNER. — K₂SO₄ setzt sich mit überschüssigem PbCl₂ um, wobei K₂Pb(SO₄)₂ entsteht und in der Lsg. K₂SO₄ mit KCl in ein Gleichgew. kommt. [Vgl. bei PbSO₄, S. 302.] DITTE (220). Letzteres gilt auch für NaSO₄. DITTE (211). Ag₂SO₄ in Pyridin setzt zu PbSO₄ um. J. SCHROEDER (*Habilitationsschrift, Gießen* 1904; *C.-B.* 1904, II, 454). — Ziemlich reichlich l. in wss. Alkalithiosulfaten. HERSCHEL. Na₂S₂O₃ (wasserfrei, 5 T.) führt beim starken Erhitzen, dann Glühen im Porzellantiegel in schwarzes metallglänzendes PbS über. FR. FAKTOR (*Pharm. Post.* 38, (1905) 527). Die Lsg. in Na₂S₂O₃ scheidet bei kräftiger Lichtbestrahlung in der Kälte mennigerotes Pb₄S₄Cl₂ [S. 365] ab, im diffusen Licht oder im Dunkeln sowie in der Hitze nur schwarzes PbS. K. A. HOFMANN u. V. WÖFL (Ber. 37, (1904) 249, 252).

6. *Halogene und ihre Verbindungen.* — Cl wirkt auf trocknes PbCl₂ nicht ein, verwandelt das in HCl oder KCl-Lsg. aufgeschwemmte in PbCl₄ [s. a. S. 343]. W. W. FISHER (*J. Chem. Soc.* 35, 282; *J. B.* 1879, 279). Fl. Cl wirkt ohne Zusatz von HCl nicht. A. CLASSEN u. B. ZAHORSKI (*Z. anorg. Chem.* 4, (1893) 102). Chlorwasser oxydiert im Sonnenlicht zu PbO₂ und entwickelt Chlor. MILLON (*Compt. rend.* 28, 42; *J. B.* 1849, 254); DITTE. Beim Einleiten von Cl in gesättigte PbCl₂-Lsg. scheidet sich in dem Maße, wie das Gas sich löst, Salz ab, sodaß die gel. Menge von 13 g in 1 l nach der Sättigung auf 5.5 g sinkt. Das gel. PbCl₂ wird durch die Oxyssäuren des Cl z. T. in PbO₂ verwandelt; gleichzeitig aber bildet sich HCl, die wieder umgekehrt das PbO₂ zu lösen strebt. Es stellt sich bald ein Gleichgewicht ein. Beim Verdünnen der Lsg. mit dem 20fachen Vol. W. fällt PbO₂ aus. Das Verd. stört das Gleichgewicht: die Menge des zers. PbCl₂ wird vermehrt, die Zers. des PbO₂ dagegen vermindert. Wird zur PbCl₂-Lsg. HCl und überschüssiges PbCl₂ gesetzt und Cl hindurch geleitet, so löst sich immer mehr PbCl₂, während die Fl. sich in demselben Maße rot färbt, bis bei 290 g HCl etwa 180 g PbCl₂ gel. sind. Alle Lsgg. geben mit W. einen braunen Nd. von Peroxyd. A. DITTE (*Compt. rend.* 91, 765; *J. B.* 1880, 328).

Verd. HCl (1 Aeq. in 2 l) fällt das gleiche Aeq. PbCl₂ in k. gesättigter wss. Lsg. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] 29, (1883) 294).

Reichlich l. in konz. HCl, GMELIN, zu 0.880 g/l (mit $\frac{1}{2}$ Aeq. HCl) bei 11°. Beim Neutralisieren dieser gesättigten Lsg. mit PbO entwickeln sich + 12.3 Cal. G. ANDRÉ (*Compt. rend.* 97, (1883) 1302; *Ann. Chim. Phys.* [6] 3, (1884) 115). — HCl vermindert die Löslichkeit des PbCl₂ in 0.05 n. Lsg. etwas mehr als KCl, dieses etwas mehr als CaCl₂, MgCl₂, MnCl₂ und ZnCl₂, die 0.1 n. Lsg. der vier letzten ebenso wie die 0.2 n. Lsg. des weniger dissoziierten CdCl₂; HgCl₂ erhöht die Löslichkeit. Im einzelnen bei 25°:

| | | | | | | | | |
|-------------|---------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Zusatz | { Art | keiner | HCl | HCl | HCl | KCl | KCl | |
| Löslichkeit | { Konz. | 0.07770 | 0.05 | 0.1 | 0.2 | 0.05 | 0.1 | |
| | | | 0.04786 | 0.03243 | 0.01927 | 0.0482 | 0.0341 | |
| Zusatz | { Art | KCl | CaCl ₂ | CaCl ₂ | CaCl ₂ | MgCl ₂ | MgCl ₂ | |
| Löslichkeit | { Konz. | 0.2 | 0.05 | 0.1 | 0.2 | 0.05 | 0.1 | |
| | | | 0.0503 | 0.0355 | 0.0219 | 0.0503 | 0.0350 | |
| Zusatz | { Art | MnCl ₂ | MnCl ₂ | MnCl ₂ | ZnCl ₂ | CdCl ₂ | CdCl ₂ | HgCl ₂ |
| Löslichkeit | { Konz. | 0.05 | 0.1 | 0.2 | 0.2 | 0.05 | 0.1 | 0.1 |
| | | | 0.0501 | 0.0349 | 0.0217 | 0.0220 | 0.0601 | 0.0481 |
| | | | | | | 0.0481 | 0.0355 | 0.0992 |

Das PbCl₂ verhält sich wie TiCl₃. Die Wrkg. von CaCl₂, MgCl₂, MnCl₂ und ZnCl₂ läßt sich ber. nach $m^3 + 2x m^2 + x^2 m - (m_0 a_0 : a) = 0$, worin $m_0 = 0.0777$, $a_0 = 0.733$; für $x = 0.05$ ist $a = 0.697$, für $x = 0.1$ $a = 0.661$, für $x = 0.2$ $a = 0.605$; woraus folgt ber. für $x = 0.05 : 0.0522$, $x = 0.10 : 0.0351$, $x = 0.20 : 0.0176$, also für die beiden verd. Lsgg. eine befriedigende Uebereinstimmung mit den gef. Werten. A. A. NOYES (*Z. physik. Chem.* 9, (1892) 623, 629).

Die Löslichkeit in W. wird durch geringe Mengen HCl vermindert, mit steigender HCl-Konz. nicht so schnell wie die von PbSO₄ durch H₂SO₄. Im einzelnen bei 18°, je nach dem HCl-Gehalt:

| Lösungsmittel | Gehalt von 1 l Lsg. | | | Spez. Leitfähigkeit
$\times 10^6$ |
|----------------|---------------------|----------------------|-----------------------------|--------------------------------------|
| | mg Pb | mg PbCl ₂ | Millimol. PbCl ₂ | |
| reines W. | 6.956 | 9.340 | 33.62 | 4513 |
| 0.0001 n. HCl | 6.930 | 9.305 | 33.49 | 4268 |
| 0.0005 n. HCl | 6.884 | 9.243 | 33.27 | 4380 |
| 0.00102 n. HCl | 6.852 | 9.200 | 33.12 | 4940 |
| 0.0102 n. HCl | 6.332 | 8.504 | 30.58 | 6540 |

PLEISSNER (435). Von k. W., das HCl enthält, werden 1636 T., also das Zwölfwache gegenüber reinem W., zum Lösen gebraucht. BISCHOF. Die wss. Lsg. wird daher durch HCl gefällt. H. ROSE. Die bei 16.5° gesättigte Lsg. enthält bei 1% HCl, D. 1.116, 0.3470% PbCl₂, bei 10% HCl 0.0931% PbCl₂, bei 100% HCl 2.566% PbCl₂. BELL. Löslichkeit in 100 g HCl nach A. DITTE (*Compt. rend.* 92, (1881) 719):

| | | | | | | | |
|---------------------|-----|------|------|------|------|------|------|
| % HCl | 0 | 5.6 | 10 | 18 | 21.9 | 31.5 | 46.0 |
| % PbCl ₂ | 0° | 0.8 | 0.28 | 0.12 | 0.24 | 0.47 | 2.98 |
| | 20° | 1.18 | 0.3 | 0.14 | 0.48 | 0.62 | 1.41 |
| | 40° | 1.7 | 0.46 | 0.32 | 0.72 | 1.04 | 1.9 |
| | 55° | 2.1 | 0.65 | 0.55 | 0.98 | 1.29 | 2.4 |
| | 86° | 3.1 | 1.24 | 1.20 | 1.98 | 2.38 | 3.8 |

Hieraus ist zu schließen, daß in der Fl., die zunächst nur PbCl₂ und HCl im freien Zustand aufweist, sich, nachdem die Löslichkeitskurve durch den tiefsten Punkt gegangen ist, wie bei PbBr₂ und PbJ₂, noch nicht isolierte Bleichlorwasserstoffsäure bildet (Gelbfärbung der Fl.), deren Menge mit zunehmender Konz. der HCl sich schnell vermehrt. Dasselbe geschieht bei Erhöhung der Temp., die das HCl-Hydrat mehr und mehr in das

Anhydrid überführt. Andererseits steigt die Dissoziation der Bleichlorwasserstoffsäure, sodaß sich bei jeder Temp. ein Gleichgew. einstellt. DITTE (721).

Löslichkeit bei 25° nach NOYES (*Z. physik. Chem.* 9, (1892) 603):

| | | | | | | |
|---------------------|-------|------|------|-----|------|------|
| % HCl | 0 | 0.05 | 0.1 | 0.2 | 0.6 | 1 |
| % PbCl ₂ | 1.079 | 0.9 | 0.76 | 0.6 | 0.31 | 0.18 |

Löslichkeit in Millimol/l bei 25.20° in HCl, NH₄Cl und KCl bei folgenden Konz. des Lösungsmittels nach VON ENDE (152):

| | | | | | | | | | | |
|------------|--------------------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|
| Normalität | 0.000 | 0.001 | 0.0025 | 0.005 | 0.010 | 0.020 | 0.060 | 0.10 | 0.25 | |
| in { | HCl | 38.80 | 38.60 | 38.06 | 37.14 | 35.45 | 32.13 | 22.81 | 16.47 | 8.89 |
| | NH ₄ Cl | 38.80 | | | | | | | | 9.47 |
| | KCl | 38.80 | 38.32 | 37.85 | 36.99 | 35.24 | 32.16 | 22.62 | 16.90 | 13.34 |
| Normalität | 0.50 | 0.70 | 1.0 | 1.5 | 2.0 | 3.0 | 10.0 | | 12.05 | |
| in { | HCl | 5.46 | 4.83 | 4.45 | 4.62 | 5.12 | 7.54 | 141.35 | 164.3 | |
| | NH ₄ Cl | 7.11 | | 4.35 | | | | | | |
| | KCl | 7.40 | 7.38 | 4.90 | 4.83 | 5.56 | 9.78 | | | |

Ist W. an HCl 0.25 (0.50) molar, so nehmen 1000 g bei 25° 4.2849 (3.6833) g PbCl₂ auf und die D. ist 1.0058 (1.0098) gegen 11.0321 g und D. 1.0104 ohne Zusatz. ARMSTRONG u. EYRE. In den verdünntesten Lsgg. sind nur 10% des Pb und 46% des Cl als freie Ionen, die andern 90% Pb als H₂PbCl₄. PbO₂-Ionen können nur in verschwindender Menge zugegen sein. FERNAU. Pb⁺⁺-Ionenkonz. (die der gesättigten wss. PbCl₂-Lsg. = 0.0194 genommen) 4.2×10^{-3} , wenn die mit HCl versetzte Pb(NO₃)₂-Lsg. an HCl 0.05 äq.-n. ist; aus dem Potential von Pb gegen die Lsg. $\epsilon_0 = +0.4846$ Volt. CL. IMMERWAHR (*Dissert.*, Breslau 1900; *Z. Elektrochem.* 7, (1900/01) 480). Von 0.0009 bis 0.7386 n. HCl stimmen die nach dem Massenwirkungsgesetz ber. Werte gut mit den gef., von 1.020 n. werden sie immer kleiner (z. B. bei 1.026 n. 3.69 gegen gef. 4.41, bei 2.05 n. 3.11 gegen 5.18, bei 3.718 n. 2.91 gegen 8.16, bei 5 n. 2.74 gegen 19.38, bei 7.5 n. 2.81 gegen 65.86), sodaß sich immer mehr Komplexmol. H₂PbCl₄ mit Ionen PbCl₄⁻ bilden. VON ENDE (147). Die Dissoziationskonstante für den zweitstufigen Zerfall des PbCl₂ [S. 332] ist nicht, wie VON ENDE meint, 3.96×10^{-1} , sondern hat die Größenordnung 3×10^{-2} ; für den erststufigen ist $\{[Cl] \cdot [PbCl]\} : [PbCl_2]$ bei 18° für 0.1 n. HCl 0.16, 0.2 n. und 0.3 n. 0.27, 0.4 n. 0.28. K. BECK (*Z. Elektrochem.* 17, (1911) 845). [S. a. K. BRCK u. PH. STEGMÜLLER (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 34, (1910) 446).] Die Zerspannung der HCl (an Kohlenelektroden) steigt durch Sättigung mit PbCl₂ um 0.05 Volt. R. KREMANN u. H. BREYMESSER (*Monatsh.* 38, (1917) 113). Die Lsg. in konz. HCl wird durch W. gefällt, GMELIN; nicht durch H₂S, bei Zusatz von W. sogleich. WACKENRODER. — L. in NH₄Cl umso leichter, je konzentrierter dessen Lsg. ist. W. W. RANDALL (*Am. Chem. J.* 15, (1893) 495). Weiteres s. oben und bei den Ammoniumbleichloriden. — KCl-Lsg. fällt k. gesättigte wss. PbCl₂-Lsg. nicht. BERTHELOT. In KCl-Lsg. liegt die geringste Löslichkeit bei 1.5 n. gegen 1 n. bei HCl. Der Vergleich der gef. und ber. Werte läßt nicht so sichere Schlüsse wie bei HCl zu. Von 1.5 n. ab sind sicher komplexe Mol. K₂PbCl₄ mit Ionen PbCl₄⁻ vorhanden. Diese bilden sich erst (wie auch bei HCl), wenn die Dissoziation des KCl bedeutend zurückgegangen ist, also bei höheren Konz. Bei diesen (z. B. 3 n.) liefert KCl mehr komplexe Mol. als HCl. VON ENDE (150, 153). Zusammensetzung der bei 25° mit PbCl₂ gesättigten KCl-Lsgg. in Milliäq./l nach HARKINS (1839):

| Lösende
KCl-Lsg. | PbCl ₂
gcl. | nicht ionisier-
tes PbCl ₂ | Pb'' | Cl' | Σi | KCl | K' |
|---------------------|---------------------------|--|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0 | 77.76 | 34.11 | 43.65 | 43.65 | 43.65 | 0.0 | 0.0 |
| 50.0 | 48.20 | 24.76 | 23.44 | 66.87 | 66.87 | 6.57 | 43.43 |
| 100.0 | 34.10 | 19.88 | 14.22 | 99.18 | 99.18 | 15.04 | 84.96 |

Bei der Gesamt-Ionen-Konz. Σi in Milliäq. beträgt das Löslichkeitsprod. [vgl. das mit Pb(NO₃)₂, S. 334] in Millimolen nach HARKINS (1841):

| | | | |
|-------------------|--------|--------|--------|
| Σi | 43.65 | 66.87 | 99.18 |
| Löslichkeitsprod. | 41 620 | 50 000 | 69 880 |

KCl hebt die Hydrolyse des PbCl₂ auf, sodaß die saure Rk. verschwindet, H. LEX (*Ber.* 30, (1897) 2194). Das trifft (gegen Lackmuspapier) bei einer gesättigten Lsg. von PbCl₂ in 3 n. KCl zu, während eine in 0.1 n. KCl noch sehr merklich sauer reagiert. VON ENDE (156). — NaCl setzt die Löslichkeit des PbCl₂ in W. herab [auch N. DEMASSIEUX (*Compt. rend.* 158, (1914) 702)], sodaß es in der k. gesättigten wss. Lsg. des PbCl₂ sofort einen kristallinischen Nd. gibt, der sich beim Erhitzen löst. Ein Doppelsalz bildet sich nicht. DITTE (211). Eigentümliche Erscheinungen beim Lösen von PbCl₂ in NaCl-haltigem W.: E. FIELD (*J. Chem. Soc.* [2] 11, (1873) 575).

Von den Chloriden einwertiger Metalle bilden die des Li, Na, Cu und Ag mit PbCl₂ bei Kristallisation aus dem Schmelzfluß eutektische Gemenge, die des K, Rb und Tl Verbb. K. TREIS (*Kristall. u. therm. Unterss. von Systemen aus PbCl₂ u. Chloriden einwert. Met., Dissert., Berlin 1913; N. Jahrb. Miner., Beil.* 37, (1914) 814). Ueber dem Gebläse geschm. NaCl löst trocknes gefälltes PbCl₂ leicht und schnell unter Rauchen zu einer beweglichen Fl. Läßt man diese allmählich abkühlen, gießt nach unvollständigem Erstarren den Rest der Schmelze aus und wäscht aus dem Kuchen das NaCl mit k. gesättigten wss. PbCl₂ fort, so erscheint das PbCl₂ in rhombischen, teilweise hemimorph ausgebildeten Tafeln. Die BaCl₂-Schmelze liefert prismatische Formen des rhombischen Systems. O. SCHOTT (*Beiträge z. Kenntnis der unorg. Schmelzverbb., Braunschweig 1880, 7; Z. Kryst.* 5, (1881) 611).

Selbst verd. CaCl₂-Lsg. fällt die wss. PbCl₂ derart, daß 1 T. PbCl₂ in 534 T. W. gel. bleibt. BISCHOF. — Beim Einleiten von Cl in gesättigte NaCl- oder starke CaCl₂-Lsg., die PbCl₂ aufgeschwemmt enthält, entsteht [s. a. unter Pb und Na bzw. Ca] eine gelbe Lsg., die in verschlossenen Gefäßen, selbst im Sonnenlicht, unverändert aufbewahrt werden kann, an offener Luft Cl entwickelt und PbCl₂ ausscheidet, bei tropfenweisem Zusatz zu vielen W. einen Nd. von PbCl₂ und PbO₂ sowie mit Alkalihydroxyden einen von PbO₂ gibt. SOBRERO u. SELMI (*Ann. Chim. Phys.* [3] 29, 161; *J. B.* 1850, 322); NICKLÈS (*Ann. Chim. Phys.* [4] 10, (1867) 323; *J. B.* 1866, 232). L. in FeCl₂- und FeCl₃-Lsg. [Bekanntes Tatsache.] Löslicher in HgCl₂-Lsg. als in W., anscheinend ohne B. von Doppelsalzen. Bei 20°:

| HgCl ₂ -Menge
in 100 ccm | Gel. PbCl ₂ -Menge in g | | |
|--|------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|
| | gesamt | nach Abzug der vom
W. allein gel. | auf 100 g PbCl ₂ |
| g | | | |
| 4 | 1.8972 | 0.9350 | 23.37 |
| 2 | 1.4877 | 0.5208 | 26.04 |
| 1 | 1.2272 | 0.2600 | 26.00 |
| 0.5 | 1.0808 | 0.1134 | 22.68 |
| 0.25 | 1.0192 | 0.0500 | 20.00 |
| 0.125 | 0.9926 | 0.0226 | 18.08 |

J. FORMÁNEK (*Listy chem.* 11, 87; *J. B.* 1887, 578). — Die Löslichkeit des AgCl in HCl scheint durch PbCl₂ etwas vermindert zu werden. Doch braucht man weniger HCl zum Lösen beider Chloride als jedes einzelnen. F. RUYSSSEN u. E. VARENNE (*Compt. rend.* 92, (1881) 525).

Die HBr-Lsg. liefert beim Abdampfen sehr leicht PbBr₂. KBr führt unter geeigneten Bedingungen in 3PbCl₂,PbBr₂ [S. 379] über. V. THOMAS (*Compt. rend.* 128, (1899) 1234, 1235). Ll. in wss. NH₄Br zu (NH₄)Pb₂ClBr₄ oder (NH₄)₂PbCl₂Br₂, in wss. NH₄J zu (NH₄)₄Pb₃J₁₀. [S. a. diese Verbb.] H. FONZES-DIACON (*Bull. soc. chim.* [3] 17, (1897) 350, 354). In sd. Lsg. führen KJ und NH₄J im Ueberschuß in K₄Pb₃J₁₀ und (NH₄)₄Pb₃J₁₀ über; sonst entstehen 3PbCl₂,PbJ₂ und 5PbCl₂,PbJ₂. E. FIELD (*Chem. N.* 67, (1893) 157; *J. Chem. Soc.* 63, (1893) 545). — KJ fällt zunächst einen gelben Nd., der sich fast sofort löst, worauf sich grünliche Kristalle von PbClJ [s. dieses] absetzen, bis 40°. Bei 10° scheidet sich reines PbCl₂ ab, dazwischen Gemenge. V. THOMAS (*Compt. rend.* 126, (1898) 1381). KJ wirkt bei vollkommener Trockenheit beim Mischen nicht. Im geschlossenen Gefäß tritt, auch in der Dunkelheit, in 7—10 Tagen (bei 100° in 3) Gelbfärbung auf, die allmählich dunkler wird. Spuren W. scheinen notwendig zu sein oder beschleunigen stark. E. PH. PERMAN (*Proc. Roy. Soc. [A]* 79, (1907) 310; *Chem. N.* 88, (1903) 197). — Wss. HClO [s. a. S. 335] oxydiert zu PbO₂ unter Entw. von Chlor. BALARD. — Die Ueberführung von SO₃HCl in SO₂Cl₂ wird durch 1% PbCl₂ katalytisch wenig beschleunigt. O. RUFF (*Ber.* 34, (1901) 3509).

7. *Phosphor- und Siliciumverbindungen.* — PH₃ gibt bei mäßigem Erwärmen HCl, P und Blei. H. ROSE (*Pogg.* 24, (1829) 334). — Greift beim Sdp. Glas an. TH. CARNELLEY u. W. CARLETON-WILLIAMS (*J. Chem. Soc.* 33, (1878) 283).

8. *Metalle und Metalloxyde.* — Ca reduziert PbCl₂ beim Entzünden des Gemischs mit CaO₂+BaO₂ sehr heftig (Hinausschleudern eines Teils der M. aus dem Tiegel) unter B. von kristallinischem und sprödem Pb-Ca. F. M. PERKIN u. L. PRATT (*Trans. Faraday Soc.* 3, (1908) 185). Wie Ca reduziert CaSi₂ (techn., 70% ig.) zu Blei. E. BERGER (*Compt. rend.* 171, (1920) 29). Mg liefert Blei. K. SEUBERT u. A. SCHMIDT (*Ann.* 267, 218; *J. B.* 1892, 505). Al reduziert unter B. von AlCl₃, wenn das Gemenge an einer Stelle durch eine Zündkirsche aus 60 T. KNO₃ und 40 T. technischem CaSi₂ erhitzt wird. Auch Mn reduziert bei demselben Verf. BERGER. Wrkg. des Zn in Ggw. von W. oder Säure s. S. 331. PbCl₂ beschleunigt das Lösen der Zn in HCl und H₂SO₄. J. BALL (*Chem. N.* 74, 303; *J. B.* 1896, 32). Eine mit verd. HCl hergestellte PbCl₂-Paste löst Zn, nicht aber die Verb. CuZn₂. H. LE CHATELIER (*Compt. rend.* 120, (1895) 836). Lösevermögen des geschm. für Pb siehe S. 90. Gleichgewicht Pb,PbCl₂,Zn,Cl₂ bei der Elektrolyse der geschm. Chloride: W. REINDERS (*Z. anorg. Chem.* 25, 126; *C.-B.* 1900, II, 710). Ag bildet mit geschm. AgCl. C. TUBANDT u. S. EGGERT (*Z. anorg. Chem.* 110, (1920) 230). — Kupfer(2)-hydroxyde schlagen Pb(OH)Cl [s. dieses] nieder. A. MAILHE (*Ann. Chim. Phys.* [7] 27, (1902) 379). HgO fällt PbO, H. ROSE (*Pogg.* 107, (1859) 278); feuchtes macht in k. konz. PbCl₂-Lsg. allmählich dem weißen amorphen 2PbO, HgCl₂,2H₂O Platz. MAILHE (372).

9. *Kohlenstoffverbindungen.* — CO zers. in der Glühhitze völlig in COCl₂ und Blei. GÖBEL (*J. prakt. Chem.* 6, (1835) 388); A. G. BLOXAM (*Chem. N.* 52, (1885) 183). Leuchtgas reduziert unter Abscheidung von Kohle, G. GORE (*Chem. N.* 50, (1884) 124); Wassergas bei Rotglut. J. GATHY (*D. R.-P.*

183530, 4. 10. 1905). — Beeinflussung der Löslichkeit in W. durch organische Stoffe nach ARMSTRONG u. EYRE:

| Stoff | A. | | Glykol | | Acetaldehyd | | Paraldehyd |
|--|---------|---------|---------|---------|-------------|---------|------------|
| Molare Konz. | 0.25 | 0.25 | 1 | 1 | 0.25 | 0.75 | 0.25 |
| g PbCl ₂ in 1000 W. bei 25° | 11.0276 | 10.6609 | 11.0352 | 11.7035 | 10.7638 | 10.2451 | 10.3910 |
| D. | 1.0098 | 1.0069 | 1.0116 | 1.0170 | 1.0097 | 1.0095 | 1.0114 |

| Stoff | Propylalkohol | | Methylacetanilid |
|--|---------------|---------|------------------|
| Molare Konz. | 0.25 | 1 | 0.20 |
| g PbCl ₂ in 1000 W. bei 25° | 11.0321 | 10.3266 | 10.6567 |
| D. | 1.0104 | 1.0066 | 1.0111 |

| Stoff | Glycerin | | Paraldehyd |
|--|----------|---------|------------------------------|
| Molare Konz. | 0.25 | 1 | ¹ / ₁₃ |
| g PbCl ₂ in 1000 W. bei 25° | 11.0210 | 11.3658 | 10.7185 |
| D. | 1.0098 | 1.0152 | 1.0101 |

— Unl. in Alkohol, H. ARNOLD (*Z. anal. Chem.* 51, (1912) 550); swl. in 76 %ig., in der Wärme nicht reichlicher; unl. in 94 %ig., BISCHOF; l. zu 0.025 % in A., D. 0.81, bei Zimmertemp. FRITSCH (*J. prakt. Chem.* 97, (1866) 278). Glycerin löst 1.995 %, mit gleichen Teilen W. gemischtes 1.32, mit 3 T. W. 1.036, mit 87.5 % W. 0.01. C. H. PIESSE (*J. Chem. Soc.* [2] 12, (1874) 505; *Chem. N.* 29, (1874) 161). Unl. in Benzol. A. P. N. FRANCHIMONT (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* 1, (1883) 55). L. in Anilin. [Näheres bei PbCl₂, 3C₆H₅.NH₂.] HJ. MANDAL (*Ber.* 54, (1921) 704). Zwl. in sd. Pyridin (etwa 1.5 %); zll. in Pyridinchlorhydrat. A. CLASSEN u. B. ZAHORSKI (*Z. anorg. Chem.* 4, (1893) 109). — Wl. in Ammoniumformiat. Die Lsg. gibt bei der Elektrolyse keine zusammenhängenden Pb-Ndd. F. FISCHER u. K. THIELE (*Z. anorg. Chem.* 67, (1910) 303). Essigsäure löst Spuren, A. BENRATH (*J. prakt. Chem.* [2] 72, (1905) 228); bewirkt bei wachsenden Mengen zunächst eine schwache Zunahme der Löslichkeit in W., dann ausgesprochene Abnahme. A. E. HILL (*J. Am. Chem. Soc.* 39, (1917) 218). Von den Acetaten liefern das des NH₄ Kristalle von 2PbCl₂.3NH₃, die des K und Na (wss. oder alkoh.) leicht KCl und NaCl. Auch wss. Pb(C₂H₃O₂)₂ löst besser als W., und zwar zu Pb(C₂H₃O₂)₂.PbCl.C₂H₃O₂, eisessigsäure Lsg. zu PbCl.C₂H₃O₂.C₂H₄O₂. [Näheres unter Pb und C.] J. WHITE (*Am. Chem. J.* 35, (1906) 218). Ziemlich reichlich l. in wss. NaC₂H₃O₂. Daher bleibt beim Vermischen von Pb(C₂H₃O₂)₂ mit der äq. Menge NaCl viel PbCl₂ gel. Wenig NaCl gibt in Pb(C₂H₃O₂)₂ einen beim Schütteln verschwindenden, wenig Pb(C₂H₃O₂)₂ in NaCl einen bleibenden Nd. Wird aber die NaCl-Lsg. mit NaC₂H₃O₂ versetzt, so entsteht kein Nd. ANTHON (*Repert.* 76, (1836) 229). L. in wss. Pb(C₂H₃O₂)₂, zu Pb(C₂H₃O₂)₂.PbCl.C₂H₃O₂.3H₂O. CARIUS (*Ann.* 125, (1863) 87). Wl. in Aethylacetat. J. WHITE (*Am. Chem. J.* 34, (1904) 4). L. in amkal.-alkal. Na₂H₄C₄O₆-Lsg. (z. B. 50 g Salz, 50 ccm NH₃ (D. 0.96), 50 ccm 10 %ig. NaOH, 1000 ccm W.). KOREF u. BRAUNE (821); BRAUNE u. KOREF (182). Oxalsäure liefert in Lsg. nur wenig PbC₂O₄. F. MOHR (*Z. anal. Chem.* 12, (1873) 147). — Alkylamine fallen die Lsg. [S. unter Pb und C.] Gleichgewichtskonstante für Methylamin 0.0066. W. HERZ (*Z. anorg. Chem.* 68, (1910) 421). Zll. in Aethylendiaminmonohydrat. Beim Verd. mit W. fällt nichts aus; beim Erwärmen der verd. Lsg. entstehen perlmutterglänzende Blättchen einer Verb. A. WERNER (*Z. anorg. Chem.* 15, (1897) 6). Formamid lagert sich als Kristallformamid an. H. RÖHLER (*Z. Elektrochem.* 16, (1910) 409). — Dinaphtopyryl bildet violettrote Kristalle von PbCl₂.ClC₂₁H₁₈O, R. FOSSE u. L. LESAGE (*Compt. rend.* 141, (1905) 625). CH₃MgCl führt glatt in Pb(CH₃)₄ (Tetramethylblei) über. Schwierigkeiten treten bei C₂H₅MgBr und C₂H₇MgCl auf. Alkylmagnesiumchloride mit C > 3 geben die Rk. nicht. G. GRÜTTNER u. E. KRAUSE (*Ber.* 49, 1915; *C.-B.* 1916, II, 311). Ähnlich entstehen Trialkylbleiaryle. G. u. G. GRÜTTNER (*Ber.* 51, 1293; *C.-B.* 1918, II, 892). Ll. in sd. Picolin-

und Lutidinchlorhydrat. WM. GOEBBELS (*Ber.* 28, (1895) 793). [s. a. unter Pb u. C.] Aethyljodid ersetzt beim Erhitzen mit A. im zugeschm. Rohr das meiste Cl durch J. R. BRIX (*Ann.* 225, (1884) 161), auch bei Abwesenheit von Alkohol. B. KÖHNLEIN (*Ann.* 225, (1884) 174).

ε) *Zusammensetzung:*

| | SCACCHI. | RAMMELBERG. | J. DAVY. | DÖBEREINER. | BERZELIUS. | CROSS u. SUGIURA. |
|-------------------|----------|-------------|----------|-------------|------------|-------------------|
| Pb | 74.46 | 73.98 | 75.14 | 74.22 | 75.76 | 74.49 |
| 2Cl | 25.54 | 25.33 | 26.09 | 25.78 | 24.24 | 25.51 |
| PbCl ₂ | 100.00 | 99.31 | 101.23 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |
| | | | | | | 100.58 |

Nach (4) bei Rotglut. C. F. CROSS u. S. SUGIURA (*J. Chem. Soc.* 33, (1878) 408). — Cotunnit. SCACCHI (*Atti dei Linc.*, Okt. 1872), bei RAMMELBERG; D. 5, 83. C. F. RAMMELBERG (*Handb. Mineralchem.*, 2. Aufl., Leipzig 1875, II, 198). — Ueber die Analysen von MARIGNAC, DUMAS sowie BAXTER u. WILSON s. At.-Gew. [S. 58]. — Bei 205° nicht vollständig zu entwässern. DUMAS. Das gewöhnliche enthält merkliche Mengen Oxychlorid, die beim Schm. in trockenem HCl verschwinden. BAXTER u. GROVER (1052). — Käufliches kann etwas Na₂C₂H₃O₂ enthalten. Es zers. dann H₂O₂ heftig. V. ZOTLER (*Bull. soc. chim.* [4] 21, (1917) 242, Fußnote).

b) *Kolloides Bleichlorid.* — Aus den Lsgg. organischer Bleisalze durch Chloride bei bestimmten Konz. Gießt man z. B. gleiche Vol. der Lsgg. von 1 Mol. (379 g) Pb(C₂H₃O₂)₂·3H₂O und 2 Mol. (117 g) NaCl in je 1 l ohne Rühren bei gewöhnlicher Temp. zusammen, so entsteht bald ein schleimiger fadenziehender Nd., der allerdings von eingebettetem krist. PbCl₂ nicht befreit werden kann. Er geht trübe durchs Filter; verwandelt sich erst in einigen Tagen, umso später je niedriger die Temp. ist, allmählich, sehr bald beim Waschen mit W. in kristalloides PbCl₂, dessen Eigenschaften er sonst teilt. Je verd. die Lsgg. sind, umso mehr kristallinisches PbCl₂ entsteht. Für die B. des kolloiden ist es gleichgültig, welche Lsg. zur andern gegossen wird und welche im Ueberschuß ist. NaCl kann durch KCl, NH₄Cl, BaCl₂ oder CaCl₂, nicht durch HCl, das Pb(C₂H₃O₂)₂ durch Bleisäure, Bleipropionat, -laktat und -formiat ersetzt werden, wenn auch bei letzterem das Gelatinieren schwierig erfolgt. Pb(NO₃)₂, Pb(ClO₃)₂ und Pb(ClO₄)₂ liefern nur Kristallmehl. A. VAN DE VELDE (*Chem. Ztg.* 17, (1893) 1908).

C. *Bleitrichlorid.* PbCl₃(?). — In der gelben Lsg., die aus Pb₂O₄ durch konz. HCl entsteht, hat man vielleicht diese Verb. anzunehmen, weil die Mn-Rkk. nicht eintritt. Vielleicht findet aber auch Wechselsers. nach 2PbCl₄ + Mn₂Cl₁ ⇌ 2PbCl₂ + 2MnCl₄ statt. L. L. DE KONINCK (*Bull. Assoc. Belg.* 16, 94; C.-B. 1902, II, 14).

D. PbCl₄. *Blei(4)-chlorid, Bleitetrachlorid, Plumbichlorid.* — Wurde meist in HCl-Lsg. [s. unter E, b)] dargestellt. — S. a. SOBRERO u. SELMI sowie NICKLES bei PbCl₂ [S. 338] und PbCa. — Man trägt (NH₄)₂PbCl₆ in kleinen Anteilen in etwa die dreißigfache Menge mit Eis gekühlter konz. H₂SO₄ ein, wobei sich unter kräftiger Rk. HCl entwickelt, ein eigentümlicher, an HClO erinnernder Geruch auftritt und (wohl durch Cl, das bei der Zers. der Verb. entsteht) KJ-Stärkekleister gebläut wird, trennt die gelbe ölige Fl. von der milchigen Aufschwemmung von (NH₄)₂SO₄ in H₂SO₄ und schüttelt wiederholt mit H₂SO₄. H. FRIEDRICH (*Ber.* 26, (1893) 1434; *Monatsh.* 14, (1893) 512). Aehnlich aus Rb₂PbCl₆. H. ERDMANN u. P. KÖTNER (*Ann.* 294, (1897) 74). Man leitet bei etwa 4° Cl durch die Aufschwemmung von 1 T. PbCl₂ in 20 T. konz. HCl, bis fast sämtliches PbCl₂ in Lsg. gegangen ist (etwa 20 Stdn.), fügt die Lsg. von 2 T. NH₄Cl in 10 T. W. zu, filtriert das (NH₄)₂PbCl₆ ab, wäscht mit abs. A. und Ae., zers. in einem Scheidetrichter mit rauchender H₂SO₄, D. 1.879, und wäscht die gelben öligen Tropfen mehrere Male mit rauchender H₂SO₄ durch Dekantieren. J. M. MATTHEWS (*J. Am. Chem. Soc.* 20, (1898) 817). — Gelbe, klare, schwere, doch bewegliche, stark lichtbrechende Fl., nicht unähnlich SbCl₅, die an feuchter Luft (wie SnCl₄, aber schwächer) raucht, wobei ein an HClO erinnernder Geruch auftritt und im Munde ein süßlicher

Geschmack erzeugt wird. — D^o. 3.183 (Mittel aus 2 Bestt.) — Gefriert in einer Kältemischung zu einer gelblichen, durchscheinenden kristallinischen M. vom ungefähren Schmp. — 15°. — Unter konz. H₂SO₄ meist längere Zeit aufzubewahren, FRIEDRICH, in etwa 12 Std. zers., MATTHEWS (818); manchmal, wie immer an der Luft, unter Trübung schnell in PbCl₂ und Cl₂ zers. (gef. 20.616% Gew.-Verlust, ber. für 2 At. Cl 20.305). Läßt sich unter H₂SO₄ ohne wesentliche Zers. erwärmen. Wird dabei in einer Retorte trocknes Cl durchgeleitet, so gehen unter wallender Bewegung der Fl. in eine gekühlte Vorlage einige Tropfen der unzers. Verb. über. Erreicht die Temp. 105°, so findet, wie beim Erhitzen ohne H₂SO₄, explosionsartiger Zerfall statt. PbCl₂ entweicht zum Teil in schweren weißen Dämpfen; PbSO₄ scheidet sich teilweise als Rauch im Retortenhals ab. — W. in kleiner Menge scheint (wie bei SnCl₄) in der Kälte Hydrate zu bilden (durch einen Tropfen k. W. entsteht bei Eiskühlung ein kristallinischer gelber Körper, der sich beim Aufhören der Eiskühlung unter knackendem Geräusch zers., und der sich in mehr k. W. klar löst); viel W. zers. zu PbO₂ und HCl. So wirkt auch wss. NaOH sofort. — Viele Säuren lösen zu gelben Fl., die sich in der Wärme unter Cl-Entw. zers. Konz. H₂SO₄ wirkt nicht ein. L. in konz. HCl in jedem Verhältnis. Aus der Lsg. fällt NH₄Cl das Doppelsalz. Kleine Mengen k. HCl erzeugen einen kristallinischen Körper, vielleicht H₂PbCl₆. KJ bildet zunächst vielleicht PbJ₄, das dann in PbJ₂ und J₂ zerfällt. — K und Na schwimmen auf PbCl₄ und bedecken sich ohne sichtbare Rk. mit einer braunen Schicht (wohl PbO₂). Beim Erwärmen mit K erfolgt Explosion. Hg scheint in der Kälte nicht zu wirken. FRIEDRICH. — Te und TeO₂ werden in unreines TeCl₄ übergeführt. V. LENHER mit W. C. HILL (*J. Am. Chem. Soc.* 30. (1908) 737). — Ueber eine annähernde Best. von Cs bei Ggw. aller Alkalimetalle mittels PbCl₄ s. H. L. WELLS (*Z. anorg. Chem.* 4. (1893) 341). — L. in Chloroform. Die Lsg. zers. sich in einigen Stunden. MATTHEWS (818). und verhält sich folgendermaßen: NH₃ und fette Amine liefern Doppelverb., wobei das wirksame Cl fester gebunden wird, wohl durch innere Verkettung in der Verb. Aromatische Amine reagieren so nur mit verd. PbCl₄-Lsg., während konz. sie (Toluidin auch die verd. Lsg.) zers. zu blauen, purpurfarbenen und grünen Lsgg. sowie Harzen. MATTHEWS (820, 838, 839). NO₂, S₂Cl₂, die Dämpfe von Königswasser, PCl₃, PCl₅, Dicyan, Chloreyan, Formo-, Aceto- und Benzonitril wirken nicht. (Unterschied von TiCl₄ und SnCl₄; entsprechend den Rkk. des ZrCl₄ und ThCl₄.) MATTHEWS (819). Amide der Essigsäure und Benzoessäure liefern keine Verb. MATTHEWS (837). Nach F. SELMI Reagens auf Alkaloide. H. SCHIFF (*Ber.* 8. (1875) 1198.)

| | FRIEDRICH. | | |
|-------------------|------------|-------|-------|
| Pb | 59.33 | 58.79 | 59.13 |
| Cl | 40.67 | 40.63 | 40.22 |
| PbCl ₄ | 100.00 | | |
| wirks. Cl | 20.33 | 20.25 | |

Gef. aus H₂PbCl₄ und K₂PbCl₆ 40.60, 40.1, 40.74% Cl (ber. 40.69). NIKOLJUKIN.

E. Bleichlorid-Chlorwasserstoffe, Bleichlorwasserstoffsäuren. a) H₂PbCl₄. Blei-2)-Chlorwasserstoffsäure. α) Die Säure. — Ist jedenfalls in Lsgg. von PbCl₂ in HCl [s. S. 336, 337] von einer bestimmten Konz. an vorhanden. — Allgemein sind Säuren xPbCl₂, yHCl, zH₂O anzunehmen, die selbst bei sehr tiefer Temp. nicht krist. A. DITTE (*Compt. rend.* 92, (1881) 720); BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] 23, (1881) 88).

β) Salze dieser Säure und andere Doppelalkali-Chloride, -Bromide und -Jodide. — K- und Cs-Salze aus den h. neutralen oder schwach sauren Lsgg. der Bestandteile bei großem Ueberschuß von Alkalihalogenid beim Erkalten. Pressen zwischen Papier und, wenn der Glanz bleibt, mehrstündiges Liegen an der Luft. Große Mengen freier HCl, HBr, HJ haben keinen

merklichen Einfluß. Wird bei starker Kristallabscheidung die Gleichmäßigkeit der M. zweifelhaft, so entfernt man den größeren Teil der Ausbeute und krist. den Rest aus der Mutterlauge um. H. L. WELLS [VERSS. mit G. F. CAMPBELL, P. T. WALDEN u. A. P. WHEELER] (*Am. J. sci (Sill.)* [3] 45, (1893) 121; *Z. anorg. Chem.* 3, (1893) 198 [II]). — Die Cs-Salze zeigen allein den Typus 4Cs:1Pb, dagegen nicht 2:1, und sind sämtlich wasserfrei. Die wasserhaltigen Rb-Salze enthalten weniger H₂O oder verlieren es leichter als die K-Verbb. Bei den Verbb. vom Typus 1:1 nimmt der H₂O-Gehalt vom Chlorid zum Jodid zu, wie auch REMSEN (*Am. Chem. J.* 14, (1892) 88) feststellte. Die Jodide zeigen nur diesen Typus. Die Salze vom Typus 1:2, die sich unter sehr verschiedenen Bedingungen leicht darst. lassen, sind sämtlich wasserfrei. Die Doppelchloride des Rb, K und NH₄ dieses Typus krist. in Prismen, das Doppelchlorid des Cs und sämtliche Doppelbromide in Platten. H. L. WELLS (*Z. anorg. Chem.* 4, (1893) 130). — Farblos, bis auf CsPbCl₃ (blaßgelb) und eine Abart von CsPbBr₃ (hellorange). W. zers. [sofort vollständig, I. BELLUCCI* u. N. PARRAVANO (*Z. anorg. Chem.* 50, (1906) 113)]. Die Mutterlauge lösen die Cs-Verbb. weit weniger als die K-Verbb. WELLS (II).

b) HPbCl₅ oder H₂PbCl₆. *Blei(4)-Chlorwasserstoffsäure, Plumbi(chlorid)-chlorwasserstoffsäure, Chlorbleisäure, Wasserstoffplumbichlorid.* α) *Die Säure.* — Die Zus. wurde bisher zu H₂PbCl₆ angenommen [s. a. unter β)]. Sie ist (bei Einw. von Cl auf PbCl₂ in nicht zu konz. HCl) HPbCl₅, denn bei einem bestimmten Cl-Druck ist die im Gleichgewicht mit festem PbCl₂ stehende Menge der komplexen Säure proportional der ersten Potenz der Cl-Konz. Die Verd. hat wenig Einfluß; die Konz. der H-Ionen wirkt wohl nur auf die Ionisation der Verb. E. W. WESCOTT (*J. Am. Chem. Soc.* 42, (1920) 1349). — Ueber die Darst. s. a. unter dem NH₄-Salz. — 1. Durch allmähliches Zugeben von PbO₂ zu stark abgekühlter HCl entsteht eine gelbe Fl., die mit W. PbO₂ mit Metallen Metallchloride bildet, entfärbend wirkt und mit Oxalsäure Kohlendioxyd entwickelt. E. MILLON (*J. Pharm. Chim.* [3] 18, (1850) 299). Gefälltes PbO₂ löst sich in k. HCl ohne Cl-Entw. O. SEIDEL (*J. prakt. Chem.* [2] 20, (1879) 205). Die gelbe stark nach Cl riechende Lsg. von PbO₂ (oder Pb₃O₄) in mäßig starker HCl enthält 1 At. Pb auf 4 At. Cl. Pb₃O₄ zerfällt zunächst in PbO₂ und PbCl₂. W. W. FISHER (*J. Chem. Soc.* 35, 282; *J. B.* 1879, 279). Die Behauptung von FISHER, die Ggw. von Pb^{IV} sei dadurch erwiesen, daß aus der Lsg. von PbO₂ in HCl Natriumacetat das Pb quantitativ als PbO₂ fällt, entbehrt offenbar der Begründung. H. L. WELLS (*Z. anorg. Chem.* 4, (1893) 336). Man schüttelt PbO₂ mit rauchender HCl im geschlossenen Rohr einige Zeit, läßt 12 Std. stehen, gießt in einen durch Schnee gekühlten Zylinder und trennt nach einiger Zeit vom Ungelösten. J. NIKOLJUKIN (*J. russ. phys. Ges.* 17, (1885) 207; *Ber.* 18, (1885) *Ref.*, 370). Man setzt schwach verd. HCl zu überschüssigem PbO₂ bei 0° und filtriert durch Asbest. H. L. WELLS (*Z. anorg. Chem.* 4, (1893) 338). Man löst pastenförmiges PbO₂ in kleinen Anteilen unter Schütteln in überschüssiger (7 bis 8facher Menge) konz. HCl bei 0° und gießt von einer Spur PbCl₂ ab. A. SEYEWETZ u. P. TRAWITZ (*Bull. soc. chim.* [3] 29, 457; *C.-B.* 1903, II, 15). Man löst frisch gefälltes PbO₂, aq. in konz. HCl. J. STRACHAN (*Chem. N.* 98, (1908) 102). K. verd. HCl löst PbO₂ zu einer rosenfarbigen Fl., aus der Alkalihydroxyde PbO₂, aq. fällen, und die in der Leere über konz. KOH-Lsg. Kristalle von PbCl₂ und andere, wahrscheinlich von PbCl₄, liefert. RIVOT, BEUDANT u. DAGUIN (*Ann. Min.* [5] 4, (1853) 239). Kristalle von PbCl₄ entstehen nicht. NICKLES. — 2. Man leitet [s. a. S. 335 und 338] Cl in verd. HCl, die [frisch gefälltes, STRACHAN] PbCl₂ aufgeschwemmt enthält. Dabei scheidet sich stets PbO₂ ab. FISHER; A. DITTE (*Compt. rend.* 91, (1880) 765; *Ann. Chim. Phys.* [5] 24, (1881) 241). 25 g PbCl₂ werden mit 250 g konz. HCl übergossen. A. FRÄNKEL (*Mitt. Techn. Gew.-Mus.* 13, (1903) 124). Gleich-

gewichtskonstante (Konz. in Mol. auf 1000 g W.) $K = [\text{PbCl}_2]/\text{Cl}^- = 0.055 + 0.070_{\text{H}}$. Bei molarer Konz. ist PbCl_2 (fest) + Cl_2 (gasf.) + $\text{Cl}^- = \text{PbCl}_2$ — 6590 Joules. [S. a. unter PbO_2 .] WESCOTT. Man gibt in eine Bierflasche mit „Patentverschluß“ 200 ccm rauchende HCl und 25 g PbCl_2 , stellt in Eis und NaCl, fügt fl. Cl zu, verschließt und läßt stehen (30 bis 40 Stdn.), bis sämtliches festes PbCl_2 verschwunden und eine gleichförmige gelbe, stark nach Cl riechende Fl. entstanden ist. Vor dem Öffnen muß durch festes CO_2 und Ae. auf -30° abgekühlt werden, um ein Herausschleudern des Inhalts zu vermeiden. Aus der Lsg. konnte reines PbCl_4 nicht erhalten werden. A. CLASSEN u. B. ZAHORSKI (*Z. anorg. Chem.* 4, (1893) 102). — 3. Elektrolysiert man neutrale PbCl_2 -Lsg. bei 0° , so entsteht PbCl_4 , das bald hydrolysiert wird. F. FORSTED (*Z. Elektrochem.* 3, 1896, 97) 527). Elektrolyse von HCl, D. 1.18, unter 10° an zwei zickzackförmigen Bleistreifen als Anode, während Kathode eine Bleiplatte in HCl, D. 1.1 ist, und am Boden der Zelle eine Kohlenplatte als weitere Anode liegt, mit 0.6 bis 0.8 Amp./qdm an den Bleianoden, 4 Amp. an der Kohlenanode. 20 bis 25 Amp.-Stdn. auf 1 l Anodenfl. Stromausbeute 70 bis 80%. Die Bleianode liefert PbCl_2 , das durch das an der Kohlenanode entwickelte Cl in PbCl_4 verwandelt wird. Zur Darst. größerer Mengen geeignet. K. ELBS (*Z. Elektrochem.* 8, (1902) 512); K. ELBS u. R. NÜBLING (*Z. Elektrochem.* 9, (1903) 777). Beschreibung des Verf. auch bei E. MÜLLER (*Elektrochem. Praktikum, Dresden 1913*, 168) und M. WISSMÜLLER. Die B. des PbCl_4 ist rein chemisch. Depolarisation des PbCl_2 auf die Cl-Abscheidung findet nicht statt. Die Zers.-Spannung der mit PbCl_2 gesättigten HCl ist bei 0° 1.04, bei 21° 1.00 Volt an Kohlenelektroden. Außerdem ist ein vom PbCl_2 unabhängiger Knickpunkt bei 0.83 bzw. 0.87 Volt vorhanden, der einer intermediären Abscheidung von O oder einer Oxydation der Elektroden entspricht. R. KREMANN u. H. BREYMESSER (*Monatsh.* 38, (1917) 113). — 4. Man mischt 100 g Bleiacetat in 300 ccm k. W. mit 110 g frischem Chlorkalkpulver in einem starken Drucktopf aus verbleitem Gußeisen, gibt nach Erkalten 700 ccm konz. HCl zu, verschließt schnell und kühlt während der Rk. in fließendem W. Wird eine Glasflasche benutzt, so macht man das Gemenge von $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ und Chlorkalk in einem Mörser mit W. an und setzt es allmählich zur HCl unter jedesmaligem Schließen der Flasche und Schütteln. STRACHAN (103). — 5. Man kühlt $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4$, dessen feines Pulver mit konz. H_2SO_4 bedeckt ist, schnell in Eis und leitet trocknen HCl ein. Nach kurzer Zeit sammelt sich eine Fl.-Kugel von PbCl_4 am Boden des Rohrs. Der größere Teil geht in PbSO_4 über. Noch kleiner wird die Ausbeute, wenn man HCl über $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4$ leitet, das durch Eis gekühlt wird, und k. konz. HCl, die die Essigsäure löst, zufügt. [Ueber die Einw. von wss. HCl auf $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4$ s. bei diesem.] A. HUTCHINSON u. W. POLLARD (*J. Chem. Soc.* 69, (1896) 219). — 6. Aus $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ und HCl. Siehe S. 309.

Orangegelbe Fl. ELBS u. NÜBLING. Rötlich-gelbe klare Lsg. DITTE. Im verschlossenen Gefäß unbegrenzt haltbar; gibt im offenen langsam und stetig Cl ab unter Ausscheidung von PbCl_2 . ELBS u. NÜBLING. Dauerhafter, schneller und wirksamer Depolarisator. Zellen mit C in H_2PbCl_4 (mit CaCl_2 verunreinigt) zeigen, wenn die negative Polelektrode aus Zn (Fe besteht, nach J. D. FULTON 1.41 (0.83) Volt mit verd. HCl als Erregerfl., 1.22 (0.73) mit ZnCl_2 , 1.51 (0.95) mit NH_4Cl . Sonnenlicht und viele organische Stoffe zers. unter Abscheidung von krist. PbCl_2 . STRACHAN. H_2SO_4 erzeugt bei langem Stehen im zugeschm. Rohr keinen Nd. SEIDEL. — Wenig W. zers. schnell, viel ($\frac{1}{2}$ l auf 1 g der Lsg. der Verb.) liefert eine rotbraune Fl. NIKOLJUKIN. W., Alkalihydroxyde, -borate, -carbonate und -acetate, sowie die Hydroxyde des Mg, Zn, Pb, Hg scheiden PbO_2 ab. FISHER. Hydrolyse zu PbO_2 tritt auch in HCl mit weniger als 100 Millimolen HCl in 1000 g W. ein. WESCOTT (1346). Die Entw. von Cl unter Abscheidung von PbCl_2 erfolgt bei Ggw. von HCl in gewöhnlicher Temp. allmählich, beim Erwärmen

stürmisch. NIKOLJUKIN. — Die Lsgg. von NH₄Cl, Pyridin oder Chinolin in verd. HCl fällen die Doppelsalze als gelbe kristallinische Ndd. ELBS; ELBS u. NÜBLING.

β) Salze. Me₂PbCl₆ und [R.NH₃]₂PbCl₆. — Die festen leiten sich von der Säure H₂PbCl₆, nicht von H₂PbCl₅, ab, weil nach dem Massenwirkungsgesetz die erstere in beträchtlicher Menge in ziemlich stark konz. HCl entsteht. WESCOTT (1345). Wasserfrei. WISSMÜLLER (15). — Von NH₄Cl abgesehen, liefern verschiedene andere anorganische Chloride keine unl. Doppelsalze. Dagegen bestehen solche mit organischen Basen. CLASSEN u. ZAHORSKI (105). Es konnten die Salze des NH₄, K, Rb, Cs, nicht die des Na und Ca dargestellt werden. NICKLÈS (*Ann. Chim. Phys.* [4] 10, (1867) 323) folgert aus der Zus. 16CaCl₂.PbCl₄ einer mit PbCl₂ und Cl gesättigten konz. CaCl₂-Lsg. nicht das Bestehen eines solchen Doppelsalzes. WELLS (335). Die Alkalisalze scheiden sich sofort, nur das K-Salz etwas langsamer, beim Vermischen der mäßig konz. Lsgg. von überschüssigem H₂PbCl₆ und MeCl_m ab. Bei den andern muß, damit bei längerem Stehen sich nicht PbCl₂ bildet, MeCl_m in höchster Konz. benutzt und zuweilen noch Cl über oder in das konz. Rk.-Gemisch bei gewöhnlicher Temp. oder unter Abkühlen geleitet werden. Die Abscheidungen werden schnell mit Cl-haltiger gekühlter HCl gewaschen und schnell auf mehrfach gewechseltem Filtrierpapier an der Luft getrocknet. Umkristallisieren ist nicht angängig. M. WISSMÜLLER (*Zur Kenntnis des vierwert. Bleis, Dissert., Erlangen 1916, 14*). [Die Arbeit wurde 1913 angeführt.] — Die Kristalle sind meist äußerst klein oder dicht verwachsen; reguläre oder rhombische Formen herrschen vor. WISSMÜLLER (16). Die Alkalisalze bilden gelbe luftbeständige Oktaeder. WELLS. — Einige Salze (wie des NH₄, Pyridins und Chinolins) sind sehr beständig, andere (wie das K-Salz) viel weniger. ELBS u. NÜBLING. Die Salze der aliphatischen NH₄-Verbb. zers. sich an der Luft schnell unter Entw. von Cl und Weißwerden. WISSMÜLLER (16). Beim Erhitzen wird die zitronengelbe Farbe orangegelb und stellt sich beim Abkühlen wieder ein. ELBS u. NÜBLING. — W. zers., zunächst wahrscheinlich zu PbO₂, HCl und Alkalichlorid, worauf aus PbO₂ und HCl Chlor entw. und PbCl₂ gebildet wird. Bei Ggw. von wenig W. hört die Zers. allmählich auf. Das Cs-Salz wird langsamer zers. als die übrigen Verbb. WELLS (337). Zwl. in wenig W. Die gelben Lsgg. zers. sich, langsam in der Kälte, schnell in der Wärme zu HClO, Cl und PbCl₂. Viel W. liefert eine tief braune Lsg., die offenbar PbO₂, aq. enthält und langsam PbO₂ abscheidet. ELBS u. NÜBLING. Eine Ausnahme macht K₂PbCl₆, das nur frisch bereitet eine solche Hydrolyse zeigt. WISSMÜLLER (17). — Verd. Alkalihydroxydlsgg. scheiden sofort PbO₂ ab. Alkalichloridlsgg. und verd. Säuren zers. langsam in Cl und PbCl₂. ELBS u. NÜBLING. Ueberschüssige sd. HCl zers., am langsamsten die Cs-Verbb., namentlich in Lsgg. mit viel CsCl. Bei Ggw. von freiem Cl ist das Cs-Salz fast völlig unl. in HCl und in konz. CsCl-Lsg. (das Rb-Salz bedeutend löslicher), sodaß es annähernd von K, Li und Na getrennt werden kann. WELLS (337). Auf KJ wirken nur 2 At. Chlor. Die Lsg. von PbCl₄ in CaCl₂ scheidet beim Verdunsten PbCl₂ in Pyramiden (die in HCl in rhombischen Blättchen) ab. CLASSEN u. ZAHORSKI (101, 110).

II. Blei, Chlor und Sauerstoff. A. Bleioxychloride. a) Allgemeines und Verschiedenes. — Natürlich finden sich Matlockit (PbO, PbCl₂), Mendipit (2PbO, PbCl₂), Rafaëlit oder Paralaurionit (PbO, PbCl₂), der davon in der Zus. abweichende Daviesit (s. a. weiter unten), Petterdit, Lorettoit (6PbO, PbCl₂), ein Mineral in Las Coronas, Argentinien (etwa 7PbO, PbCl₂); als *Neubildungen* (neben Anglesit (PbSO₄), den Carbonaten Cerussit und Hydrocerussit, dem Chlorcarbonat Phosgenit und dem Chlorarsenat Georgindesit) ent-

standen in den Bleischlacken von Laurion [und zwar in den bleireichen im Süden aus der Bai von Vryssakia, die bis 15% Pb, teils als Metall, teils als nicht reduzierten und nach dem Schm. wieder auskrist. Bleiglanz enthalten, A. LACROIX u. A. DE SCHULTEN (*Bull. soc. franç. minér.* 31, (1908) 80)] durch Einw. des Meerwassers, R. KÖCHLIN (*Ann. Hofmus.* 2, (1887) 185; *N. Jahrb. Miner.* 1889, I, 387), [unter beschränktem CO₂-Zutritt, A. DE SCHULTEN (*Bull. soc. franç. minér.* 20, (1897) 194)] auf teils rohe, teils geröstete Erze in ihnen neben Matlockit, der auch im eisernen Hut vorkommt, die für das V. (außer Georgiadesit) charakteristischen Mineralien Penfieldit (PbO, 2PbCl₂), Fiedlerit (PbO, 2PbCl₂, H₂O), Laurionit (PbO, PbCl₂, H₂O) und Paralaurionit. A. LACROIX (*Compt. rend.* 123, (1896) 955); LACROIX u. DE SCHULTEN. Kupellationsrückstände von Laurion sind ebenfalls reich an den krist. Neubildungen. Penfieldit ist immer begleitet von Fiedlerit. Dieser fällt oft allein gewisse Erzen, selbst auf Blöcken, die im allgemeinen reich an Laurionit sind. Letzterer wird immer begleitet von dem wahrscheinlich später gebildeten Paralaurionat sowie von dem jüngern Phosgenit und Cerussit, seltener vom Anglesit und Georgiadesit. LACROIX u. DE SCHULTEN (81). Matlockit findet sich auch in den Bleiröhren der römischen Thermen in Bourbonne-les-Bains, während Penfieldit, Fiedlerit und Laurionit jedenfalls gebildet worden waren, durch die verd. Sole aber wieder fortgeführt worden sind. LACROIX.

In den Schmelzen von PbO und PbCl₂ (bis 700° und 88% PbO im Pt-Tiegel) finden sich nach den Abkühlungskurven und der mkr. Unters. der Dünn-
schliffe nur die Verb. PbO, PbCl₂; 2PbO, PbCl₂; 4PbO, PbCl₂. Sie sind vielleicht als reine Valenzverb. aufzufassen. Die beiden letztern Verb. entsprechen je einem Höchstpunkt in dem dritten und vierten Ast der aus fünf Aesten bestehenden Schmelzkurve; die erste Verb. dem Schnittpunkt (C) zweier Aeste bei 524°, in den eine eutektische Linie mündet, und dem ein non-variantes Gleichgewicht entspricht. Drei andere Schnittpunkte sind eutektische Punkte. Die Dauer der eutektischen Kristallisation zeigt keine lineare Abnahme bis Null, wahrscheinlich infolge Neigung zur Unterkühlung. Dieser Grund und die mäßige Wärmeleitung veranlassen wohl auch die teilweisen großen Unterschiede (bis 20°) im Beginn der eutektischen Kristallisation. Der Schmp. des PbCl₂ (A) sinkt durch PbO zunächst bis zu dem etwa der sonst angenommenen Verb. PbO, 3PbCl₂ entsprechenden eutektischen Punkte (B) bei etwa 19% PbO und 438° und steigt dann in vier Absätzen, zunächst bis zum Punkte C mit etwa 45% PbO. In einer Schmelze mit 40% PbO läßt sich gerade noch ein Haltepunkt beobachten. Die Schmelzen bis 45% PbO scheiden PbO, PbCl₂ in dünnen Nadeln aus und sind nach dem Erkalten gelblichbraun, als Pulver weiß mit graubraunem Stich. Bei 524° (bei 615° schm. die ganze M.) zerfällt PbO, PbCl₂ in eine Schmelze mit 36% PbO und die Verb. 2PbO, PbCl₂. Diese entspricht dem flachen Maximum D des Astes CDE bei 62% PbO (ber. 61.6) und 693°. Sie bildet lange, ähnlich wie die vorige Verb. gefärbte Nadeln. Ihr Dünnschliff ist in der Durchsicht farblos und unterscheidet sich dadurch von dem gelben der blättrigen Verb. 4PbO, PbCl₂, die dem flachen Maximum F auf dem Aste EFG (68 bis 78% PbO) bei 76% PbO (ber. 76.24) und 711° entspricht, und dem tiefbraunen von PbO. Gelb im Dünnschliff sind auch die Mischkristalle von 4PbO, PbCl₂ mit 2PbO, PbCl₂ (auf DE und EF) und mit PbO (auf FG). R. RUER (*Z. anorg. Chem.* 49, (1906) 365). — Aus PbO und NH₄Cl entsteht schon bei niedriger Temp., aus PbO₂ und Cl bei 450° Oxychlorid. [Siehe S. 196, 122.] — Auch aus PbS bildet sich beim Erhitzen mit NaCl und andern Chloriden neben PbCl₂ Oxychlorid. [Acht Tatsache; s. a. F. E. ELMORE (*Engl. P.* 151698, 23. 6. 1919; *C.-B.* 1921, II, 171).]

Aus wäßrigen Lsgg. läßt sich (beim Schütteln von Pb(OH)₂ mit PbCl₂ bei 18°) ein noch schwächer basisches Salz als PbO, PbCl₂ wohl nicht erhalten. M. PLEISSNER (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 26, (1907) 440). PbO bildet in KCl-Lsg. ein wl. Bleioxychlorid. Die Kristallform des KCl wird durch das PbO nicht merklich beeinflusst. J. W. RETGERS (*Z. physik. Chem.* 9, (1892) 309). Ein Bleioxychlorid entsteht durch langsame elektrolytische Wrkg. in inkr. Kristallen. BECQUEREL (*Compt. rend.* 34, (1852) 29). — Ba(OH)₂ fällt aus k. PbCl₂-Lsg. ein gelbes Blei-

oxychlorid. PLEISSNER (397). — Die Bildungswärme der Verb. aus festem PbO und PbCl₂ steigt um etwa 1 Cal. auf 1 Mol. PbO-Zunahme der Basizität. ANDRÉ (III, 123). — Die Schmelzen greifen Glas sehr stark, Porzellan weniger, Pt erst (viel) über 700° an, wobei etwas Pb vom Pt aufgenommen wird. RÜER (367). — Erhitzen mit W. im geschlossenen Rohr zers. nur die aus PbO und NH₄Cl erhaltenen NH₄-Pb-Chloride [s. bei diesen] zu Bleioxychloriden. ANDRÉ (III, 111).

Daviesit bildet auf der Mina Beatriz, Sierra Gorda, Atacama, farblose, glas- bis diamantglänzende rhombische Kriställchen (a : b : c = 1.2594 : 1 : 0.6018). Seine Zus. ist nicht die des Matlockits, Laurionits, Mendipits oder Fiedlerits. L. FLETCHER (*Miner. Mag.* 8, (1889) 171; *Am. J. sci. (Sill.)* [3] 38, (1889) 250). — *Petterdit* bildet auf Pyrit enthaltendem Quarz der Britannia-Grube, Zechan (Tasmanien), weiße oder graue dünne hexagonale Tafeln, D. 7.16, Härte 1.5 bis 2, spröde, mit schwachem Wachsglanz, auf den Flächen stärker, undurchsichtig. Gef. von O. E. WHITE 76.04% PbO, 20 Cl; außerdem 2.10 P₂O₅, 2.60 As₂O₅, 0.50 Sb₂O₅, Summe 99.44. W. H. TWELVETREES (*Papers a: Proc. R. Soc. Tasmania* 1900/1, 51; *Z. Kryst.* 42, (1907) 392).

b) PbO,3PbCl₂ [?]. — Glühen von 4 T. PbCl₂ mit 1 T. PbO liefert ein geschm. blättriges perlgraues Gemisch, das beim Zerreiben mit W. zu einer voluminösen M. aufschwillt. VAUQUELIN (*Scher. J.* 4, (1800) 51). Siehe RÜER (366) unter a).

c) PbO,2PbCl₂. α) *Wasserfrei*. — 1. Natürlich als *Penfieldit* auf den Schlackenhalde von Laurion. F. A. GENTH (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 44, (1892) 260). — 2. Aus Pb(ClO₃)₂ [s. S. 356] durch längeres Erhitzen, WÄCHTER; schnelles und fortgesetztes (bis PbO₂ zers. ist) auf 225°. SODEAU. — *Penfieldit* bildet hexagonale Prismen (bis 3 mm; auch haarförmig), GENTH; stark nach der senkrechten Achse verlängert, optisch einachsigt und positiv, mit viel schwächerer Doppelbrechung als die andern Oxychloride. LACROIX u. DE SCHULTEN (83). — Nach (2) gelb. WÄCHTER. — Gef. 78.25% Pb, 18.55 Cl, in undurchsichtig gewordene Kristallen 17.94 (ber. 79.73, 18.21). GENTH. Aus dem Pb(ClO₃)₂ werden 32.9% des Cl frei. SODEAU. — Eine Zus. zwischen c) und d) hat ein von A. RAIMONDI (*Minéraux du Pérou, Paris* 1878; *Z. Kryst.* 6, (1882) 631) angegebene dem Matlockit ähnliches Mineral aus Challecollo (Provinz Tarapacá) (34.63% PbO, 65.37 PbCl₂).

β) *Mit 1 Mol. H₂O*. Bzw. PbCl₂,2Pb(OH)Cl. — Natürlich als *Fiedlerit* Neubildung in den Bleischlacken von Laurion, G. VOM RATH (*Ber. Niederrhein. Ges.* 1887, 102, 149; *N. Jahrb. Miner.* 1889, I, 388; *Z. Kryst.* 17, (1890) 105); an denselben Stellen wie *Penfieldit*, aber nicht neben Laurionit. LACROIX u. DE SCHULTEN (85). [VOM RATH nahm fälschlich PbCl₂ an.] — Monoklin mit rhombischem Habitus (a : b : c = 0.81918 : 1 : 0.89152, β = 102°40'), rektanguläre zugeschärfte Tafeln. VOM RATH. Spaltet sehr leicht nach h¹. Nach dieser Abplattungsfäche auch Zwillinge, die einigen des Titanits ähneln. Die nicht verzwilligten parallel p abgeflacht und sehr stark verlängert nach ph¹. Härte etwas über 3; D. 5.88. Verknistert beim Erhitzen im engen Rohr, wird bei 150° wasserfrei und undurchsichtig, schm. dann unter Sublimieren von PbCl₂ und erstarrt zu einer mit Tafeln bedeckten M. K. W. greift ziemlich leicht an; die Kristalle werden schon nach einstündiger Einw. undurchsichtig. L. in k. HNO₃. LACROIX u. DE SCHULTEN. Nach BETTENDORFF schwieriger als d, β). VOM RATH. — Gef. 29.02% PbO, 51.01 Pb an Cl gebunden, 17.48 Cl, 2.33 H₂O, Summe 99.84 (ber. 27.99, 51.95, 17.50, 2.26). A. DE SCHULTEN (*Compt. rend.* 140, (1905) 315); LACROIX u. DE SCHULTEN (184).

γ) *Mit 2 Mol. H₂O*. — Man gießt die Mutterlauge von (NH₄)₆PbCl₃,H₂O in überschüssiges W., wobei sich Pb(OH)Cl bildet, und erhitzt 5 Stdn. im zugeschm. Rohr auf 200°. — Glänzende feine kleine Nadeln. L. in sd. NaOH unter anfänglicher Gelbfärbung. — Gef. 76.17% Pb, 17.11 Cl (ber. 76.19, 17.42). ANDRÉ (*Compt. rend.* 96, (1883) 1502 [I]; *Bull. soc. chim.* [2] 40, (1883) 16 [II]; *Ann. Chim. Phys.* [6] 3, (1884) 110 [III]).

d) $\text{PbO}, \text{PbCl}_2$. α) *Wasserfrei*. — Konstitution vielleicht $\text{Cl} \cdot \text{Pb} \cdot \text{O} \cdot \text{Pb} \cdot \text{Cl}$. RUER. — Natürlich als *Matlockit* auf Bleiglanz mit PbCO_3 und CaFl_2 zu Cromford bei Matlock in Derbyshire (England). Auf Holzkohle in den Bleischlacken von Laurion mit Laurionit, Fiedlerit und Georgiadesit, auch vergesellschaftet mit Anglesit. LACROIX u. DE SCHULTEN (85). — 1. Glühen von PbCl_2 an der Luft, bis es keine Dämpfe mehr ausstößt. DÖBEREINER (*Schw.* 17, (1816) 255). — 2. Aus den Schmelzen von PbCl_2 mit 19 bis 45% PbO . [Vgl. unter a.)] RUER (374, 377, 382). — 3. Schmelzen gleicher Mol. PbCl_2 und PbCO_3 , wobei das CO_2 entweicht. Die Schmelze ist dunkelgelb und wird beim Erkalten zunächst zitronengelb, dann perlfarbig und kristallinisch. DÖBEREINER. — 4. Fällen von PbCl_2 -Lsg. mit der ber. Menge KOH , Waschen mit k. W. und Trocknen bei 100° . G. ANDRÉ (*Compt. rend.* 97, (1883) 1302 [1^a]; III, 110). — 5. Man mischt PbCl_2 (oder ein Gemenge von PbSO_4 und NaCl) mit der Hälfte der äq. Menge MgO und fügt allmählich W. zu. GASSELLIN (*Franz. P.* 255 903; *Mon. scient.* [4] 11, 6; *J. B.* 1897, 923). — 6. Aus einer Mischung von gepulvertem kristallinischen PbCl_2 und ziemlich konz. $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. wird in einigen Tagen Essigsäure frei, und es bildet sich unter Aufnahme von PbO ein weißes Pulver, das nach dem Waschen und Trocknen bei stärkerem Erhitzen 2 bis 2,5% H_2O entläßt und zu einer dunkelgelben, weiße Nebel ausstoßenden Fl. schm., die zu einer fast weißen M. erstarrt. BRANDES (*Ann.* 10, (1834) 273). — 7. Man sättigt h. NH_4Cl -Lsg. (1:2) mit PbO , digeriert noch einige Zeit, gießt in viel k. W., wäscht den sich sofort bildenden und schnell absetzenden Nd. mit W. unter Dekantieren und trocknet auf Papier, dann bei 100° . ANDRÉ (III, 109). — 8. Vermutlich durch Schm. von $3\text{PbO}, \text{PbCl}_2, \text{H}_2\text{O}$ [S. 352] bei Rotglut. VOIGT. — 9. Aus PbCl_2 und NO_2 bei der Sublimationstemp. des Jods. V. THOMAS (*Compt. rend.* 126, (1898) 1352; *Bull. soc. chim.* [3] 19, (1898) 493).

Matlockit bildet dünne Tafeln, GREY (*Phil. Mag.* [4] 2, (1851) 120), tetragonal, MILLER (*J. B.* 1851, 821), KENNGOTT (*Miner. Notizen*, 11); rhombische, pseudotetragonale kleine Lamellen, gewöhnlich verfilzt. LACROIX u. DE SCHULTEN (85). Perlgrau. K. TREIS (*N. Jahrb. Miner., Beil.* 37, (1914) 770). Gelblichgrün, durchscheinend bis durchsichtig, diamantglänzend. GREY. Zuweilen (neben Anglesit) farblose und durchsichtige sehr dünne einachsige Tafeln. LACROIX u. DE SCHULTEN (86). D. 7.21. Härte 2.5 bis 3. GREY. — Nach (2) gelblichbraune dünne Nadeln, RUER (382); nach (3) perlfarbig, kristallinisch, DÖBEREINER; nach (6) fast weiß, BRANDES, nach (4) und (7) weißer Nd. ANDRÉ. — Bildungswärme aus wasserfreiem PbO und PbCl_2 + 3.26 Cal. aus der Lösungswärme der Verb. nach (4) in mit PbCl_2 gesättigter HCl bei etwa 10° + 9.04 Cal. ANDRÉ (1^a , 1302; III, 115). Schm. bei 524° unter Zers. RUER.

| | | | SMITH. RAMMELSBERG. BRANDES. | | |
|-----------------------------|-----|--------|------------------------------|-------|-------|
| PbO | 223 | 44.51 | 44.30 | 46.42 | 44.45 |
| PbCl_2 | 278 | 55.49 | 55.18 | 52.45 | 55.86 |
| (H_2O) | | | 0.07) | | |
| $\text{PbO}, \text{PbCl}_2$ | 501 | 100.00 | 99.55 | 98.87 | 99.81 |

Die Zahlen von SMITH (bei GREY) und von RAMMELSBERG (*Pogg.* 85, (1852) 141) beziehen sich auf natürliches. — Nach (7) gef. 82.16 n. 82.15% Pb , 13.99 Cl (ber. 82.63, 14.17). ANDRÉ. — Nach (9) gef. 14.14% Cl (ber. 14.23). THOMAS.

β) *Mit 1 Mol. H_2O* . $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$. — S. a. unter a), d, γ) und δ). — Natürlich als *Laurionit* in den Schlacken von Laurion, als *Paralaurionit* ebenda und als *Rafaëlit* in Chile. — 1. Man schüttelt in fein zerriebenem und geschlämmtem Zustand a) 5, b) 10 g PbCl_2 und 4 g $3\text{PbO}, \text{H}_2\text{O}$ (1: $\frac{1}{8}$ bzw. $\frac{1}{6}$ Mol.) mit 500 ccm W. 4 bis 5 Tage bei 18° , dann den Bodenkörper mit je 400 ccm zeitweise erneuertem W. weiter, bis der Pb -Gehalt der Lsg. sehr klein geworden ist, und trocknet über Natronkalk in der Leere. M. PLEISSNER (*Arb. Kais.*

Ges.-Amt 26, (1907) 438). — 2. Man erhitzt a) 7 g [grains im Original ist sicher ein Druckfehler] PbCl_2 mit 140 ccm NH_3 6 Stdn., b) [wie lange?] 5 g mit 145 ccm NH_3 , die allmählich zugefügt werden, damit immer ausgesprochener Geruch nach NH_3 vorhanden ist, wäscht den Rückstand und trocknet ihn an der Luft. Ob diese Verb. oder f, γ) entsteht, scheint nur von der Stärke des NH_3 abhängig zu sein. J. WOOD u. J. L. BORDEN (*J. Am. Chem. Soc.* 6, (1884) 218, 219). — 3. Man fällt die h. Lsg. von 1.2 kg PbCl_2 in 1 cbm W. durch das gleiche Vol. gesättigten Kalkwassers. Der Nd. ist glänzend weiß und deckt gut. PATTINSON (*Chem. Gaz.* 1849, 366; *J. B.* 1849, 646). [Ueber die technische Darst. dieses *Pattinsonschen Bleiweißes* s. BR. KERL (*Muspratts Chem.*, 4. Aufl., Braunschweig 1888, I, 1678).] — 4. Man fügt zu der sd. Lsg. von 1 kg $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in 2.5 l W. die h. Lsg. von 50 g NaCl in 250 ccm W., filtriert schnell, erhitzt das Filtrat 12 bis 16 Stdn. im Wasserbade und wäscht den kristallinischen Nd. mit k. W., A. und Aether. Auch in der Kälte bei sehr langsamer Kristallisation. A. DE SCHULTEN (*Bull. soc. franç. minér.* 20, (1897) 186). [Ueber ähnliche B. neben $\text{Pb}_2\text{Cl}_2\text{CO}_3$ und PbCO_3 s. bei letzterm.] — 5. Man kocht $(\text{NH}_4)_6\text{PbCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wiederholt (drei- bis viermal) mit viel W. und trocknet den Rückstand auf Papier. In die Lsg. geht $(\text{NH}_4)_6\text{Pb}_2\text{Cl}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. ANDRÉ (I; II, 15; III, 109). — 6. Man erhitzt gepulvertes $(\text{NH}_4)_6\text{Pb}_2\text{Cl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder eine andere aus NH_4Cl und PbO entstehende Doppelverb. mit viel W. 5 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 200° , läßt in 15 Stdn. langsam erkalten und trocknet auf Papier. ANDRÉ (I; II, 15; III, 110). — 7. Man sättigt k. gesättigte NH_4Cl -Lsg. mit PbCl_2 in der Siedhitze, setzt das gleiche Vol. derselben NH_4Cl -Lsg. und einen großen Ueberschuß an NH_4 , in dem sich der zunächst entstehende Nd. wieder löst, zu, und läßt erkalten. H. L. WELLS u. W. R. JOHNSTON (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 46, (1893) 25; *Z. anorg. Chem.* 4, (1893) 125).

Nach (1) weißes voluminöses Pulver, PLEISSNER; (2, b) rahmgelb, WOOD u. BORDEN; (4) farblose, durchsichtige, diamantglänzende rhombische Prismen, DE SCHULTEN (187); (5) weißes amorphes Pulver, (6) glänzende Nadeln, die sehr denen des Calciumoxychlorids gleichen, aber kürzer sind, ANDRÉ; nach (7) durchsichtige kleine Blätter. WELLS u. JOHNSTON. Die Verb. ist dimorph: I. *Laurionit* bildet farblose, klare, breit nadelförmige Kristalle, R. KÖCHLIN (*Ann. Hofmus.* 2, (1887) 185; *Z. Kryst.* 17, (1890) 112); die bis 1 cm großen Kristalle lanzetten-, die kleinen tafelförmig, LACROIX u. DE SCHULTEN (82), langprismatisch oder nach (010) tafelig. G. CESARO (*Bull. Acad. Belg.* 1904, 1198; *Z. Kryst.* 42, (1907) 200). Als *Laurionit* und künstlich nach (4) rhombisch bipyramidal; 0.7366:1:0.8237. Prismen von $m\{110\}$, $n\{120\}$ mit $q\{012\}$. Die natürlichen Kristalle sind noch flächenreicher. (110):(110) = $72^\circ 45'$; (120):(120) = $68^\circ 20'$; (012):(012) = $44^\circ 46'$. Deutlich spaltbar nach $\{100\}$. Negative Doppelbrechung. Die Ebene der optischen Achsen ist $b\{010\}$, a-Achse 1. Mittellinie. Für Na-Licht (nach SMITH) an natürlichen Kristallen $\alpha = 2.0767$; $\beta = 2.1161$; $\gamma = 2.1580$; $2V = 81^\circ 32'$. DE SCHULTEN (187). [S. a. G. VOM RATH (*Ber. Niederrhein. Ges.* 1887, 102, 149; *N. Jahrb. Miner.* 1889, I, 388; *Z. Kryst.* 17, (1890) 105); KÖCHLIN.] Härte etwas über 2. CESARO. II. *Paralaurionit* und *Rafaëlit*. Monoklin prismatisch; 2.7036:1:1.8019; $\beta = 117^\circ 13'$. Meist Täfelchen nach $a\{100\}$, am Rande $c\{001\}$, $b\{010\}$, $m\{110\}$, $d\{101\}$, $p\{111\}$; häufig pseudorhombisch durch Zwillingsbildung nach a. (110):(110) = $134^\circ 50'$; (101):(100) = $76^\circ 48 \frac{1}{2}'$; (111):(100) = $58^\circ 28'$; (111):(001) = $52^\circ 37 \frac{1}{2}'$. Spaltbar nach $c\{001\}$. Am *Rafaëlit* starker Pleochroismus: tief violett für Schwingungen in Richtung der Symmetrieachse, senkrecht dazu violettrot. Die Ebene der optischen Achsen ist die Symmetrieebene. Für Na-Licht $\beta = 2.146$. G. F. H. SMITH (*Miner. Mag.* 12, (1898) 109, 183; *Z. Kryst.* 32, (1900) 218, 282). Vgl. a. C. HINTZE (*Handb. Miner., Leipzig* 1915, II, 2637). Kristallographisches über *Rafaëlit* von *Mina San Rafaël*, *Sierra Gorda*, *Chile*, bei A. ARZRUNI,

C. N. THADDÉEFF u. A. DANNENBERG (*Z. Kryst.* 31, (1889) 229; 32, (1900) 219). Rafaëlit unterscheidet sich nur durch seine violettrote Farbe vom Paralaurionit, SMITH; stark pleochroitisch. ARZRUNI, THADDÉEFF u. DANNENBERG. — D.¹⁶ des künstlichen Laurionits 6.241, DE SCHULTEN; des Paralaurionits 6.05. SMITH. — Laurionit ist optisch von den begleitenden Mineralien dadurch zu unterscheiden, daß im konvergenten Licht durch die Zwillings-B. ein Achsenkreuz wie beim Pyroxen erscheint. [Winkelmessungen im Original.] LACROIX u. DE SCHULTEN (83). — Künstliches bleibt bis 100° unverändert; wird bei Dunkelrotglut wasserfrei und schm. dann. Die erstarrte Schmelze besteht aus verfilzten langen Prismen eines noch nicht untersuchten Oxychlorids. DE SCHULTEN. Nach (2, b) bis 200° unverändert [auch im H₂O-Gehalt?]. WOOD u. BORDEN. Laurionit verliert das H₂O bei 142°, BETTENDORFF bei VOM RATH, Paralaurionit bei 150°. SMITH. Das nach (1) ist bei 250° [schon vorher?] wasserfrei. PLEISSNER. — Die bei 18° gesättigte Lsg. des nach (1) dargestellten enthält 99 mg Salz (79 mg oder 0.38 Millimol. Pb); spez. Leitfähigkeit $\kappa \times 10^6 = 68.2$. PLEISSNER (441). K. W. greift langsam an; sd. macht schnell trübe. DE SCHULTEN. — L. in sd. NaOH, die zunächst gelb färbt. ANDRÉ. — Rafaëlit ist swl. in HNO₃. ARZRUNI, THADDÉEFF u. DANNENBERG. CO₂ führt die Kristalle des künstlichen Laurionits bei Ggw. von W. in solche von Pb₂Cl₂CO₃ (Phosgenit) und zuletzt von PbCO₃ (Cersussit) über. DE SCHULTEN (194).

| | PLEISSNER. | | DE SCHULTEN. | | ANDRÉ. | WELLS u. BETTENDORFF. | | PRIOR. | | |
|------------------|-------------|------|--------------|------|--------|-----------------------|-----------|---------------|-------|------|
| | nach (1, a) | | (1, b) | (4) | (6) | (7) | Laurionit | Paralaurionit | | |
| Pb | 79.77 | 79.9 | 79.8 | 79.5 | 79.86 | 79.09 | 79.23 | 79.17 | 79.38 | 78.1 |
| O | 3.09 | | | | | | | | | |
| Cl | 13.67 | | | | 13.57 | 13.86 | | 14.06 | 13.77 | 14.9 |
| H ₂ O | 3.47 | 3.5 | | 3.5 | 3.34 | | | 4.05 | 3.68 | 3.4 |

Pb₂OCl₂, H₂O 100.00

BETTENDORFF bei G. VOM RATH; G. T. PRIOR bei SMITH.

| | WOOD u. BORDEN. | |
|----------------------------------|-----------------|--------|
| | nach (2, a) | (2, b) |
| Pb | 82.56 | 81.26 |
| O | 3.31 | |
| Cl | 14.13 | 14.68 |
| | 14.57 | 14.54 |
| Pb ₂ OCl ₂ | 100.00 | |
| H ₂ O | 3.46 | |
| | 3.33 | |

Gef. lufttrocken nach (2, a) 78.52% Pb, 14.20 u. 14.29 Cl; nach (2, b) 78.45 Pb, 13.41 Cl. WOOD u. BORDEN.

γ) Mit 1½ Mol. H₂O. — Bildung s. S. 195, oben.

δ) Mit 2½ Mol. H₂O. — [MAILHÉ gibt die Formel β]; aber seine gef. und ber. Werte nähern sich δ) (ber. 75.82% Pb, 13.00 Cl). PETERS.] — 1. Braunes Cu₄O₃(OH)₂ und — 2. blaues Cu(OH)₂ — gehen in k. konz. PbCl₂-Lsg. allmählich in diese Verb. über. — Weißes, schwach graues (durch eine Spur Cu₄O₃(OH)₂) Pulver aus hexagonalen oder rhombischen Blättern; nach (2) amorph. — Gef. nach (1) 75 u. 75.3% Pb, 13.8 u. 13.7 Cl (ber. 76.4, 13.1). A. MAILHÉ (*Compt. rend.* 134, (1902) 233; *Bull. soc. chim.* [3] 27, (1902) 178; *Ann. Chim. Phys.* [7] 27, (1902) 379).

e) 2PbO, PbCl₂. — 1. Natürlich als *Mendipit* in Churchill an den Mendip Hills in Somersetshire und Grube Kunibert bei Brilon (Westfalen). — 2. Aus den etwa 62% PbO enthaltenden Schmelzen von PbCl₂ [s. unter a)]. RUER (378, 382). — 3. Aus PbO, PbCl₂ bei 524° [s. nnter a.)]. RUER. — 4. Man setzt zu der Auf-

schwemmung von $PbCl_2$ in W. unter Rühren allmählich KOH, bis die Fl. gegen Lackmus alkal. wird und wäscht gut mit W. Das $PbCl_2$ wird zuerst schwach gelblich und nimmt dann an Vol. zu, bis die weiße M. die Fl. vollständig anfüllt. A. DITTE (*Compt. rend.* 94, (1882) 1180; *Ann. Chim. Phys.* [5] 28, (1883) 131). Man fällt $PbCl_2$ -Lsg. mit der ber. Menge KOH, wäscht mit k. W. und trocknet bei 100°. ANDRÉ (I^a, 1302; III, 110). — 5. Schütteln von $Pb(OH)_2$ mit so viel KCl-Lsg., daß die Fl. nicht zu stark alkal. wird. In geringem Maße tritt dies sofort ein. Das $Pb(OH)_2$ wird schwach gelb und vergrößert sein Vol. Zuletzt tritt ein Gleichgew. ein, das sich aus dem gegenseitigen von K_2O und KCl bei verschiedenen Tempp. nach der anfänglichen Zus. der Fl. graphisch ermitteln läßt. DITTE (1181 bzw. 132). — Mendipit krist. rhombisch, in individualisierten Massen und stengligen Aggregaten. Spaltbar nach $\infty P = 102^\circ 36'$ sehr vollkommen. Gelbweiß [gelbbraun, TREIS], diamantglänzend, durchscheinend. D. 7.077. Verknistert beim Erhitzen und erscheint nach dem Erkalten stärker gelb. Schm. sehr leicht. — Nach (2) gelblichbraune seidenglänzende Nadeln. Schm. bei 693° unzers. RÜER. Nach (4) feine durchsichtige Nadelchen, strahlenförmig vereinigt, DITTE; amorpher Nd. ANDRÉ. — Wird am Licht langsam oberflächlich dunkelrotbraun. Fügt man zur Aufschwemmung in W. allmählich KOH, so löst es sich (etwa 110 g in 1 l bei 19°) zunächst unzers., wobei es etwas gelblich wird und stark aufschwillt, bis die Menge des KOH zur Ueberführung des sämtlichen Cl in KCl genügt, worauf unter Graufärbung Zers. zu PbO eintritt. DITTE. — Bildungswärme aus den wasserfreien Bestandteilen PbO und $PbCl_2 + 4.62$ Cal., aus der Lösungswärme $+ 19.98$ Cal. der Verb. nach (4) in mit $PbCl_2$ gesättigter HCl. ANDRÉ (I^a, 1302; III, 115).

| | | | BERZELIUS. | RHODIUS. | SCHNABEL. |
|-------------------------|-----|--------|------------|----------|-----------|
| 2PbO | 446 | 61.61 | 55.82 | 60.10 | 61.26 |
| PbCl ₂ | 278 | 38.39 | 34.63 | 39.06 | 38.74 |
| 2PbO, PbCl ₂ | 724 | 100.00 | 100.00 | 99.16 | 100.00 |

Die Analysen beziehen sich auf Mendipit. — Von den Mendip Hills, Summe mit 7.55% $PbCO_3$, 1.46 SiO_2 , 0.54 H_2O . BERZELIUS (*Pogg.* 1, (1824) 272). — Von Kunibert. RHODIUS (*Ann.* 62, (1847) 373); SCHNABEL bei C. F. RAMMELSBERG (*Handb. Mineralchem.* 2. Aufl., Leipzig. 1875, II, 199). — Für die Verb., die nach (4) und (5) erhalten wird, gibt DITTE 7.66% Cl an. Dies würde auf f, α) [wahrscheinlich ist f, β] deuten. PETERS. Auch STRÖMHOLM (435) ist genügt, f, α) anzunehmen.

f) $3PbO, PbCl_2$. α) *Wasserfrei*. — Zuweilen als *Turners Gelb* [s. unter k)] bezeichnet. — 1. Schm. von 1 Mol. $PbCl_2$ mit 3 Mol. PbO. DÖBEREINER. Liefert [vgl. unter a)] Mischkristalle von $2PbO, PbCl_2$ mit $4PbO, PbCl_2$. RÜER. — 2. Erhitzen von e), VAUQUELIN, DÖBEREINER; von γ). WOOD u. BORDEN. Ob das durch Erhitzen von γ) entstehende zitronengelbe Prod. noch eine Verb. ist, wurde nicht geprüft. PLEISSNER (437). — 3. Man fällt $PbCl_2$ -Lsg. mit der ber. Menge KOH, wäscht mit k. W. und erhitzt auf 100°. ANDRÉ (I^a, 1302; III, 110). — Grüngelb. Blättriges Gefüge. Pulver blaugelb. DÖBEREINER. Nach (2) amorpher Nd. Aus seiner Lösungswärme $+ 31.60$ Cal. in mit $PbCl_2$ gesättigter HCl folgt die Bildungswärme aus den wasserfreien Bestandteilen PbO und $PbCl_2 + 5.30$ Cal. ANDRÉ (I^a, 1302; III, 115).

| | | | WOOD u. BORDEN. | | |
|---------------|--------|------|-----------------|------|-------|
| Pb | 87.53 | | | | 87.26 |
| O | 4.99 | | | | |
| Cl | 7.48 | 8.70 | 7.56 | 7.89 | 7.28 |
| $Pb_3O_3Cl_2$ | 100.00 | | | | |

7.28 Cl in der Verb. nach 1, b) unter γ). WOOD u. BORDEN.

β) *Mit $1/2$ Mol. H_2O* . — S. Darst. (4) und (5) von e) und die Bemerkung bei den Analysen. — Versetzen von $PbCl_2$ mit ziemlich starkem NH_3 , bis die Lsg. an NH_3 etwa 0.61 n. gegen Cl 0.18 n. ist, z. B. nach und nach in einer

Woche. — Schwach lichtgelber ziemlich voluminöser Nd. aus kleinen Nadeln. Wird nach dem Erhitzen lebhafter gelb. — Gef. 86.35% Pb, 7.49 Cl, 0.97 H₂O (ber. 86.61, 7.43, 0.94). D. STRÖMHOLM (*Z. anorg. Chem.* 38, (1904) 435).

γ) Mit 1 Mol. H₂O. Bzw. 2PbO, Pb(OH)₂, PbCl₂. — 1. Durch Erhitzen von PbCl₂, (a) 10, (b) 5 g, mit NH₃ (175 u. 65 ccm) auf dem Wasserbade, 12 Stdn. WOOD u. BORDEN. [Vgl. e, β]. — 2. Schütteln (5 Tage) von 2.5 g PbCl₂ (1 Mol.) und 6.2 g Pb₃O₂(OH)₂ (1 Mol.) in fein zerriebenem und geschlämmtm Zustande mit 500 ccm W. bei 18° und des Bodenkörpers mit W. entsprechend d, β). Der Nd. färbt sich sofort. Die Verb. wird bald frei von Pb₃O₂(OH)₂. Bei 2/3 Mol. Pb₃O₂(OH)₂:1 Mol. PbCl₂ entsteht ein durch Waschen mit W. nicht trennbares Gemenge mit d, β). PLEISSNER (436). — 3. Man trägt PbO in sd. konz. MgCl₂-Lsg. ein, kocht längere Zeit, setzt zum Filtrat k. W., wäscht den weißen amorphen Absatz mehrmals mit k. W. durch Dekantieren, bis das MgCl₂ entfernt ist und der Nd. einen Stich ins Grüne angenommen hat, wäscht auf dem Filter mit k. W. nach und trocknet bei 100°. A. VOIGT (*Chem. Ztg.* 13, (1859) 695).

Gelber als e, β), erhitzt dunkler. WOOD u. BORDEN. Ockergelb. PLEISSNER. Lichtgelbgrünes, zartes, amorphes Pulver. Verliert das H₂O bei 130°, nimmt dafür O auf und wird kräftig kanariengelb, bei stärkerem Erhitzen im Tiegel über freier Flamme rotgelb, verblaßt wieder beim Erkalten (wahrscheinlich Aufnahme und Abgabe von O). Schm. bei beginnender Rotglut zu einer rötlichen sirupartigen Fl., die beim Erkalten einen dunkelgelben blättrig-kristallinischen Kuchen (vermutlich PbO, PbCl₂) von schmutzig gelbem, grünstichigem Pulver liefert. VOIGT. Bei 250° wasserfrei. PLEISSNER. — Fast unl. in k. W., zll. in heißem. VOIGT. Die bei 18° gesättigte wss. Lsg. enthält 25 mg Salz (21 mg oder 0.10 Millimol Pb) in 1 l und hat die spez. Leitfähigkeit 19.0 × 10⁻⁶. PLEISSNER. Wl. in NH₃; sl. in Säuren, auch Essigsäure, zumal in der Wärme. VOIGT.

| | PLEISSNER. | | VOIGT. | | | |
|--|------------|------|--------|-------|-------|-------|
| | 85.81 | 85.9 | 85.81 | 85.79 | 85.81 | 85.81 |
| Pb | 85.81 | 85.9 | 85.81 | 85.79 | 85.81 | 85.81 |
| O | 4.96 | | | | | |
| Cl | 7.36 | | 7.37 | 7.30 | 7.38 | 7.37 |
| H ₂ O | 1.87 | | 1.2 | 1.89 | 1.85 | 1.86 |
| Pb ₄ O ₃ Cl ₂ , H ₂ O 100.00 | | | | | | |

Gef. nach (1, a) 86.31% Pb, 8.61, 7.48, 7.81 Cl; nach (1, b) 6.51 Cl. WOOD u. BORDEN. [Für die Ermittlung der Zns. rechnen sie auf die wasserfreie Verb. (s. die Zahlen unter α) nm.]

δ) Mit 3 Mol. H₂O. — Man trocknet den durch NH₃ aus PbCl₂-Lsg. fallenden Nd. [s. Darst. (1) bei ε)] zwischen Papier. ANDRÉ (III, 108).

ε) Mit 4 Mol. H₂O. — 1. Man zers. PbCl₂ durch Alkalihydroxyd, nach BERZELIUS PbCl₂-Lsg. durch NH₃. Der aus gesättigter PbCl₂-Lsg. durch NH₃ frisch gefällte Nd. läßt sich durch eintägiges Erhitzen mit W. im geschlossenen Rohr auf mehr als 250° nicht in Kristalle überführen. ANDRÉ (II, 18). — 2. Fälln von Pb(C₂H₃O₂)₂ durch NaCl-Lsg. BERZELIUS. — 3. Man zers. NaCl-Lsg. durch PbO. SCHEELE (1773). Auf 1 T. NaCl sind 7 T. (etwa 2 Mol.) fein gepulverte Bleiglätte nötig. Das mit W. zu einem dünnen Brei angerührte Gemenge wird weiß und verdickt sich unter Aufquellen des PbO. Deshalb muß wiederholt W. zugesetzt und die M. durchgearbeitet werden. Nach 4 Tagen wird mit W. verdünnt und filtriert. Das Filtrat enthält kein NaCl mehr, sondern nur NaOH, in dem wenig PbCl₂ gelöst ist. VAUQUELIN (*Scher. J.* 4, (1800) 51). Selbst bei der 10-fachen Menge PbO wird in 12 Tagen unter häufigem Schütteln das NaCl nur zur Hälfte zers. ANTHON (*Repert.* 77, (1837) 105). Die Umsetzung ist fabrikmäßig zur Darst. von NaOH benutzt worden. Vgl. BACHET (*Franz. P.* 98983; *Wagners Jahresber.* 1869, 182); CLAPHAM (*Chem. N.* 21, (1870) 148); MORRISON (*J. Soc. Chem. Ind.* 9, (1890) 160); LUNGE (*Soda-Ind.*, 2. Aufl., III, 164). Die NaCl-Lsg. muß

stärker als $\frac{1}{1}$ n. sein. Die Rk. ist umkehrbar. Gleichgewichtskonstante bei 18° für 2 n. NaCl 0.7, für 5 n. 0.5. G. AUSTERWEIL (*Zur Kenntnis des Scheeleschen Aetznatronprozesses, Dissert., Polytechnikum Zürich*); E. BERL u. G. AUSTERWEIL (*Z. Elektrochem.* 13, (1907) 167). — Weiße lockere Masse. VAUQUELIN. Gelber kristallinischer Bodenkörper. [Bei welchem H_2O -Gehalt?] BERL u. AUSTERWEIL. Erhitzen treibt 7% (ber. 7.07) H_2O aus und führt in α über. Säuren lösen PbO und lassen $PbCl_2$ zurück. Fast unl. in W., wenig l. in wss. NaOH. VAUQUELIN. — Löslichkeit in W. bei 18° 0.059 Millimole, bei 48° 0.14, bei 74° 0.74. L. in NaCl weniger als PbS. — Gef. 66.86% Pb, 5.70 Cl, also Pb:Cl = 2:1. BERL u. AUSTERWEIL.

g) $4PbO, PbCl_2$. α) *Wasserfrei*. — Aus der Schmelze von $PbCl_2$ mit etwa 76% PbO [s. unter a)]. — Gelbe glänzende Blätter. Schmp. 711° . RUER (380, 383).

β) *Mit 2 Mol. H_2O* . — Aus PbO und NaCl-Lsg., wenn letztere schwächer als $\frac{1}{1}$ n. ist, in umkehrbarer Rk. Gleichgewichtskonstante bei 18° 1, bei 48° 0.75, bei 74° 0.6. — Rein weiß. Löslichkeit in W. bei 18° 0.0515 Millimole in 1 l, bei 48° 0.066, bei 74° 0.079. L. in NaCl-Lsg. weniger als PbS. 2 n. NaCl führt in f, ϵ über. $Ca(OH)_2$ im Ueberschuß bildet, quantitativ in höherer Temp., PbO zurück. — Gef. lufttrocken (NaCl-haltig) 86.8% Pb, 5.97 Cl, 3.5 H_2O (ber. 3.01). BERL u. AUSTERWEIL.

h) $5PbO, PbCl_2$ [?]. α) *Wasserfrei*. — Zusammenschm. von 1 Mol. $PbCl_2$ mit 5 Mol. PbO. DÖBEREINER. So entstehen gelbe Mischkristalle von g, α) mit PbO. RUER. — Pomeranzengelb, Pulver hoch gelb. DÖBEREINER.

β) *Mit 5 Mol. H_2O* . — Aus $3PbO, H_2O$ und verd. sd. Alkalichloridlsg. J. KERSTEN (*D. R.-P.* 255 688, 31. 10. 1911). [Siehe S. 201; vgl. i, β].

i) $6PbO, PbCl_2$. α) *Wasserfrei*. — Natürlich als *Lorettoit* (von Loretto in Tennessee). — Honiggelbe, diamantglänzende blättrige oder grobfaserige M. von rein gelbem Strich, wahrscheinlich tetragonal. D. 7.6, Härte 3, spaltet sehr vollkommen nach der Basis, schm. leicht in der Kerzenflamme, optisch negativ ($\omega = 2.40$, $\epsilon = 2.37$ für Li-Licht). Ll. in Säuren. — Gef. 93.98 Pb, 3.98 Cl (ber. 82.80 PbO, 17.20 $PbCl_2$). R. C. WELLS u. E. S. LARSEN (*J. Wash. Acad.* 6, (1916) 669).

β) *Mit 2 Mol. H_2O* . — 1. Aus Bleihydroxydschlamm und 0.05 n. KCl-Lsg. ähnlich wie $6PbO, N_2O_5, H_2O$ [S. 269]. Der Schlamm schwillt allmählich zu einer voluminösen M. auf; die Lsg. nimmt die ber. Alkaleszenz an. — 2. Aus $3PbO, PbCl_2, \frac{1}{2}H_2O$ und 0.095 n. NaOH. Sehr große Zunahme des Vol. In der Lsg. war OH:Cl sicher < 1 . — Weiße feine mkr. Nadeln. Mäßiges Erhitzen färbt unansehnlich graubraun, stärkeres gesättigt gelb, wahrscheinlich unter mol. Veränderung. STRÖMHOLM (434).

| | | STRÖMHOLM. | |
|----------------------|-------|------------|-------|
| | | nach (1) | (2) |
| Pb | 87.71 | 87.79 | 87.74 |
| O | 5.81 | | |
| Cl | 4.30 | 4.28 | 4.08 |
| H_2O | 2.18 | 2.14 | 1.85 |
| $Pb_7O_6Cl_2, 2H_2O$ | | 100.00 | |

k) $7PbO, PbCl_2$ [?]. — Ist ungefähr die Zus. von *Casseler Gelb*, *Veroneser Gelb*, *Mineralgelb*, *Turners Gelb*. — Schm. von 1 T. NH_4Cl mit etwa 10 T. Massicot, Mennige oder Bleiweiß. Ein Teil des NH_4Cl verdampft unzers. Ein Teil des Pb wird reduziert. — Gelbe blättrig-strahlig kristallinische M. Vgl. KERL bei MUSPRATT (1680). — Ein *Mineral*

aus Las Coronas (Argentinien) enthält 83.30% PbO und 14.83 PbCl₂ neben 0.13 Al₂O₃, 0.19 Fe₂O₃, Spuren As₂O₃, 0.69 Sb₂O₃, 0.76 SiO₂ und Silikaten. CORTI (*Ann. Sociedad Quim. Argentina*; *Z. angew. Chem.* 32, (1919) B., 384).

1) [*Ueberschüssiges Chlor oder Plumbioxyd enthaltende Verbindungen?*]. — Sind als einheitliche Körper nicht anzuerkennen. RUER (366).

α) Pb₈OCl₁₆. — Einw. von Cl im Gemisch mit Luft auf PbO bis zum ruhigen Schmelzen, Pulvern und Wiederholung. — Wenig grau gefärbte kristallinische Masse. C. F. CROSS u. S. SUGIURA (*J. Chem. Soc.* 33, (1878) 407).

| CROSS u. SUGIURA. | | | |
|-----------------------------------|--------|-------|-------|
| Pb | 73.94 | 74.73 | 74.59 |
| O | 0.71 | | |
| Cl | 25.35 | 24.54 | 24.73 |
| <hr/> | | | |
| Pb ₈ OCl ₁₆ | 100.00 | | |

PbO₂,15PbCl₂ würde erfordern 75.12% Pb, 0.73 O, 24.15 Cl. PETERS.

β) Pb₆OCl₉. [*Oder PbO₂,9PbCl₂?*]. — Wie α) aus Pb₃O₄. — Gef. 75.05% Pb, 23.80 Cl (ber. 75.52, 23.31). CROSS u. SUGIURA (408).

γ) Pb₄OCl₇. [*Oder PbO₂,7PbCl₂?*]. — Aus PbO₂ bei Rotglut durch reines Cl. Aus PbO entsteht PbCl₂. — Gef. 76.67% Pb, 21.93 Cl (ber. 75.84, 22.74). CROSS u. SUGIURA (408).

δ) Pb₁₂O₄Cl₂₁. — Einw. von Cl und Luft auf PbO₂. — Wie α). CROSS u. SUGIURA.

| CROSS u. SUGIURA. | | | |
|--|--------|-------|-------|
| Pb | 75.55 | 75.68 | 75.30 |
| O | 1.94 | | |
| Cl | 22.51 | 22.45 | 22.86 |
| <hr/> | | | |
| Pb ₁₂ O ₄ Cl ₂₁ | 100.00 | | |

PbO₂,5PbCl₂ würde erfordern 76.24% Pb, 1.97 O, 21.79 Cl. PETERS.

B. *Bleiverbindungen der Chlorsauerstoffsäuren.* a) *Bleichlorit.* Pb(ClO₂)₂. α) *Allein.* — 1. Man fällt überschüssige Ba(ClO₂)₂-Lsg., die viel freie HClO₃ enthält, [Ca(ClO₂)₂ in fast neutraler Lsg., SCHIEL (*Ann.* 109, (1859) 317)] durch Pb(NO₃)₂. Ueberschüssige Pb(NO₃)₂ würde den Nd teilweise lösen. MILLON (*Ann. Chim. Phys.* [3] 7, (1843) 327). — 2. Man setzt zu Chloritlsg., die frei von überschüssigem Alkali ist, Pb(NO₃)₂-Lsg. im Ueberschuß und nach dem Umrühren 6 Vol. 85grädigen A., läßt 1 Std. stehen, filtriert und trocknet in der Leere über H₂SO₄. G. LASÈGUE (*Bull. soc. chim.* [4] 11, (1912) 884). — 3. Zuweilen aus KClO₂. SCHIEL. Das durch Pb(NO₃)₂ zu fällende KClO₂ wird durch Ba(OH)₂ von K₂CO₃ befreit. G. BRUNI u. G. LEVI (*Gazz. chim. ital.* 45, (1915) 161). — Schwefelgelbe Kristallschuppen, MILLON; besonders groß aus 50° bis 60° w. Ca(ClO₂)₂-Lsg. SCHIEL. Kristallinischer Nd. aus gelben stark glänzenden Blättchen. LASÈGUE. Nach (3) grünlichgelb. SCHIEL. — Zers. sich bei 100°, SCHIEL, BRUNI u. LEVI, langsam ohne Gew.-Verlust in PbCl₂ + Pb(ClO₃)₂, bei schnellem Erhitzen heftig in PbCl₂ und O, LASÈGUE; bei 126° unter Explosion. Entzündet S-Blumen beim Zusammenreiben. MILLON. Schon beim Liegen werden Gemenge mit S oder Sb₂S₆ durch das CO₂ der Luft unter Explosion zers. SCHIEL. Gemenge mit S, amorphem P, C oder Zucker explodieren durch Schlag sehr heftig. BRUNI u. LEVI. — H₂S schwärzt anfangs; die M. wird aber bald weiß durch B. von PbSO₄. MILLON. — L. in W. zu 0.07% bei 17°. LASÈGUE. Verd. H₂SO₄ (1:1) entwickelt ClO₂, besonders bei 40° bis 50° unter B. von 88.75% PbSO₄. MILLON. — Praktisch unl. in 80° ig. A. Oxydiert A. langsam in der Kälte. LASÈGUE.

| | | | MILLON. | SCHIEL. |
|------------------------------------|-----|--------|---------|---------|
| | | nach | (1) | (3) |
| PbO | 223 | 65.21 | 65.39 | 65.23 |
| Cl ₂ O ₃ | 119 | 34.79 | | 34.56 |
| Pb(ClO ₂) ₂ | 342 | 100.00 | | 99.79 |

β) Mit Bleichlorid. PbCl₂, 2Pb(ClO₂)₂. — Entstand einmal nach γ).

SCHIEL.

| | | | SCHIEL. |
|---|-----|--------|---------|
| 3Pb | 621 | 64.55 | 65.24 |
| 6Cl | 213 | 22.14 | 21.41 |
| 8O | 128 | 13.31 | 13.35 |
| PbCl ₂ , 2Pb(ClO ₂) ₂ | 962 | 100.00 | 100.00 |

γ) Mit Bleioxyd und -chlorid. PbO, 4PbCl₂, 6Pb(ClO₂)₂. — Aus der Mutterlauge von α) nach einiger Zeit. — Schwach gelbe kleine Kristalle. Verpufft beim Zusammenreiben mit S. Zwl. in W. HNO₃ entwickelt ClO₂.
SCHIEL.

| | | | SCHIEL. |
|--|------|--------|---------|
| 11Pb | 2277 | 67.23 | 67.09 |
| 20Cl | 710 | 20.96 | 20.92 |
| 25O | 400 | 11.81 | 12.49 |
| 6Pb(ClO ₂) ₂ , 4PbCl ₂ , PbO | 3387 | 100.00 | 100.50 |

b) Bleichlorate. b¹) Basisch[?]. α) Verschiedenes. — Ein basisches Salz läßt sich wie 3PbO, Pb(BrO₃)₂, 2H₂O [S. 376] wegen der Löslichkeit nicht darstellen. STRÖMHOLM (441).

β) PbO, Pb(ClO₃)₂, $\frac{1}{3}$ H₂O. — Annähernd. — Man löst überschüssiges PbO in k. HClO₃, kocht, gießt vom sich Ausscheidenden ab, dampft zur Kristallisation ein, behandelt die Kristalle mit sd. W. (nicht vollständig 1.) und bringt die Lsg. zur Kristallisation. — Gef. 73.4% PbO, 25.5 Cl₂O₃ (Cl₂O, vorhanden). W. K. LEWIS (*Die Komplexbild. zw. Bleinitrat u. Kaliumnitrat, Dissert., Breslau 1908, 23*).

b²) Normal. Pb(ClO₃)₂, H₂O. — 1. Aus der Lsg. von PbO in wss. HClO₃, VAUQUELIN (*Ann. Chim.* 95, (1815) 127); in ber. Mengen. Man dampft ein, löst in wenig W., fügt 2% der ursprünglichen Menge HClO₃ zu, läßt unter Zusatz von abs. A. abkühlen, wäscht mit A. und trocknet an der Luft. Kann nur aus neutraler oder schwach saurer Lsg. erhalten werden. [Vgl. b¹.] LEWIS (24). — 2. Man kocht 10- oder 20%ige KClO₃-Lsg. mit überschüssigem gefällten PbSO₄, filtriert und läßt langsam erkalten. Sehr bequem zur Darst. größerer Mengen. A. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] 14, (1878) 232). — 3. Man läßt HClO₃ mit überschüssigem sorgfältig gereinigten PbCO₃ über Nacht stehen, erhitzt langsam zum Sd., filtriert und läßt krist. W. H. SODEAU (*Proc. Chem. Soc.* 16, (1900) 88; *J. Chem. Soc.* 77, (1900) 717).

Weiß glänzende Blättchen, VAUQUELIN; aus h. Lsg. Säulen. WÄCHTER (*J. prakt. Chem.* 30, (1843) 321; *Ann.* 52, (1844) 233). Monoklin, isomorph mit Ba(ClO₃)₂. MARIIGNAC (*Recherches, Genf 1855, 59; J. B.* 1855, 390). Monoklin prismatisch; 1.1426:1:1.1730; β = 93° 7'. Prismen von m{110}, a{100} und b{010}. am Ende c{001} und s{121}, q{011} nur als Spaltfläche. (110):(110) = 97° 32'; (011):(011) = 99° 2'; (100):(001) = 86° 53'; (101):(100) = 42° 44'; (101):(100) = 45° 46'; (121):(001) = 69° 44'; (121):(100) = 69° 6'; (121):(121) = 118° 30'. Vollkommen spaltbar nach q, deutlich nach a. Auf {010} etwa 19° zur c-Axe Auslöschung, im spitzen Winkel β geneigt. GOSSNER bei P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig 1908, II, 116*). — Schmeckt süß und herb; rötet Lackmus nicht. VAUQUELIN. Wird an der Luft matt und undurchsichtig. Bei 110°, LEWIS (24), 150° wasserfrei. WÄCHTER. Wird entwässert durch Erhitzen auf 140° nnter ver-

mindertem Druck, feines Pulvern und weiteres 50 Min. langes Erhitzen auf 130° bis 140° unter 3 mm Druck. Ist dann neutral gegen Methylorange. SODEAU. Schm. nicht. F. MYLIUS u. R. FUNK (*Ber.* 30, (1897) 1720). Zers. sich bei 230° plötzlich unter Zischen, Entw. von Cl und O und Zurücklassen eines schwarzen teilweise geschm. Gemenges von PbO_2 und $PbCl_2$, das bei weiterem Erhitzen gelbes $PbO_2 \cdot 2PbCl_2$ bildet. WÄCHTER. Durch langsame Zers. des wasserfreien unter Atm.-Druck werden bei 190° bis 210° 45 bis 60 % des Cl abgegeben, im N-Strom mehr, höchstens 87.5 %, wenn Resorption gänzlich ausgeschaltet wird; bei 6 bis 20 mm Druck 58.5 %, bei 2 mm 81.4 % (die viel höhere Temp. (225° bis 260°) begünstigt die Resorption). Bei langsamer Zers. verlaufen unabhängig 2 Rkk., von denen die eine $PbCl_2$ und O, die andere siebenmal schnellere PbO_2 , Cl und O liefert. Zu gleicher Zeit erfolgt in verschiedenem Maße die Rk.: $PbO + Cl_2 = PbCl_2 + O_2$, die eine große Menge Cl verbrauchen kann. Die schnelle Zers. bei Atm.-Druck verläuft wahrscheinlich ähnlich; nur zers. die höhere Temp. etwas PbO_2 unter B. von Oxychlorid und bewirkt stärkere Cl-Resorption. SODEAU. Hierdurch werden die Ansichten von H. SCHULZE (*J. prakt. Chem.* [2] 21, (1880) 424) und SPRING u. PROST (*Bull. soc. chim.* [3] 1, (1889) 340) richtig gestellt. — Detoniert im Gemenge mit brennbaren Körpern durch Schlag eben so heftig wie $KClO_3$. WÄCHTER. — Zerfließt nicht an der Luft, WÄCHTER, wenn sie nicht mit W.-Dampf gesättigt ist. SODEAU. Ll. in W. und Alkohol. WÄCHTER. L. in etwa $\frac{1}{3}$ seines Gew. an W. bei 19° . SODEAU. Die bei 18° gesättigte Lsg., D. 1.947, hat in 100 g Lsg. 60.2 g $Pb(ClO_3)_2$, in 100 g W. 151.3 g, auf 1 Mol. $Pb(ClO_3)_2$ 13.7 Mol. H_2O . 1 Mol. $Pb(ClO_3)_2 \cdot H_2O$ wird durch 12.7 Mol. H_2O gel.; das Kristall- H_2O macht 7.3 % des Lösungs-W. aus. MYLIUS u. FUNK (1718, 1720). Bei 25.3° lösen 100 g W. 254.7 g Salz zu einer Lsg. von D. 2.346. LEWIS (24). Dissoziation in 0.01 n. Lsg. 88 %. LEWIS (47). Alkalichlorat erhöht die Löslichkeit etwas, doch so wenig, daß auf B. eines Doppelsalzes nicht zu schließen ist; macht das Potential stärker negativ. LEWIS (26). Die Lsg. zeigt starke Eigenabsorption des Bleis. K. SCHÄFER (*Z. wiss. Phot.* 17, (1918) 193). [Vers. von A. HAFIZ.] — K_2SO_4 führt in $PbSO_4$ über, bis das Gleichgew. erreicht ist. [Vgl. S. 303]. DITTE. — Die Lsg. löst PbO , namentlich in der Hitze. LEWIS (24). — Gef. 56.92 % PbO , 4.59 H_2O (ber. 56.89, 4.59), WÄCHTER; gef. 56.87 PbO , 4.68 H_2O . LEWIS (24). Das des Handels enthält $Ba(ClO_3)_2$, das durch fraktionierte Kristallisation nicht zu entfernen ist. SODEAU.

c) *Bleiperchlorate*. — Zuerst von SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 46, (1831) 306) erhalten.

c¹) *Basisch*. a) *Von unbekannter Zusammensetzung*. — Nach (1) unter β werden bei stark überschüssigem $PbCO_3$ undeutliche matte Kristalle erhalten, die mit W. in l. Salz β und einen weißen Rückstand zerfallen. Letzterer ist wahrscheinlich ein sehr basisches Salz. MARIIGNAC (*Recherches, Genève* 1855, 63; *J. B.* 1855, 399).

β) $PbO, Pb(ClO_4)_2, 2H_2O$. — 1. Kochen der konz. Lsg. von c²) mit nicht stark überschüssigem $PbCO_3$ und Verdunsten des Filtrats. — 2. Nach α). — Man erhält bei derselben Temp., zuweilen in derselben Lsg. zweierlei Kristalle β^1) und β^2) von derselben Zus. Ein Uberschuß von $PbCO_3$ scheint die B. von β^2) zu befördern. Umgekehrt gibt dessen Lsg. beim Umkristallisieren aus reinem W. sehr häufig β^1). — β^1) bleibt an der Luft glänzend und durchsichtig, β^2) wird bald matt. — Monoklin prismatisch. β^1) 1.5484 : 1 : 1.9039; $\beta = 116^{\circ} 35'$. Prismen von $m\{110\}$, am Ende vorherrschend $c\{001\}$, klein: $\rho\{101\}$, $\sigma\{201\}$, $\gamma\{211\}$. $(110) : (1\bar{1}0) = *108^{\circ} 10'$; $(001) : (110) = *74^{\circ} 36'$; $(110) : (10\bar{1}) = *67^{\circ} 20'$; $(001) : (201) = 92^{\circ} 57'$; $(001) : (211) = 92^{\circ} 20'$; $(2\bar{1}1) : (2\bar{1}\bar{1}) = 75^{\circ} 25'$. β^2) 0.9939 : 1 : 0.6625; $\beta = 93^{\circ} 8'$. Rhombendodekaeder ähnliche Kombination von $m\{110\}$, $r\{101\}$, $\rho\{101\}$, $q\{011\}$, schmal $\xi\{121\}$. $(110) : (1\bar{1}0) = *89^{\circ} 43'$; $(011) : (01\bar{1}) =$

*66° 58'; (110):(101) = *68° 16'; (101):(101) = 67° 21'; (121):(121) = 96° 58'; (101):(011) = 45° 30'; (101):(011) = 46° 36'. MARIGNAC (*a. a. O.*; *Oeuvres* I, 402). Außerdem rhombisch bipyramidal in Form β^3), C. F. RAMMELSBERG (*Handb. kryst.-phys. Chem.*, Leipzig, 1881, I, 318), und in einer Form β^4), die von MARIGNAC als $KClO_4 \cdot 7PbO(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ [s. dieses] betrachtet wird, aber möglicherweise identisch mit $PbO \cdot Pb(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ist. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig, 1908, II, 186). β^3) 0,5614 : 1 : 0,6451. Beobachtete Formen: m {110}, n {120}, a {100}, b {010}, c {001}, o {111}, q {021}, t {041}, r {101}, s {102}. (110):(110) = *58° 38'; (021):(021) = 75° 32'; (041):(041) = 42° 22'; (111):(111) = 45° 54'; (111):(111) = 87° 0'; (111):(111) = 74° 24'; (101):(100) = *41° 2'; (102):(001) = 29° 53'. Vgl. GROTH. — Verliert bei 100° 1 Mol. H_2O (gef. für β^1) 2,99, für β^2) 2,92%; ber. 2,70); beim Glühen mit Na_2CO_3 außer H_2O auch O (gef. für β^1) 32.12%, β^2) 32.57; ber. für $2H_2O + 8O + CO_2$ 31.26). MARIGNAC.

| Berechnet | | MARIGNAC.
Gefunden | |
|-----------|-----|-----------------------|-----------|
| | | β^1 | β^2 |
| 2PbO | 446 | 66.63 | 66.64 |
| 2Cl | 71 | 10.67 | 10.71 |

c²) *Normal*. $Pb(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$. — Lösen von $PbCO_3$ in $HClO_4$. — Nadeln. MARIGNAC. Rhombisch (bipyramidal?); 0,7668 : 1 : 1,0904. Beobachtete Formen: x {121}, o {111}, y {112}, n {120}, a {100}, b {010}, c {001}. (111):(111) = *64° 12'; (111):(001) = *60° 50'; (121):(001) = 68° 59'; (112):(001) = 41° 51'; (120):(010) = 33° 6'. Übereinstimmung zwischen gemessenen und ber. Werten schlecht! RAMMELSBERG. Vgl. a. GROTH (184). — Verliert H_2O weder in der Leere noch bei 100°. ROSCOE (*Ann.* 121, (1862) 356). Äußerst ll. in Wasser. MARIGNAC. Die gesättigte Lsg. (durch Eintragen von techn. $PbCO_3$ in w. $HClO_4$ -Lsg. und Eindampfen) enthält etwa 78% $Pb(ClO_4)_2$, hat D. 2,6, greift die Haut nicht an und ist als Ersatz für Thouletsche Lsg. bei Best. der D. geeignet. A. THIEL u. L. STOLL (*Ber.* 53, (1920) 2003). — Gef. 44,78% Pb, 42,22 ClO_4 (ber. 45,00, 43,26). ROSCOE.

III. Blei, Chlor und Stickstoff. A. *Bleichlorid-Ammoniak*. A¹. *Mit zweiwertigem Blei*. a) *Allgemeines*. — Getrocknetes NH_3 wird in Wochen von $PbCl_2$ nicht merklich aufgenommen. F. EPHRAIM (*Z. physik. Chem.* 83, (1913) 218).

b) $2PbCl_2 \cdot 3NH_3$. — 1. 100 T. $PbCl_2$ verschlucken höchst langsam unter geringem Aufschwellen 9,31 NH_3 (ber. 9,18). H. ROSE (*Pogg.* 20, (1830) 157). — 2. Aus $PbCl_2$ durch $(NH_4)_2C_2H_3O_2$ -Lsg. in Kristallen. J. WHITE (*Am. Chem. J.* 35, (1906) 218).

c) $PbCl_2 \cdot 2NH_3$. — Aus $PbCl_2$ und nicht getrocknetem NH_3 . Gef. auf 6,44 g $PbCl_2$ Aufnahme von 0,79 g NH_3 (ber. 0,79). — Dampfspannung 760 mm bei etwa 76°. Dissoziationswärme 12,40 WE. Nach Absaugen unter Erhitzen und Abkühlen wird das NH_3 nur teilweise wieder aufgenommen. EPHRAIM (218, 204).

A². *Mit vierwertigem Blei*. a) $PbCl_4 \cdot 2NH_3$. — Man leitet trocknes NH_3 in eine ziemlich konz. Lsg. von $PbCl_4$ in Chloroform, ohne völlig zu neutralisieren. — Orangegelb. Raucht an der Luft. Beim Stehen zers. J. M. MATTHEWS (*J. Am. Chem. Soc.* 20, (1898) 825).

b) $PbCl_4 \cdot 4NH_3$. — Aus weniger konz. $PbCl_4$ -Lsg. bei längerer Einw. von NH_3 als unter a). Starke Erwärmung. — Weiß. Luftbeständig. MATTHEWS.

| a) | MATTHEWS. | | b) | MATTHEWS. | |
|----------------------|-----------|--------|----------------------|-----------|-------|
| Pb | 54.16 | 53.75 | Pb | 49.88 | 49.30 |
| Cl | 37.00 | 37.42 | Cl | 34.05 | 33.76 |
| NH_3 | 8.85 | 9.16 | NH_3 | 16.07 | 15.81 |
| $PbCl_4 \cdot 2NH_3$ | 100.01 | 100.33 | $PbCl_4 \cdot 4NH_3$ | 100.00 | 98.87 |

B. Ammoniumbleichchloride. B¹. Mit zweiwertigem Blei. a) Allgemeines und Verschiedenes. — Gemische von NH_4Cl und PbCl_2 lassen sich durch Schm. nicht verflüssigen. Bei 50 Mol.-% NH_4Cl scheint die M. etwas zu sintern. Vielleicht ist nur ein sehr kleines Gebiet des Flüssigen nahe dem fl. PbCl_2 vorhanden, während alle anderen Gemische unmittelbar aus dem festen in den Gaszustand übergehen. K. HACHMEISTER (*Z. anorg. Chem.* 109, (1920) 182). — Bei 20° ist 0.52 n. NH_4Cl -Lsg. mit PbCl_2 und $(\text{NH}_4)\text{Pb}_2\text{Cl}_5$ im Gleichgewicht (Konz. des PbCl_2 0.0127 äq.-n.). Die Löslichkeit des PbCl_2 sinkt mit steigendem NH_4 -Gehalt, bis dieser 2 n. wird (Einfluß der Cl' -Ionen), und steigt dann wegen der überwiegenden B. des Komplexsalzes. In 1000 g sd. Lsg. sind 1.277 Aeq. NH_4Cl und 0.160 PbCl_2 oder in 1 l W. 1.404 und 0.176. J. N. BRÖNSTED (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* [7] 5, (1910) 451; *Z. physik. Chem.* 77, (1911) 129; *C.-B.* 1911, I, 1109 [I]). — Es gibt nur $(\text{NH}_4)\text{Pb}_2\text{Cl}_5$ unter den gewöhnlichen Bedingungen, BRÖNSTED, $(\text{NH}_4)\text{Pb}_2\text{Cl}_5$ und $(\text{NH}_4)_2\text{PbCl}_4$, W. W. RANDALL (*Am. Chem. J.* 15, (1893) 495, 503), während die andern aus konz. Lsgg. erhaltenen Ndd. Gemenge sind. H. FONZES-DIACON (*Bull. soc. chim.* [3] 17, (1897) 347, 348). Werden gewogene Mengen NH_4Cl und PbCl_2 mit einer bestimmten Menge W. erhitzt, wobei sich am NH_4 -Ende die Gemenge lösen, die Gemische krist. gelassen, mehrere Tage lang bei 25° geschüttelt, wobei auch am Pb -Ende Gleichgew. erreicht wird, und Lsgg. sowie Bodenkörper analysiert, so ergibt sich nach H. W. FOOTE u. L. H. LEVY (*Am. Chem. J.* 37, (1907) 120):

| | | | | | | | | | | | | | |
|----------------------|----------------|--|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| In Lsg. | { | % NH_4Cl | 28.41 | 27.89 | 27.71 | 27.45 | 26.25 | 24.69 | 21.59 | 17.97 | 13.51 | 11.47 | 10.25 |
| | | % PbCl_2 | 1.17 | 1.22 | 0.99 | 0.93 | 0.75 | 0.85 | 0.35 | 0.29 | 0.17 | 0.12 | 0.11 |
| Im Bodenkörper | { | % NH_4Cl | 95.06 | 50.80 | 12.30 | 10.27 | 10.24 | 10.46 | 10.56 | 9.62 | 8.93 | 8.71 | 8.52 |
| | | % PbCl_2 | 3.22 | 47.70 | 87.04 | 88.61 | 89.04 | 88.74 | 88.42 | 89.92 | 90.76 | 90.88 | 91.20 |
| Zus. d. Bodenkörpers | | NH_4Cl mit $(\text{NH}_4)\text{Pb}_2\text{Cl}_5$ | | | | | | | | | | | |
| | | | $(\text{NH}_4)\text{Pb}_2\text{Cl}_5$ (ber. 8.78 NH_4Cl , 91.22 PbCl_2) | | | | | | | | | | |
| | In Lsg. | { | % NH_4Cl | 2.71 | 2.81 | 2.78 | 2.79 | | | | | | |
| | | | % PbCl_2 | 0.06 | 0.04 | 0.01 | 0.02 | | | | | | |
| | Im Bodenkörper | { | % NH_4Cl | 7.30 | 7.24 | 5.87 | 1.51 | | | | | | |
| | | | % PbCl_2 | 92.60 | 92.70 | 93.72 | 98.22 | | | | | | |
| Zus. d. Bodenkörpers | | | $(\text{NH}_4)\text{Pb}_2\text{Cl}_5$ mit NH_4Cl | | | | | | | | | | |

Die Zus. des Bodenkörpers, die sich $(\text{NH}_4)_2\text{Pb}_3\text{Cl}_{13}$ (ber. 10.36% NH_4Cl) nähert, rührt wohl daher, daß sich dem feinen Pulver von $(\text{NH}_4)\text{Pb}_2\text{Cl}_5$ beim Trocknen zwischen Fließpapier NH_4 -reiche Mutterlauge beimengt. [S. a. unter b, α]. Im Dilatometer ergeben Gemenge von $(\text{NH}_4)\text{Pb}_2\text{Cl}_5$ und NH_4Cl bei 0° bis 70° keine unregelmäßige Aenderung im Vol., sodaß sehr wahrscheinlich bei 0° bis 70° nur $(\text{NH}_4)\text{Pb}_2\text{Cl}_5$ besteht. FOOTE u. LEVY (123). Letzteres trifft zu. Außer $(\text{NH}_4)\text{Pb}_2\text{Cl}_5$ ergeben die Gleichgewichtskurven der wss. Lsgg. bei 17° und 50° zwei eutektische Punkte: PbCl_2 - $(\text{NH}_4)\text{Pb}_2\text{Cl}_5$ und $(\text{NH}_4)\text{Pb}_2\text{Cl}_5$ - NH_4Cl . Ueber 70° ist noch $(\text{NH}_4)_2\text{PbCl}_4$ existenzfähig. Die diesem und PbCl_2 entsprechenden Teile der Kurven schneiden sich in einem dritten eutektischen Punkt unter einem Winkel von nahezu 0°. Die Kurve verläuft in diesem Punkte etwa wagerecht. N. DEMASSIEUX (*Compt. rend.* 156, (1913) 892). Es konnten $(\text{NH}_4)\text{Pb}_2\text{Cl}_5$ und $(\text{NH}_4)\text{PbCl}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ dargestellt werden. Die Doppelchloride, -bromide und -jodide sind vollkommen entsprechend den K-Verbb. zusammengesetzt. Keine der von ANDRÉ beschriebenen Verbb. existiert. H. L. WELLS u. W. K. JOHNSTON (*Am. J. sci.* (Sill.) [3] 46, (1893) 25; *Z. anorg. Chem.* 4, (1893) 118 [II]). Auch $(\text{NH}_4)\text{PbCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist ein Gemenge von $(\text{NH}_4)\text{Pb}_2\text{Cl}_5$ mit NH_4Cl und Mutterlauge. H. L. WELLS (*Am. Chem. J.* 37, (1907) 119, *Fußnote*). Nach der Theorie müßte bei $(\text{NH}_4)_6\text{PbX}_6$ die Grenze für die B. der „Perhalogenide“ und müßten alle über $(\text{NH}_4)_6\text{PbX}_6$ unbeständig sein. D. CARNEGIE (*Am. Chem. J.* 15, (1893) 11). — Ein Doppelsalz wurde von BECQUEREL elektro-

lytisch in Nadeln erhalten. — Die gemischte Lsg. von NH_4Cl und PbCl_2 wird nicht durch H_2SO_4 gefällt. THÉNARD. — Die Doppelsalze können durch Lösen von PbCl_2 in NH_4Cl -Lsg. oder durch Einw. von PbO auf NH_4Cl -Lsg. erhalten werden. Nur die letztern liefern beim Erhitzen mit W. im geschlossenen Rohr Bleioxychloride, sodaß sie trotz der gut auf die Formel stimmenden gef. Werte vielleicht Oxychlorid (gebunden oder nicht) enthalten, während die ersteren, zuweilen bei gleicher Formel, PbCl_2 geben. G. ANDRÉ (*Ann. Chim. Phys.* [6] 3, (1884) 111 [III]). Die letztern bilden sehr harte und sehr fest an den Gefäßwänden haftende Kristallkrusten. ANDRÉ (III, 106). Kocht man, ähnlich der letzten Darst.-Art, Lsgg. von PbCl_2 in NH_4Cl mit NH_3 , so entsteht keine der komplizierten Verbb. von ANDRÉ, sondern mit PbCl_2 verunreinigtes NH_4Cl (zuweilen in durchsichtigen zugespitzten langen Kristallen), bei Ggw. von viel NH_3 Bleioxychlorid [s. $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$]. WELLS u. JOHNSTON (II, 125).

b) $(\text{NH}_4)_2\text{Pb}_2\text{Cl}_5$. — S. a. unter a). — α) *Wasserrfrei*. — 1. Man läßt die Lsg. von PbCl_2 in h. 30% ig. NH_4Cl -Lsg. langsam erkalten, wäscht mit sehr verd. NH_4Cl -Lsg., zentrifugiert sorgfältig und trocknet. FONZES-DIACON (348). Man löst in 1 l gesättigter sd. NH_4Cl -Lsg. (a) 8, (b) 12, (c) 16, (d) 20, (e) 40 g krist. PbCl_2 und läßt in Wattepackung erkalten. RANDALL (496). Man löst unter Erhitzen (a) 501 g NH_4Cl und 25.86 g PbCl_2 in 1483 ccm W., (b) 160 g NH_4Cl und 6.56 PbCl_2 in 1838 ccm W. und läßt bei 25° krist. FOOTE u. LEVY (122). Aus h. Lsgg. von PbCl_2 in NH_4Cl wie d), unter sehr verschiedenen Bedingungen; und zwar (a) 100 g NH_4Cl , 30 g PbCl_2 , 1000 ccm; (b) 100, 20, 1000; (c) 200, 15, 550; (d) 200, 60, 700. WELLS u. JOHNSTON (II, 120). Bildungsaffinität für 1 g-Mol. bei 18° (nach el. Messungen) $2804 + 7.6 (1-18)$ cal., bei 100° (tensimetrische und thermometrische Best.) 3195 cal. BRÖNSTED. — 2. Zuweilen aus Lsgg. von PbJ_2 in NH_4Cl -Lsg. beim Erkalten. WELLS u. JOHNSTON (II, 127). — S. a. unter i). — Rhombische feine, stark lichtbrechende Pyramiden, mit stärkerer Entw. des Brachypinakoids als $(\text{NH}_4)_2\text{PbCl}_4$ und mit Basisfläche. RANDALL. Monokline Kristalle, FONZES-DIACON, FOOTE u. LEVY; nach (1, a) größer als nach (1, b), aber augenscheinlich dieselbe Verb. [s. unter c)]. FOOTE u. LEVY. Farblose durchsichtige kurze Prismen, gewöhnlich doppelt begrenzt und der Form nach scheinbar rhombisch. Bleibt beim Trocknen glänzend. WELLS u. JOHNSTON. — Spez. Wärme zwischen 0° und 19° 0.0866, Mol.-Wärme 52.78. J. N. BRÖNSTED (*Z. Elektrochem.* 18, (1912) 714). W. zers.; schwache Säuren und KOH lösen. FONZES-DIACON. Dissoziation in sd. Lsg. derart, daß 1.26 g-Aeq. in 1 l als freies NH_4Cl vorhanden sind. BRÖNSTED (I).

| Berechnet | RANDALL. | | | | |
|---|---|--|--------------------|-----------------|-------------------|
| | (1, a) | (1, b) | Gefunden (1, c) | (1, d) | (1 e) |
| NH_4 2.79 | | | | | 3.09 3.14 |
| Pb 67.91 | 67.58 67.49 | 67.38 67.44 | 67.21 67.38 | 67.38 67.29 | 67.45 67.55 67.64 |
| | | (1, a) | WELLS u. JOHNSTON. | | (1, d) |
| NH_4 | 2.95 | 2.36 2.67 | (1, b) | (1, c) | |
| Pb | 67.93 | 67.38 67.36 | 66.26 67.56 | 66.94 66.76 | 68.00 67.28 |
| Cl | 29.12 | 29.08 29.14 | | 29.16 29.24 | |
| $(\text{NH}_4)_2\text{Pb}_2\text{Cl}_5$ | 100.00 | 99.82 99.17 | | | |
| | Berechnet für | | FOOTE u. LEVY. | | |
| | $(\text{NH}_4)_2\text{Pb}_2\text{Cl}_5$ | $(\text{NH}_4)_3\text{Pb}_5\text{Cl}_{12}$ | nach | Gefunden (1, a) | (1, b) |
| NH_4Cl | 8.78 | 10.36 | | | 9.68 9.67 |
| PbCl_2 | 91.22 | 89.64 | 90.09 | 89.94 89.96 | 90.50 |

Da die Lsgg. viel überschüssiges NH_4Cl enthalten, ist in beiden Fällen die erste Formel anzunehmen. FOOTE u. LEVY (123).

Bei FONCES-DIACON keine Analyse. — Ans PbJ_2 nach (2) gef. 66.82% Pb, 28.76 Cl, 1.44 Jod. WELLS u. JOHNSTON.

β) Mit 3 Mol. H_2O . — Aus dem W., das zur Zers. von $(NH_4)_6PbCl_8$, H_2O gedient hat [s. unter $Pb(OH)Cl$ auf S. 349] durch Konz. und Stehenlassen. — Glimmerartige stark glänzende Blättchen. G. ANDRÉ (*Compt. rend.* 96, (1883) 1502 [I]; *Bull. soc. chim.* [2] 40, (1883) 15 [II]; III, 109).

| | Berechnet | ANDRÉ.
Gefunden | |
|--------|-----------|--------------------|-------|
| NH_3 | 2.56 | 2.80 | 2.91 |
| Pb | 62.39 | 61.98 | 62.25 |
| Cl | 26.75 | 26.64 | |

c) $(NH_4)_3Pb_5Cl_{13}$ (?). — Besteht nicht. FOOTE u. LEVY. [Siehe b, α].

d) $(NH_4)PbCl_3, \frac{1}{3}H_2O$ (?). — Ist verunreinigtes b, α). WELLS. [Siehe S. 358.] — 1. 5 g PbO werden in 200 ccm nahezu k. gesättigter sd. NH_4Cl -Lsg. gel. WELLS u. JOHNSTON (II, 120, 123). — 2. Man löst 25 g $PbCl_2$ in 700 ccm h. NH_4Cl -Lsg., die noch konzentrierter als k. gesättigt ist, entfernt die Kristalle aus der Lsg. vor ihrem vollständigen Erkalten, preßt schnell zwischen Fließpapier und trocknet an der Luft. Bei vollständigem Erkalten krist. NH_4Cl auf dem Doppelsalz. — Diese wasserfreie Verb. (oder eine dimorphe Form von $(NH_4)Pb_2Cl_5$) bildet wohl die Hauptmenge der Abscheidung aus glänzenden quadratischen Plättchen mit diagonalen Strichen, die nach g) oder leicht durch langsames Erkalten von 400 ccm Lsg. von 250 g NH_4Cl und 25 g $PbCl_2$ entsteht, in letzterem Falle oft so reichhaltig, daß das Ganze zu einer lockern M. wird. WELLS u. JOHNSTON. — Kristallinisch, ANDRÉ; farblose durchsichtige prismatische Kristalle. WELLS u. JOHNSTON.

| | nach | WELLS u. JOHNSTON. | | (2) | |
|--------|-------|--------------------|-------|-------|-------|
| | | (1) | | | |
| NH_4 | 5.33 | | 5.22 | | 5.45 |
| Pb | 61.33 | 61.84 | 61.88 | 61.12 | 60.60 |
| Cl | 31.56 | 31.64 | 31.78 | 31.78 | 31.79 |
| H_2O | 1.78 | | | | 1.78 |

$(NH_4)PbCl_3, \frac{1}{3}H_2O$ 100.00

e) $(NH_4)_2PbCl_4$ (?). — Besteht nicht. FOOTE u. LEVY. — 1. Aus 100% ig. NH_4Cl -Lsg. wie b), FONCES-DIACON (349); aus 50 g krist. $PbCl_2$ in 1 l sd. NH_4Cl -Lsg. beim Erkalten in Wattepackung. RANDALL (496). 15 g $PbCl_2$ lösen sich erst in 300 ccm k. gesättigter NH_4Cl -Lsg. beim Kochen. Nach mehrtägigem Stehen in Wattepackung hat man zwei Lagen Kristalle, von denen die obere 65.35% NH_4Cl , die untere 20.78 enthält (ber. 27.82). FOOTE u. LEVY (123). — 2. Entsteht vielleicht, wenn man den Nd. nach h) gleich nach seiner B. ans fast mit NH_4Cl gesättigten w. Lsgg. auf große Mengen Fließpapier gießt, sodaß die Fl. möglichst schnell aufgezogen wird. $(NH_4)Pb_2Cl_5$ ist nicht zugegen. WELLS u. JOHNSTON (II, 123). — Irisierende Blättchen des tetragonalen Systems. FONCES-DIACON. Ziemlich große, mehr oder weniger klare rhombische Pyramiden. RANDALL. W. zers. Starke Säuren und KOH lösen. FONCES-DIACON.

| | Berechnet | | RANDALL.
Gefunden | |
|--------|-----------|-------|----------------------|-------|
| NH_3 | 8.85 | 8.70 | 8.94 | 8.63 |
| Pb | 53.76 | 53.79 | 53.66 | 54.10 |

Gef. nach (2) 51.13 und 53.69% Pb (ber. 53.77). WELLS u. JOHNSTON.

f) $(NH_4)_4PbCl_6, H_2O$. — Man rührt lange das fein gepulverte Gemisch der Bestandteile in ber. Mengen mit W. und löst in dieser inkongruenten Lsg. unter Erwärmen einen sehr kleinen Ueberschuß des Gemischs. Häufig scheidet sich nur $PbCl_2$ statt der Doppelverb. ab. — Kristalle. W. zers.;

die Zus. der fl. Phase des Gleichgewichtssystems bei 40° ist 11.08% NH₃, 0.06 Pb, 21.56 Cl (6.074: 0.075: 6). E. RIMBACH u. K. FLECK (*Z. anorg. Chem.* 94, (1916) 154).

| | Berechnet | RIMBACH u. FLECK. | | | |
|------------------|-----------|-------------------|-------|-------|-------|
| | | I. | | II. | |
| | | Gefunden | | | |
| Pb | 40.59 | 40.61 | 40.51 | 40.53 | 40.52 |
| Cl | 41.72 | 41.72 | 41.72 | 41.71 | 41.71 |
| H ₂ O | 3.53 | 3.31 | | | |

g) (NH₄)₀Pb₂Cl₁₃·2¹/₂H₂O(?). — Ist ein Gemenge der Bestandteile. RANDALL (500). — Züfugen von PbCl₂ (90 g) zu w. gesättigter NH₄Cl-Lsg. (200 g NH₄Cl: 200 g W.), heiß filtrieren und abkühlen lassen. ANDRÉ (I; III, 105). 200 g sd. W. können nicht 200 g NH₄Cl, noch weniger gleichzeitig das PbCl₂ lösen. Auch unter veränderten Vers.-Bedingungen nicht zu erhalten. RANDALL. — Stark perlmutterglänzende Blättchen. Nach einigen Tagen glanzlos. Wl. in k. W. — Gef. 14.03% NH₃, 38.26 u. 38.20 Pb, 42.53 Cl (ber. 14.13, 38.24, 42.63). ANDRÉ (III).

h) (NH₄)₁₁Pb₂Cl₁₅·3¹/₂H₂O(?). — Es gilt dasselbe wie für g). RANDALL. Ist wohl ein Gemenge von e) mit NH₄Cl. Alle diese Gemenge sind wasserfrei nach kürzern Trocknen an der Luft. WELLS u. JOHNSTON (II, 123). — Darst. und Eigenschaften wie bei g). — Gef. 15.40% NH₃, 34.35 Pb, 44.10 Cl (ber. 15.48, 34.28, 44.09). ANDRÉ (I; III, 105).

i) (NH₄)₆PbCl₈·H₂O(?). — Gemenge der Bestandteile. RANDALL (500). — 1. Man gießt, sobald sich PbCl₂ vollständig in h. (NH₄)Cl-Lsg. (1:1) gel. hat [s. unter g) und h)], die Lsg. ab und sammelt die ersten Kristalle. ANDRÉ (I; III, 105). — 2. Man sättigt h. konz. NH₄Cl-Lsg. (1:1) mit PbO, digeriert 2 bis 3 Stdn. nahe bei Siedhitze und dekantiert. In verdünnterer Lsg. bilden sich l) und m). ANDRÉ (I; II, 15; III, 106). So entsteht mit NH₄Cl vermischtes (NH₄)Pb₂Cl₅. RANDALL (503). — Eigenschaften wie bei l). ANDRÉ.

| | Berechnet | ANDRÉ. | |
|-----------------|-----------|--------|----------|
| | | nach | Gefunden |
| | | (1) | (2) |
| NH ₃ | 16.53 | 16.12 | 16.13 |
| Pb | 33.54 | 33.52 | 33.97 |
| Cl | 46.02 | 45.34 | 45.48 |

k) (NH₄)₉PbCl₁₁·1¹/₂H₂O(?). — Ist ein Gemenge. RANDALL (499). — Man sättigt k. gesättigte NH₄Cl-Lsg. in der Siedhitze mit PbCl₂, filtriert, läßt erkalten und trocknet auf Papier. ANDRÉ (I, 435; III, 104). So entsteht bei 8 bis 40 g PbCl₂ auf 1 l NH₄Cl-Lsg. im wesentlichen (NH₄)Pb₂Cl₅, bei 50 g (NH₄)₂PbCl₄. RANDALL (498). — Kristallinischer Nd. Wenig k. W. scheidet PbCl₂ ab. Verd. KOH färbt gelb. — Gef. 19.15% NH₃, 26.36 Pb, 49.87 Cl (ber. 19.45, 26.32, 49.65). ANDRÉ.

l) (NH₄)₁₀PbCl₁₂·H₂O(?). — Man erhitzt 25 g fein gepulvertes PbO mit der Lsg. von 100 g NH₄Cl in 200 ccm W. 1¹/₂ Stdn. fast zum Kochen, filtriert und läßt erkalten. ANDRÉ (I, 436; III, 106). So entsteht ein Gemenge von etwa 2 T. (NH₄)₂PbCl₄ mit 1 T. NH₄Cl. RANDALL (503). — Harte fest haftende Kristallkrusten. Erhitzen mit W. im zugeschm. Rohr, langsamer schon k. W., zers. zu PbCl₂ ohne B. von Oxychlorid. (Unterschied von h.) ANDRÉ (II, 16; III, 107). [S. a. unter a.)]

| | Berechnet | ANDRÉ. | |
|-----------------|-----------|----------|-------|
| | | Gefunden | |
| NH ₃ | 20.45 | 20.22 | 20.36 |
| Pb | 24.90 | 24.34 | 25.15 |
| Cl | 51.28 | 51.10 | |

m) $(\text{NH}_4)_{18}\text{PbCl}_{20}\cdot 4\text{H}_2\text{O}(\?)$. — Man verfährt wie bei l), erhitzt aber nicht länger, als bis sich das PbO gel. hat. ANDRÉ (I; III, 106). So entstehen NH_4Cl -Kristalle, die PbCl_2 -Kristalle einschließen. RANDALL (502). Scheidet sich häufig aus den k. oder nahezu k. Lsgg. ab. Ist in ungewöhnlicher Form krist., mit PbCl_2 verunreinigtes NH_4Cl . WELLS u. JOHNSTON (II, 124). — Eigenschaften wie bei l). ANDRÉ. Glänzende beinahe würfelförmige Kristalle. WELLS u. JOHNSTON.

| | Berechnet | ANDRÉ.
Gefunden | |
|---------------|-----------|--------------------|-------|
| NH_3 | 23.30 | | |
| Pb | 15.76 | 15.44 | 15.38 |
| Cl | 54.07 | | 54.04 |

Wurde von ANDRÉ vor der Analyse jedenfalls nicht auf geeignete Weise getrocknet. WELLS u. JOHNSTON.

B². *Blei(4)-Verbindungen. Ammoniumplumbichloride.* a) $(\text{NH}_4)_2\text{PbCl}_6$. — Salz der Plumbichloridchlorwasserstoffsäure. — 1. Aus H_2PbCl_6 [S. 343] durch NH_4Cl gefällt: Man löst PbO_2 in k. konz. HCl im geschlossenen Rohr, setzt zu k. konz. NH_4Cl -Lsg., wäscht mit dieser bei 0° und preßt ab. Aeußerst geringe Ausbeute der verunreinigten Verb. J. NIKOLJUKIN (*J. russ. phys. Ges.* 17, (1885) 1, 200; *Ber.* 18, (1885) *Ref.* 370). Die von NIKOLJUKIN zum Auswaschen benutzte NH_4Cl -Lsg. zers. das Salz. CLASSEN u. ZAHORSKI (103). Man sättigt die Aufschwemmung von 1 T. PbCl_2 in 20 T. konz. HCl bei 10° bis 15° mit Cl , kühlt die dunkelgelbe klare Fl. in Eis, gießt dazu die ebenso gekühlte Lsg. der ber. (oder größeren) Menge NH_4Cl in dem zehnfachen Gew. W. (bei konz. Lsg. ist Verunreinigung der Doppelverb. zu befürchten), zieht nach 15 Min. die Fl. von dem gelben, leicht grünstichigen Nd. ab, bringt ihn in einem mit Eis gekühlten Trichter vor die Saugpumpe, spült mit eiskühlem A. einigemale nach und trockenet zwischen Fließpapier bei gewöhnlicher Temp. Ausbeute auf 30 g PbCl_2 31 g (ber. 49). Die Mutterlauge scheidet in starker Kälte nach längerer Zeit Kristalle von der Größe eines Stecknadelkopfes aus. H. FRIEDRICH (*Ber. Böhm. Ges.* 1889, 161; *Chem. Listy* 1890, 67; *Monatsh.* 14, (1893) 507; *Ber.* 26, (1893) 1434). [S. a. MATHEWS, S. 341.] Man fügt schwach verd. HCl bei 0° zu überschüssigem PbO_2 , filtriert schnell durch Asbest, versetzt mit k. gesättigter Lsg. von NH_4Cl in verd. HCl , bis sich ein reichlicher Nd. abgeschieden hat, preßt zwischen Papier und trockenet an der Luft. H. L. WELLS (*Z. anorg. Chem.* 4, (1893) 338). Man setzt, um gute Kristalle zu erhalten, zu H_2PbCl_6 10%ige NH_4Cl -Lsg. in mäßig verd. HCl , gießt nach mehr als 2½ Stdn. die Mutterlauge ab, saugt ab und trockenet auf Thontellern bei 50°. ELBS u. NÜBLING (778). Man fällt mit konz. wss. Lsg. (10 g NH_4Cl), worauf sofort abgenutscht und mit sehr wenig k. mit Cl gesättigtem W. gewaschen wird, FRÄNKEL; mit der Lsg. der ber. Menge NH_4Cl in der 10fachen Menge W. (Ausbeute 70%). A. SEYEWETZ u. P. TRAWITZ (*Compt. rend.* 136, (1903) 686 [I]; *Bull. soc. chim.* [3] 29, (1903) 457 [II]). Fällt bei mäßiger Konz. der Bestandteile sofort aus. A. GUTBIER u. M. WISSMÜLLER (*J. prakt. Chem.* [2] 90, (1914) 498); M. WISSMÜLLER (*Zur Kenntnis des vierwert. Bleis, Dissert., Erlangen* 1916, 24). Aus der Lsg. von $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ in k. konz. HCl beim Schütteln mit NH_4Cl . K. ELBS u. F. FISCHER (*Z. Elektrochem.* 7, (1900/1) 345). Man gießt die tief gelbe Lsg. von $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4$ in konz. HCl zu verd. HCl , die mit NH_4Cl gesättigt ist. A. HUTCHINSON u. W. POLLARD (*J. Chem. Soc.* 69, (1896) 219). — 2. Man elektrolysiert starke HCl , die bei 0° mit PbCl_2 gesättigt und mit etwas NH_4Cl versetzt ist, bei 0° mit 0.5 Amp./qdm mehrere Stdn. zwischen Pt-Elektroden, von denen die Kathode zweckmäßig in Pergamentpapier eingehüllt wird. Zur

Darst. wegen der geringen Löslichkeit des PbCl_2 nicht verwendbar. F. FOERSTER (*Z. Elektrochem.* 3, (1896/97) 527). — 3. Man schwemmt 125 g PbCl_2 in 500 ccm (oder 125 g PbSO_4 in 1 l) HCl auf, setzt unter Kühlung, damit die Temp. unter 30° bleibt, 130 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ in Anteilen von 15 bis 20 g unter Schütteln zu, bis eine Probe des Nd. völlig l. in wenig W. ist, wäscht mit etwas HCl und trocknet bei 60° . 2 Stdn. Ausbeute nahezu theoretisch. Sehr rein. SEYEWETZ u. TRAWITZ (I; II, 458).

Gelber [hellgelber, WISSMÜLLER] kristallinischer Nd., WELLS, FRÄNKEL; etwas grünstichig, aus mkr. Oktaedern mit Würfelflächen; aus der Mutterlauge nach KOEHLIN reguläre (wie $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_2$) Würfel mit Oktaeder, meist in ebenmäßiger Ausbildung, mit matten Flächen. FRIEDRICH. Citronengelbe reguläre Oktaeder, isomorph mit $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$. ELBS u. NÜBLING. — Nicht hygroskopisch; schmeckt süßlich, zusammenziehend; verhältnismäßig beständig. FRIEDRICH. — An der Luft, WISSMÜLLER, auch an feuchter beständig. ELBS u. NÜBLING. Wird bei 100° kräftig orangerot, beim Abkühlen wieder hellgelb. WISSMÜLLER. Bei 115° mehrere Stdn. unzers., kurze Zeit auch bei beträchtlich höherer Temp. ELBS u. NÜBLING. Zers. sich bei 120° , NIKOLJUKIN; bei etwa 225° . WELLS (338). Dabei wird es dunkel orangegelb, entweicht Cl , sublimiert schließlich NH_4Cl und hinterbleibt PbCl_2 (gef. 60.94, 60.94, 61.01, 61.03%), bei vorsichtigem Erhitzen als lockeres Pulver, bei stärkerem zu einer gelben Fl. geschm. FRIEDRICH. — L. in wenig W.; ein Ueberschuß zers. [auch FRIEDRICH] zu PbO_2 . SEYEWETZ u. TRAWITZ. Wenig W. scheidet PbCl_2 ab, viel bildet tief braunes PbO_2 -Hydrosol [s. S. 227]. A. GURBIER u. E. SAUER (mit M. WISSMÜLLER) (*Z. Chem. Ind. Koll.* 12, (1913) 171). — L. in k. konz. HNO_3 ohne Zers.; beim Erwärmen werden Cl und Stickstoffoxyde frei und fällt ein Ndd., zll. in W. Aehnlich wirken verd. HNO_3 und verd. H_2SO_4 . Konz. k. H_2SO_4 scheidet PbCl_4 ab. FRIEDRICH. Rauchende H_2SO_4 , D. 1.879, liefert in heftiger Rk. PbCl_4 ; weniger starke keine bestimmbar Mengen. J. M. MATTHEWS (*J. Am. Chem. Soc.* 20, (1898) 818). Zll. in konz. HCl zu einer klaren Fl., die in der Wärme Cl entwickelt, ohne daß PbCl_2 fällt. Dieses scheidet sich durch verd. HCl ab, die im übrigen wie die konz. wirkt. FRIEDRICH. Am besten l. in 20%ig. HCl , etwa 0.25 g in 100 ccm bei Zimmerwärme. Sonstige Eigenschaften unter I, E, b, β) [S. 345]. ELBS u. NÜBLING. — Aus KJ wird die 2 At. Cl entsprechende Menge J frei. Na_2CO_3 -Lsg. färbt bei gelindem Erwärmen hellbraun unter Zers. zu PbO_2 und Entw. von CO_2 . FRIEDRICH. Aromatische Kohlenwasserstoffe und ihre Cl - und NO_2 -Abkömmlinge werden beim Erhitzen (teilweise im geschlossenen Rohr) chloriert. SEYEWETZ u. BIOT (*Compt. rend.* 135, (1902) 1120); SEYEWETZ u. TRAWITZ (I, 240; II). [S. a. die Eigenschaften von b.)]

| | FRIEDRICH. | | | | ELBS u. | WELLS. | HUTCHINSON | SEYEWETZ |
|--------------------------------|------------|-------|-------|-------|----------|--------|-------------|-------------|
| | Mittel | | | | NÜBLING. | | u. POLLARD. | u. TRAWITZ. |
| NH_4 | 7.93 | 7.79 | 7.78 | 7.68 | 7.79 | | | |
| Pb | 45.39 | | | | 45.38 | 44.61 | 45.51 | |
| Cl | 46.68 | 46.41 | 46.57 | 46.49 | 46.56 | 46.53 | 46.54 | 46.4 |
| $(\text{NH}_4)_2\text{PbCl}_6$ | 100.00 | | | | 99.66 | | | |
| NH_3 | 7.45 | 7.35 | | | | | | 7.28 |
| wirks. Cl | 15.57 | | 15.55 | 15.52 | 15.55 | | 15.21 | |

NIKOLJUKIN will durch Einw. auf KJ-Lsg. 40.6% Cl gef. haben. Doch tritt nur das wirksame Cl in Rk. CLASSEN u. ZAHORSKI (101). — Gef. 45.82% Pb (ber. 45.43). WISSMÜLLER.

b) $(\text{NH}_4)_5\text{Pb}_2\text{Cl}_{13}$ (?). — Ist wohl mit NH_4Cl verunreinigte Verb. a). FRIEDRICH (511). — Man gibt nach und nach k. konz. NH_4Cl -Lsg. zu der HCl -Lsg. des PbCl_4 [s. 344], sodaß letztere im Ueberschuß bleibt, saugt sofort ab,

wäscht 5- bis 6 mal mit k. konz. HCl und trocknet auf Thonplatten, dann mehrere Tage im Exsikkator über CaO oder NaOH, pulvert und verjagt den Rest der HCl bei 80°. Gibt man $PbCl_4$ zu NH_4Cl , so mengt sich dem Doppelsalz NH_4Cl bei. A. CLASSEN u. B. ZAHORSKI (*Z. anorg. Chem.* 4, (1893) 103). Das Trocknen bei 80° ist nicht unbedenklich, weil schon bei 120° völlige Zers. eintritt. Es ist unnötig, wenn mit A. gewaschen wird. FRIEDRICH (511). — Citronengelbes kristallinisches Pulver. Das völlig trockne ist in luftdicht schließenden Flaschen lange unzers. haltbar. — Schwaches Erwärmen färbt kräftig orange; Zers. erst über 120°. — L. in wenig W. schwach gelb. Die Färbung verschwindet nach kurzer Zeit, beim Erwärmen sofort, unter Abscheidung von $PbCl_2$ und Entw. eines Geruchs nach Cl_2O (aus dem abgespaltenen wirksamen Cl). Die gelbe Lsg. wird durch mehr W. klar braun (in Lsg. $Pb(OH)_4$ oder $PbO(OH)_2$?) und scheidet sehr bald nach und nach braunes PbO_2 aus. Als solches wird ziemlich das gesamte Pb erhalten, wenn das feste Salz mit größeren Mengen W. zers. wird; die Menge des PbO_2 wechselt, je nachdem das W. schnell oder nach und nach zugegeben wird. Die Zers. der wss. Lsg. wird beschleunigt durch Alkalihydroxyde, $NaC_2H_3O_2$ und $(NH_4)_2C_2H_3O_2$. Beim Erwärmen mit Alkalichloridlsg. entsteht $PbCl_2$. — Völlig trocknes NH_3 verändert nicht; bräunt bei Ggw. von W. unter Ausscheidung von PbO_2 . Konz. HCl zers. nicht; konz. KBr- oder KJ-Lsg. fast augenblicklich unter Abscheidung von Br oder J. Eisessig und Ae. zers. nicht. A. zers. unter B. von Aldehyd. [S. dagegen Darst. 1. von a.]. H. Pyridinchlorhydrat löst ohne Cl-Entw., anscheinend zu $5C_5H_5N.HCl.2PbCl_4$. CLASSEN u. ZAHORSKI (104, 106, 109). [S. a. die Eigenschaften von a.)]

| | CLASSEN u. ZAHORSKI. | | | | |
|-----------------------|----------------------|-------|-------|-------|-------|
| NH_4 | 9.45 | 9.28 | 9.18 | 9.31 | 9.22 |
| Pb | 42.85 | 42.67 | 42.72 | 42.71 | 42.60 |
| Cl | 47.70 | 46.89 | 46.68 | 46.94 | 46.85 |
| $(NH_4)_2Pb_2Cl_{12}$ | 100.00 | 98.84 | 98.58 | 98.96 | 98.67 |
| wirksames Cl | 14.68 | 14.71 | 14.59 | 14.51 | 14.60 |

Die beiden ersten Analysen sind von einer andern Darst. wie die beiden letzten. CLASSEN u. ZAHORSKI (103).

C. *Bleinitratchlorid* [?]. — Ueber die mögliche B. beim Lösen von $PbCl_2$ in wss. $Pb(NO_2)_2$ s. S. 334.

IV. Blei, Chlor und Schwefel bzw. Selen. A. *Bleisulfidchloride*.

a) *Das System PbS-PbCl₂*. — Das Erstarrungsdiagramm der Schmelzen weist keine Verb. und keine Mischkristalle auf. Eutektikum bei 22% PbS und 441°. Aus den Schmelzen dest. PbS in feinen Kristallen ab. Der Schmp. des $PbCl_2$ (499°) sinkt bei Zusatz von PbS bis 20% (442°) und steigt dann ständig bis 1006° (PbS). Die Schmelzen mit 0 bis 20% PbS sind dunkelgelb bis grünlich, von blättriger Struktur, die an PbS reichern grau bis blaugrau, von 40% ab mit der Farbe des natürlichen Bleiglanzes. Das Eutektikum zeigt bis 50% PbS außer dem primären PbS-Kristall federförmige Ausläufer von PbS, während bei 60 bis 98% PbS dieses spärlich oder nicht in der hellgrauen eutektischen Grundmasse auftritt. Seigern von PbS ist schon makroskopisch erkennbar. W. TRUTHIE (*Z. anorg. Chem.* 76, (1912) 162).

b) *Von zweifelhafter Zusammensetzung*. — 1. Die Lsg. eines Bleisalzes, z. B. $PbCl_2$, gibt mit H_2S -W. im Gemisch mit HCl einen zunächst gelbroten, dann roten Nd. (mit etwa 56% PbS und 44% $PbCl_2 = 3PbS, 2PbCl_2$). Er schwärzt sich durch überschüssiges H_2S -W., durch sa. W. und durch KOH. HÜNEFELD (*J. prakt. Chem.* 7, (1836) 27). — 2. H_2S erzeugt in der Lsg. von 0.5 T. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ in 100 T. W., die mit 10 T. HCl (D. 1.168) versetzt ist, einen karmesinroten Nd.; in der Lsg. von 1 T. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ in 112 T. W. + 14 T. eines Gemisches von 2 T. konz. HCl und 1 T. HNO_3 erst nach einiger Zeit

einen zunächst gelbroten, dann zinnoberfarbenen körnigen Nd. Er ist eine Verb. von $PbCl_2$ mit Bleipolysulfid. Beim längeren Durchleiten von H_2S wird er nacheinander karmesinrot, braun und schwarz. Sd. W. zieht viel $PbCl_2$ aus und läßt ein braunrotes lockeres Pulver zurück, das beim Erhitzen im Rohr S und H_2S entwickelt und zu einer braunen M. schm. REINSCH (*Repert.* 56, (1837) 183; *J. prakt. Chem.* 13, (1838) 130). — 3. Beim Digerieren von frisch gefälltem PbS mit $PbCl_2$ -Lsg. entsteht eine gelblichrote Verb., die h. W. allmählich, überschüssiger H_2S vollständig in PbS verwandelt. V. LENHER (*J. Am. Chem. Soc.* 33, (1901) 680). — 4. Behandelt man 3 g Bleiglanz mit mehr als 15 ccm starker HCl , bis sich reichlich H_2S entw., und versetzt schnell mit W., so fällt, zuweilen nach weißem $PbCl_2$, die hellrote Verb., die durch überschüssiges W. in PbS übergeht. LENHER (682).

c) $Pb_2S_2Cl_2$. — Ist der rotbraune Nd., der nach dem gelben und rotgelben, vor dem schwarzen beim Einleiten von H_2S in mit HCl versetzte verd. Bleislsg. entsteht. — W., Säuren und Alkalien zers. Letztere färben erst schwarz und verwandeln darauf schnell in eine weißflockige Masse. F. PARMENTIER (*Compt. rend.* 114, (1892) 299).

| PERMENTIER. | | | | |
|---------------|-------|-------|-------|------|
| Pb | 80.0 | 79.9 | 80.1 | 80.2 |
| S | 6.2 | 6.4 | 6.3 | |
| Cl | 13.8 | 13.8 | 13.7 | |
| $Pb_2S_2Cl_2$ | 100.0 | 100.1 | 100.1 | |

d) $Pb_4S_6Cl_2$. — Ist nicht als $4PbS_2S_2Cl_2$, sondern als $3PbS_2 \cdot PbCl_2$ aufzufassen [s. Bildungsweise 2.]. — 1. Man mischt 1 T. k. gesättigter $PbCl_2$ -Lsg. (1:100) mit 1.5 T. der Lsg. von 4 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ in 100 ccm, bringt in den etwa 0.5 cm weiten Raum zwischen zwei in einander gestellten Bechergläsern, deren inneres mit Eis gefüllt ist, setzt dem Sonnenlicht aus, wobei bald eine rötliche Trübung, nach einigen Stunden ein roter Ueberzug an der Innenwand des äußern Glases entsteht, filtriert im direkten Licht, wäscht mit eiskaltem W. und trocknet mit abs. A., Ae. und in der Leere über H_2SO_4 . Besonders wirksam ist Licht von kurzer Wellenlänge. — 2. Zu überschüssiger $PbCl_2$ -Lsg. wird allmählich sehr verd. Ammoniumpolysulfidlg. gesetzt. — Mennigrot. Geht wesentlich über 0° und im Dunkeln in PbS über. K. A. HOFMANN u. V. WÖLFEL (*Ber.* 37, (1904) 249).

| HOPMANN u. WÖLFEL. | | | |
|--------------------|--------|-------|-------|
| | nach | (1) | |
| Pb | 75.87 | 75.85 | 75.17 |
| S | 17.63 | | 18.02 |
| Cl | 6.50 | | 5.59 |
| $Pb_4S_6Cl_2$ | 100.00 | | 99.12 |

B. *Bleisulfatchlorid*. — Bildet sich aus $PbSO_4$ und $NaCl$ -Lsg. MATTHEY. [S. 302.]

C. *Bleiselenidchlorid*. — [Formel nicht angegeben.] — 1. Aus amorphem schwach erhitztem $PbSe$ durch PCl_5 -Dämpfe. — 2. Man leitet in $Pb(C_2H_3O_2)_2$ -Lsg. mit HCl beladenen N, bis $PbCl_2$ -Kristalle auftreten, und dann H_2Se . — Nach (1) purpurrot; nach (2) langsam dunkelweinroter Nd., der sich auf porösem Porzellan bei niedriger Temp. trocknen läßt. Hitze, sd. W., H_2Se , sowie KOH und $Na_2S_2O_3$ in konz. Lsg. verwandeln in schwarzes $PbSe$. FONZES-DIACON (*Bull. soc. chim.* [3] 23, (1900) 723; *Compt. rend.* 130, (1900) 1131).

V. Blei, Chlor und Fluor. A. *Bleifluoridchloride.* a) *Das System.* — Die Erstarrungskurve ergibt die Verbbl. $PbFl_2, PbCl_2$ und $4PbFl_2, PbCl_2$. Die Kurve der primären Kristallisation sinkt vom Erstarrungspunkt des $PbCl_2$ (495°) auf Zusatz von $PbFl_2$ bis zu einem eutektischen Punkte bei 454° und etwa 16 Mol.-% $PbFl_2$, steigt zu einem Höchstpunkt bei 601° und 50 Mol.-% $PbFl_2$, sinkt zu einem zweiten eutektischen Punkte bei 554° und 75 Mol.-% $PbFl_2$, steigt langsam bis zu einem deutlichen Knickpunkt bei 570° und 80 Mol.-% $PbFl_2$ und darauf steil bis zum Erstarrungspunkt des $PbFl_2$ (824°). Die Grenzen der Mischbarkeit in festem Zustande liegen bei 3, 48 und 56.5 Mol.-% $PbFl_2$. C. SANDONNINI (*Atti dei Linc.* [5] 20, (1911) I, 172; *Gazz. chim. ital.* 41, (1911) II, 146).

b) $PbFlCl$. — s. a. unter a). — 1. Fälln von wss. NaFl durch sd. wss. $PbCl_2$. BERZELIUS. — 2. Fälln der Lsg. von 2 T. NaFl und 3 T. NaCl durch $Pb(C_2H_3O_2)_2$. BERZELIUS. — 3. Aus der durch fortgesetztes Kochen erhaltenen Lsg. von $PbFl_2$ in sehr konz. NH_4Cl -Lsg. bei langsamem Erkalten. Reinigen [durch Waschen mit sehr verd. NH_4Cl -Lsg., Abzentrifugieren und Trocknen?]. Ausbeute gering. H. FONZES-DIACON (*Bull. soc. chim.* [3] 17, (1897) 350). — 4. Aus der Mutterlauge von (3) durch W. in großem Ueberschuß. FONZES-DIACON. — Nach (1) und (2) weißes amorphes Pulver, BERZELIUS; auch nach (4); nach (3) perlmutterglänzende Blättchen des tetragonalen Systems. FONZES-DIACON. — Schm. [bei 601° , SANDONNINI] ohne Zers. Wl. in W.; der Rückstand bewahrt die Zus. Ll. in HNO_3 . BERZELIUS. — 100 g W. lösen bei 0° 0.0211 g, 18° 0.0325, 25° 0.0370, 100° 0.1081; mehr bei Ggw. kleiner Mengen HCl oder Essigsäure. Praktisch unl. in (selbst sehr verd.) $PbCl_2$ -Lsg. Daher zur Best. des Fl brauchbar. G. STARCK (*Z. anorg. Chem.* 70, (1911) 173).

c) $Pb_5Fl_3Cl_2$. — s. unter a). — Schm. unter Zers. SANDONNINI.

B. *Ammoniumbleifluoridchlorid*(?). — Aus NH_4Cl und $PbFl_2$ nicht zu erhalten. [Siehe A, b).] FONZES-DIACON.

Blei und Brom.

I. Bleibromide. A. $PbBr$. *Blei(1)-bromid. Bleisubbromid, Bleimono-bromid.* — Aus Pb_2O und Aethyrbromiddampf bei 261° viel langsamer als PbJ durch CH_3J . Zur Darst. des C_2H_5Br nimmt man chem. reines KBr, A. und H_2SO_4 , behandelt das Destillat mit verd. Na_2CO_3 -Lsg. und mehrere Male mit W., schüttelt wenigstens 4 oder 5 mal mit konz. H_2SO_4 , mehrere Male mit verd. NaOH und zuletzt mit W., trocknet über $CaCl_2$ und fraktioniert über P_2O_5 . Zur Darst. des Pb_2O wird ein inniges Gemisch von 5 g PbC_2O_4 mit 2 bis 3 g gepulvertem SiO_2 bei höchstens 340° und höchstens 5 cm Druck zers. Der App. ist derselbe wie bei PbJ . Das C_2H_5Br wird durch $CaCl_2$ getrocknet. Dauer der Dest., bei der 5 cm Destillat in 65 Min. gesammelt werden, etwa $2\frac{1}{2}$ Stdn. Bei 258° ist die Rk. zu träge; bei 262° fängt Zers. des C_2H_5Br unter Gasentw. an, sodaß sich $PbBr_2$ bildet. Nach der Dest. wird der das Destillat aufnehmende Behälter mit fl. NH_3 gekühlt, der App. teilweise leer gepumpt, der Kühler abgeschm. und das Pumpen bis 1 mm Druck fortgesetzt. Gewöhnlich enthält das $PbBr$ 0.3 bis 0.5% nichtflüchtiges C-Prod. — Grau. Trockne Luft oxydiert sehr langsam, feuchte schneller. Erhitzen (2 Stdn.) auf 370° in der Leere zers. unter Hellerwerden und B. von $PbBr_2$. Löslichkeit bei 25° 0.4 Milli-Aeq./l (wahrscheinlich etwas zu hoch) aus dem Widerstand der gesättigten Lsg. von 22 Ohm. Br-W. wird langsam, schnell bei 50° entfärbt. HNO_3 , Essigsäure usw. zers. sofort in Pb und $PbBr_2$. H. G. DENHAM (*J. Chem. Soc.* 113, (1918) 249).

| | DENHAM. | | | | | | | | | | | Mittel |
|------|---------|-------|-------|------|------|-------|------|------|-------|------|--------|--------|
| Pb | 72.16 | 72.5 | 71.7 | 71.6 | 72.5 | 72.5 | 71.7 | 71.8 | 72.6 | 71.9 | 72.09 | |
| Br | 27.84 | 28.0 | 28.4 | 27.5 | 27.3 | 28.4 | 28.2 | 28.0 | 28.0 | 27.9 | 27.97 | |
| PbBr | 100.00 | 100.5 | 100.1 | 99.1 | 99.8 | 100.9 | 99.9 | 99.8 | 100.6 | 99.8 | 100.06 | |

B. PbBr₂. *Bleibromid, Bleidibromid, Plumbobromid.* a) *Wasserfrei.* —
 a) *Bildung und Darstellung.* — 1. Aus Pb und Br. Beim Erhitzen von Pb in Br-Dampf tritt ein schwaches Leuchten auf. J. A. WILKINSON (*J. Phys. Chem.* 13, (1909) 701). Man setzt zu starkem A., der Pb bedeckt, nach und nach Br (starke Erwärmung!), vervollständigt die Auflöschung durch Zusatz von wenig konz. HBr und stellt die Lsg., D. 1.8, 3 bis 4 Monate über CaCl₂ oder gebrannten Kalk. TH. HJORTDAHL (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1878, No. 9, 8). Aus den Elementen Bildungswärme (fl. Br) 64.45 WE., THOMSEN (*Thermochem. Unterss.* 3, 337); 66.3, BERTHELOT (*Thermochim.* 2, 339); 69.5 (freie Bildungsenergie 64.7, aus der Löslichkeit 62.3), aus der EMK. (1.399 Volt) der Kette Pb/PbBr₂ (gesättigte Lsg.)/Br (fl.) bei gewöhnlicher Temp., M. DE KAY THOMPSON (*J. Am. Chem. Soc.* 28, (1906) 731); (aus dem Unterschied der Lösungswärmen von PbJ₂ und PbBr₂ in NaOH und alkal. Natriumtartratlsg.; in guter Uebereinstimmung mit der Theorie) 66.35, H. BRAUNE u. F. KOREF (*Z. anorg. Chem.* 87, (1914) 183); ber. aus der des PbCl₂ 67.1, P. GÜNTHER (*Z. Elektrochem.* 23, (1917) 199); aus der Polarisation geschm. Ketten bei 389° bis 700° 73.5 bis 89.5, bei 452° für festes 78.58, bei 474° für fl. 75.01, V. CZEPINSKI (*Z. anorg. Chem.* 19, (1899) 254; *J. russ. phys. Ges.* 31, (1899) 315), zwischen 450° und 650° 76.18, R. LORENZ (*Z. anorg. Chem.* 19, (1899) 287); aus der festen Kette Pb | PbBr₂ | C (gesättigt mit Br-Gas) [s. Elektrisches] zwischen 60° und 162° 71.6 (Bildungsaffinität bei 60° 62), M. KATAYAMA (*Z. physik. Chem.* 61, (1908) 566), R. LORENZ u. M. KATAYAMA (*Z. physik. Chem.* 62, (1908) 119); bei 498° bis 600° 71.5. R. LORENZ u. M. G. FOX (*Z. physik. Chem.* 63, (1908) 121). Freie Gesamtenergie bei 430° bis 480° el. 69.5 WE., thermodynamisch 70, bei 490° bis 800° 64.5 bzw. 68.3. O. H. WEBER (*Z. anorg. Chem.* 31, (1899) 333). — 2. Elektrolyse von KBr-Lsg. mit Pb-Anode. In gesättigter Lsg. dichter gelblichweißer Nd. Bei hoher Stromdichte tritt (kleine Drahtelektroden, 6 Amp.) an den Elektroden [bei Wechselstrom?] ein schwaches bläulichweißes Leuchten auf. WILKINSON (695, 698). — 3. Aus PbO und HBr. PbO mit Br-W. bildet zugleich PbO₂. [Aeltere Angaben.] Rein: Man krist. reinstes Pb(NO₃)₂ des Handels um, wäscht die besten Kristalle, löst in W., macht stark salpetersauer, scheidet elektrol. PbO₂ auf Pt ab, wäscht, trocknet, führt durch sorgfältiges Erhitzen völlig in PbO über, löst in reiner HBr (aus den Elementen), dampft überschüssiges HBr ab und krist. den Nd. aus wss. Lsg. mehrmals um. R. S. NORRIS (*Am. Chem. J.* 17, (1895) 190). Neutralisationswärme 19.71 WE. ohne Fällung, 25.75 mit. THOMSEN (I, 387). — 4. PbO und NH₄Br werden gepulvert mit einander zerrieben und einem starken Drucke ausgesetzt. OECHSNER DE CONINCK u. L. ARZALIER (*Bull. Acad. Belg.* 1907, 800). [S. a.: S. 196.] Es entsteht jedenfalls Oxybromid. NERNST (*Theoret. Chem.*, 5. Aufl., 473). — 5. Aus PbO oder Pb₃O₄ und S₂Br₂-Dampf wie LaBr₃ [ds. Handb. VI], am besten bei 700° mit dünner Oxydschicht oder unter Neigen des Rk.-Rohres, sodaß das Gemenge von PbBr₂ und Oxyd in dünner Schicht fließt. Unter 300° wird eine geringe Menge Oxyd infolge Einschusses durch die Schmelze nicht angegriffen. BARRE (*Bull. soc. chim.* [4] 11, (1912) 438). — 6. Methylenbromid wird mit dem 15- bis 20fachen Vol. W. und überschüssigem PbO oder PbCO₃ mehrere Stunden lang auf 140° bis 150° erhitzt. A. JELTEKOW (*Ber.* 6, *Korresp.*, 558; *J. B.* 1873, 301). — 7. Aus PbS und Br oder HBr. [Näheres S. 284, 285.] — 8. Aus PbJ₂ und Br mit der Entw. von 22 WE. auf 1 Mol. BERTHELOT (*Compt. rend.* 86, (1883) 628).

— 9. Fällen eines Bleisalzes mit HBr oder, BALARD, KBr in Lsg. Aus äq. Mengen Pb(NO₃)₂ und KBr unter wiederholtem Auslaugen mit W. und Waschen auf dem Filter. C. L. von ENDE (*Ueber das Verhalten der Bleisalze in Lsg.*, Dissert., Göttingen 1899; *Z. anorg. Chem.* 26, (1901) 158). Rein und trocken: Man fällt wss. Pb(NO₃)₂ mit etwas überschüssiger wss. HBr, trocknet durch Zentrifugieren, wäscht, löst in h. konz. HBr, fällt durch Verdünnen mit W., wäscht durch Dekantieren mit eiskaltem W., zentrifugiert, wiederholt dies fünfmal und trocknet im Vakuumexsikkator über geschm. KOH, dann durch Schmelzen in mit viel HBr beladenem N oder H. Dazu sättigt man eiskaltes W. mit synthetischem HBr, entfernt etwas überschüssiges Br durch FeBr₂ oder Fe, läßt N durch die Lsg. streichen und trocknet über geschm. CaCl₂; oder man sättigt H mit Br bei 44°, läßt über h. Pt streichen, trocknet durch geschm. CaCl₂ und mischt während des Schmelzens des PbBr₂ etwas N bei. Das PbBr₂ wird in diesem Gasstrom zunächst gelinde bis zur Entwässerung, dann allmählich stärker bis zum schließlichen Schmelzen erhitzt. Darauf läßt man abkühlen und N, zuletzt Luft durch den App. streichen. G. P. BAXTER u. TH. THORVALDSON (*J. Am. Chem. Soc.* 37, (1915) 1021, 1025); G. P. BAXTER u. F. L. GROVER (*ebenda*, 1034). Man fällt umkrist. Pb(NO₃)₂ durch umkrist. KBr, wäscht gründlich durch Dekantieren, zentrifugiert trocken und erhitzt in HBr nahe dem Schmp. BAXTER u. THORVALDSON (1023). — 10. Aus der k. Lsg. von PbSO₄ in KBr nach einigen Minuten als Nd., aus KBr-Lsg., die mit überschüssigem PbSO₄ erhitzt ist, beim Erkalten in Kristallen. A. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] 14, (1878) 222). — 11. Aus Pb₃(AsO₄)₂ bei allmählichem Erhitzen von 200° bis unter den Schmp. und Verflüchtigungspunkt des PbBr₂ in einem mit HBr beladenen Luftstrom. W. CL. EBAUGH (*J. Am. Chem. Soc.* 24, (1902) 496).

β) *Physikalische Eigenschaften.* 1. *Mechanische.* — Nach (9) weißes Kristallpulver, BALARD; nach (11) grauweiß, EBAUGH; aus Pb(NO₃)₂ und KBr zunächst kleine Sphärokrystalle als bräunliche Trübung, dann Nadeln, die in sechseckige Tafeln übergehen, indem sie allmählich kleiner werden, sodaß schließlich Trichter übrig bleiben, die dem beim Wachsen der Kristalle entstandenen gleichen. O. LEHMANN (*Z. Kryst.* 10, (1885) 11). Aus der Lsg. in h. W. weiße glänzende Nadeln. LÖWIG. Rhombisch bipyramidal. 0.5883:1:1.1833. Beobachtet c{001}, q{011}, u{012}, o{111}, i{112}, x{121}. Aus w. wss. Lsg. Kombination c, u, q, i, verlängert nach Zone [100]; nach (1) kürzer nach [100] entwickelte Kristalle von c, q, u, o, x und i. (011):(001) = *49° 48'; (001):(012) = 30° 37'; (111):(111) = 46° 22'; (111):(111) = 55° 33'; (112):(001) = 49° 24'; (112):(012) = 40° 52'. Sehr vollkommen nach c spaltbar. Die Ebene der optischen Achsen ist [010]; a Achse l. Mittellinie. HJORTDAILL. Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipz. 1906, I, 220). Perlnutterglänzend, isomorph mit PbCl₂. A. E. NORDENSKIÖLD (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* 2, (1874) No. 2, 4.) NH₄Br krist. aus PbBr₂ enthaltender Lsg. in Würfeln statt in den gewöhnlichen farrenkrautähnlichen Skeletten, KBr in Oktaedern statt in Würfeln. J. W. RETGERS (*Z. physik. Chem.* 9, (1892) 309, 312, Fußnote 1). Die NH₄Br-Würfel sind in stark doppelbrechende Sektoren geteilt. KBr zeigt keine Doppelbrechung. RETGERS (392). — D. nach scharfen Trocknen 6.6302, KARSTEN; D.^{17.5} 6.611, KREMERS; D.⁰ 6.676, D.²⁵ 6.669, D.⁵⁰ 6.644 (durch Verdrängung von Toluol im Pyknometer), G. P. BAXTER u. CH. F. HAWKINS (*J. Am. Chem. Soc.* 38, (1916) 270); D. 6.659. C. F. HAWKINS bei BAXTER u. GROVER (1046). [D. des geschm. s. unter 2.]

2. *Thermisches.* — Kubischer Ausdehnungskoeffizient bei 25° bis 0° 0.00010, bei 50° bis 25° 0.00009. BAXTER u. HAWKINS. — Spez. Wärme bei 16° bis 98° im Mittel 0.0533, REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 1, (1841) 129); wahre bei 190° bis 430° 0.0534, O. EHRRHARDT (*Wied. Ann.* 24, (1885) 215); bei 190° bis 430° 0.0532, bis 440° 0.0709, bis 460° 0.1099, bis 480° 0.2055, WEBER (334); gegen den Schmp. hin höher, EHRRHARDT; nicht; bei

199° bis 488° 0.0566, 488° bis 587° 0.0780. GOODWIN u. KALMUS (*Phys. Rev.* 28, (1909) 1). Mol.-Wärme 18.97, H. SCHOTTKY (*Physikal. Z.* 10, (1909) 634); mittlere zwischen — 75° und — 183° 17.0. H. BURSCHALL (*Z. Elektrochem.* 17, (1911) 341). — Wird weit unter dem Schmp. plastisch. J. ROSENTHAL (*Wied. Ann.* 43, (1891) 722). Schm. [s. a. unter γ , 1.] in starker Hitze zu einer rothen Fl., BALARD, die wenn das Schm. unter Luftabschluß erfolgte, zu einer weißen hornähnlichen M. erstarrt. LÖWIG. Die über 600° dunkel gelbrote Schmelze wird während des Abkühlens und Erstarrens honiggelb, schließlich farblos. WEBER (330). Die erstarrte Schmelze sieht wie die von PbCl₂ [S. 327] aus. TUBANDT u. EGGERT (218). Die dunkelrote Schmelze wird bei 470° bis 460° fest und gelb (klar), bleibt so bis 400° bis 390°. Bis zu dieser Temp. manchmal breiig. Dann beginnt die Kristallisation. V. CZEPINSKI (*Z. anorg. Chem.* 19, (1899) 252). Schmp. 363°, W. RAMSAY u. N. EUMORFOPOULUS (*Phil. Mag.* [5] 41, (1896) 360); 366°, C. SANDONNI (*Gazz. chim. ital.* 41, (1911) II, 145); 367°, R. LORENZ u. M. G. FOX (*Z. physik. Chem.* 63, 109; *C.-B.* 1908, II, 671); 368°, G. SANDONNI (*Atti dei Linc.* [5] 23, (1914) I, 962); 370°, K. MÖNKEMEYER (*N. Jahrb. Miner. Beil.* 22, (1906) 1; *Z. Kryst.* 45, (1908) 609), F. MATTHES (*N. Jahrb. Miner. Beil.* 31, 342; *Z. Kryst.* 54, (1915) 527); 373°, C. TUBANDT u. G. EGGERT (*Z. anorg. Chem.* 110, (1920) 219); 488°, GOODWIN u. KALMUS; 480°, A. HELFENSTEIN (*Z. anorg. Chem.* 23, (1900) 255); 490°, EHRHARDT, WEBER (359); aus der spez. Wärme 499°. TH. CARNELLEY (*J. Chem. Soc.* 33, (1878) 278). Mol. Schmelzwärme 5.101 WE., WEBER (333); 4.515, EHRHARDT, CZEPINSKI (255); 3.65. GOODWIN u. KALMUS. Tropfengewicht des geschm., bezogen auf W. von 0°, 143. S. MOTYLEWSKI (*Z. anorg. Chem.* 38, (1904) 410). Viskosität bei 372° 0.1019. R. LORENZ u. H. T. KALMUS (*Z. physik. Chem.* 59, (1907) 17). D. des geschm. zwischen 600° und 800° 6.175 — 0.00145 t. R. LORENZ, H. FREI u. A. JABS (*Z. physik. Chem.* 61, (1908) 468). [D. der Mischung mit KBr s. unter Pb und K.] — Siedet bei 918° bis 920° unter Sublimation und Zers., WEBER (330); bei 921°, HELFENSTEIN; nicht vor dem Lötrohr. TH. CARNELLEY u. W. CARLTON-WILLIAMS (*J. Chem. Soc.* 33, (1878) 283). — Sendet in der Hitze keine Pb²⁺-Ionen aus. A. T. WATERMAN (*Phil. Mag.* [6] 33, (1917) 225).

3. *Optisches und Magnetisches.* — [S. a. unter γ , 1.] — Stark lichtbrechend. HJORTDAHL. Ultravioletes Licht bewirkt das Aussenden el. Ladungen, mehr als bei PbCl₂, weniger als bei PbJ₂, mit der Zeit schnell abnehmend. B. A. DIMA (*Compt. rend.* 157, (1913) 592). — Magnetisierungszahl $\times 10^6 = -0.525$, Molekularmagnetismus $k \times 10^6 = -0.095$ (bei 20°, 2409 g/l, Feldstärke rd. 10000). ST. MEYER (*Wied. Ann.* 69, (1899) 245).

4. *Elektrisches.* — DE. 4.89, nach dem Schm. und Erstarren, wohl weil Zers. eingetreten ist, 18.78. A. LENERT (*Verh. d. physik. Ges.* 12, (1910) 1051; *C.-B.* 1911, I, 380). Sie nimmt nach GRÄTZ u. FROMM (*Wied. Ann.* 54, (1895) 636) mit wachsender Wellenlänge zu, und zwar

| | | | | |
|-----------|-------|-------|-------|-------|
| λ | 100 | 122.3 | 130.4 | 180.0 |
| DE. | 41.79 | 42.94 | 43.7 | 48.64 |

— Leitet el. im pulverförmigen und geschm. Zustande. W. HAMPE (*Ber.* 21, (1888) 161). Das feste leitet wie PbCl₂ [S. 328] rein elektrol. Anodische Stromausbeute bei 243° an Ag die ber. TUBANDT u. EGGERT (230). In k. gepreßten Stücken leitet, besonders bei weniger hohen Temp., kristallinisches besser als amorphes (z. B. bei 175° L = 0.266 gegen unmeßbar klein, bei 234° 3.444 gegen 0.105, bei 270° 11.50 gegen 0.504, bei 321° 43.36 gegen 12.25). Nach Erhitzen auf 320° leiten beide (infolge mol. Umlagerungen?) besser, krist.

besonders bei tiefern, amorphes besonders bei höhern Temp. (z. B. bei 316° 38.25 gegen 11.72, bei 273° 12.70 gegen 2.030, 234° 0.692 gegen 0.191; nach Sinken der Temp. auf 118° bei erneutem Erhitzen auf 176° 2.704 gegen unmeßbar klein. ROSENTHAL (717, 721). Die spez. Leitfähigkeit des gepulverten und zu Pastillen gepreßten ist etwa 7.4×10^{-8} reziproke Ohm. Sie wird [vgl. dagegen PbCl₂, S. 329] durch vorheriges Schm. in Bromdampf kaum erhöht. Geringe Verunreinigung mit KBr beeinflusst sie merklich. [S. a. unter Pb und K, Na.] R. KETZER (*Leitfähigkeit fester Salze u. Salzgemische, Dissert., Leipzig 1919; Z. Elektrochem.* 26, (1920) 80, 83). Pulverisiertes und fest gestampft gibt zwischen 185° und 325° einen von 4 auf 210 wachsenden Ausschlag. Polarisation wird bei 260° mit 1½ bemerkbar und wächst bei der oberen Temperaturgrenze auf 3. E. WIEDEMANN (*Pogg.* 154, (1874) 318, 338; *J. B.* 1875, 109). [S. a. GOCKEL auf S. 118.] Bei der Elektrolyse des festen wächst das Pb schneller als bei PbCl₂ in einzelnen Dendriten zur Anode hinüber. An dieser verflüssigt sich gelbes AgBr und wächst mehr oder weniger weit in das PbBr₂ hinein. TUBANDT u. EGGERT (230). — Spez. Leitfähigkeit des geschmolzenen 1.030 recipr. Ohm. C. SANDONNINI (*Atti dei Linc.* [5] 24, (1915) I, 616). Die Leitfähigkeit bleibt bis hinab zu 300° (also 150° unter Schmp.), CZEPINSKI (253). Der spez. Widerstand wächst (Hg = 1) von 2700 bzw. 2100×10^8 bei 0 auf 316 bzw. 327×10^8 bei 4000 Atm. L. GRAETZ (*Wied. Ann.* 29, (1886) 329). Innere Reibung (η) und spez. Leitfähigkeit κ bei verschiedenen Temp. nach R. LORENZ u. H. T. KALMUS (*Z. physik. Chem.* 59, (1907) 17, 244).

| | | | | | | | |
|----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| t° | 372 | 382 | 392 | 402 | 412 | 422 | 432 |
| η | 0.1019 | 0.08800 | 0.08060 | 0.07470 | 0.06970 | 0.06535 | 0.06133 |
| κ | 0.5397 | 0.6115 | 0.6479 | 0.6842 | 0.7202 | 0.7557 | 0.7900 |
| t° | 442 | 452 | 462 | 472 | 482 | 492 | |
| η | 0.05745 | 0.05384 | 0.05035 | 0.04700 | 0.04380 | 0.04073 | |
| κ | 0.8239 | 0.8570 | 0.8900 | 0.9220 | 0.9530 | 0.9835 | |

— EMK. der festen Kette Pb | PbBr₂ | C (gesättigt mit Br) bei 60° bis 162° 1.138 + 0.00065 (60-t). M. KATAYAMA (*Z. physik. Chem.* 61, (1908) 566). Die Wärmetönung der stromliefernden Rk. Pb + 2AgBr beträgt 19.2 WE. R. LORENZ u. M. KATAYAMA (*Z. physik. Chem.* 62, (1908) 119). EMK. der geschm. Kette Pb | PbBr₂ | Br₂ bei 490° bis 800° $E_t = 1.0571 - 0.000500(t - 490)$, WEBER (359); zwischen 367° und 460° = 1.0945 - 0.000714(t - 367). LORENZ u. FOX. Die EMK. der geschm. Kette Zn | ZnBr₂ | PbBr₂ | Pb ist bei 434° bis 593° gleich dem Unterschiede derjenigen von Zn | ZnBr₂ | Br₂ und Pb | PbBr₂ | Br₂. R. LORENZ (*Z. anorg. Chem.* 19, (1899) 285). EMK. der Kette Pb | PbCl₂ | 0.01KCl | 0.01KBr | PbBr₂ | Pb bei 23.1° 0.0062 Volt, freie Energie 304.6 cal., Wärmetönung 3560 cal. A. KLEIN (*Z. physik. Chem.* 36, (1901) 360). [Polarisation und Schmelzflußelektrolyse s. a. S. 118, 134 und Nachträge.]

γ) *Chemisches Verhalten.* 1. *Reaktion; Licht; Wärme.* — Das in trockenem HBr geschm. ist neutral. BAXTER u. GROVER (1038). — Tageslicht färbt zuletzt fast schwarz, NORRIS (*Ann.* 117, (1861) 189), H. L. WELLS (*Z. anorg. Chem.* 3, (1893) 209); wohl infolge einer Dissoziation in Pb und Br. Das reine wird schnell dunkel, gleichgültig ob in trockenem O oder H. Auch geschm. dunkelt schnell. Unter W. zeigt sich Dunkelfärbung erst nach mehreren Tagen. Das schwarze Prod. zeigte in einem Falle einen Verlust von 2 bis 4% Br und enthielt etwas Pb, das in einem andern Fall durch längere Exposition oxydiert war. R. S. NORRIS (*Am. Chem. J.* 17, (1895) 189 [II]). Zers. sich am Licht, nicht beim Schmelzen in neutraler Atm. oder in Br oder H enthaltendem HBr. BAXTER u. GROVER (1035). — Stößt beim Schm. an der Luft wenig weiße Nebel aus und erstarrt dann zu gelbem Bleioxybromid. BALARD. Zers. sich beim Einschmelzen im Rohr, besonders bei Nachfüllen von frischem, leicht unter Entw. von Br und Aufnahme von O, am stärksten bei 918° bis 920° (Sdp.). WEBER (330). Zers. sich merklich beim Erhitzen

in der Leere und schon an der Luft. Schm. dagegen in Bromdampf zu einer völlig klaren rotbraunen Fl., aus der es schwach gelblich erstarrt. KETZER (83).

2. *Wasserstoff; Wasser; Alkalihydroxyde.* — H reduziert unvollständig [vgl. PbCl₂, S. 331]. EBAUGH (497). — Wl. in k. Wasser, leichter l. in h. W. oder in HNO₃, HCl oder Essigsäure enthaltendem. LÖWIG. Vollständig l. nur unter Zusatz von 1 oder 2 Tropfen HNO₃. NORRIS (II). L. in W. bei 11° etwa 5 g/l, G. ANDRÉ (*Compt. rend.* 97, (1883) 1302 [I^a]; III, 115); bei gewöhnlicher Temp. etwa 9 g/l, BAXTER u. GROVER (1038); bei 19.96° 834 mg/l oder 45.4 mg-Aeq./l; oder 1 g in 120 ccm gesättigter Lsg. Diese enthält 5% undissoziiertes PbBr₂ und hat bei 19.96° die Leitfähigkeit 0.03692. W. BÖTTGER (*Z. physik. Chem.* 46, 521; *Habilitationsschr.*, Leipz. 1903; *Jahrb. Elektrochem.* 10, (1903) 245). Die gesättigte wss. Lsg. enthält bei 25.20° 26.28 Millimol/l. Sie ist [wie PbCl₂, s. 332] weitergehend nach PbBr' + Br' als nach Pb'' + Br' dissoziiert; enthält 1.06 Millimol/l PbBr₂, 9.19 PbBr', 16.03 Pb'' und 41.25 Br'. Dissoziationskonstante für die erste Stufe 0.0003790 k_{Br}, für die zweite 0.00002727. VON ENDE (159). Löslichkeit und D₀ der Lsgg. (Mittel aus je 2 Bestt.; Löslichkeit bei 100° aus der Kurve extrapoliert) nach D. M. LICHTY (*J. Am. Chem. Soc.* 25, (1903) 471, 474):

| t° | mg-Mol. in 100 ccm | | g Salz in 100 ccm | | D ₀
[oder D ₄ ?] |
|-----|--------------------|--------|-------------------|--------|---|
| | Lsg. | W. | Lsg. | W. | |
| 0 | 1.241 | 1.241 | 0.4554 | 0.4554 | 1.00433 |
| 15 | 1.987 | 1.989 | 0.7285 | 0.7305 | 1.00530 |
| 25 | 2.646 | 2.655 | 0.9701 | 0.9744 | 1.00608 |
| 35 | 3.577 | 3.603 | 1.3124 | 1.3220 | 1.00598 |
| 45 | 4.705 | 4.760 | 1.7259 | 1.7457 | 1.00593 |
| 55 | 5.731 | 5.827 | 2.1024 | 2.1376 | 1.00455 |
| 65 | 6.859 | 7.016 | 2.5161 | 2.5736 | 1.00282 |
| 80 | 8.819 | 9.113 | 3.2350 | 3.3430 | 1.00003 |
| 95 | 11.386 | 11.890 | 4.1767 | 4.3613 | 0.99946 |
| 100 | 12.40 | 12.94 | 4.550 | 4.751 | |

Die Löslichkeit bei 0° ist größer als die des PbJ₂ bei 100°, die bei 35° praktisch gleich der des PbCl₂, die bei 95° um etwa 1/3 größer als die des PbCl₂. LICHTY (473, 474). Löslichkeitsprod. 8.46×10^{-8} aus der EMK, stark abweichend bei Berechnung aus Leitfähigkeitsmessungen. G. N. LEWIS u. TH. B. BRIGHTON (*J. Am. Chem. Soc.* 39, (1917) 1906). — Leitfähigkeit s. oben und S. 116. — Das trockene in HBr geschm. PbBr₂ hydrolysiert beim Lösen in W. und liefert ziemlich viel unl. basisches Salz. Eine klare Lsg. wird bis auf sehr wenig schwarzen Rückstand (C und SiO₂) durch Zusatz von etwas Essigsäure oder HNO₃ erhalten. BAXTER u. THORVALDSON (1023); BAXTER u. GROVER (1034, 1039). — Die Lsg. gibt merkliche Mengen Br oder HBr erst beim Destillieren mit ziemlich viel HNO₃ ab. Z. B. werden aus einer Lsg. von 4 g PbBr₂ in 1200 ccm W. bei Zusatz von 9.65 ccm konz. HNO₃ in 25 ccm einer vorgelegten Na₂CO₃-Lsg. 0.150 mg AgBr gef. BAXTER u. GROVER (1039). — L. in Natriumhydroxyd. BRAUNE u. KOREF. KOH zers., wobei zunächst ein Oxybromid [wie bei PbCl₂, S. 333] entsteht. A. DITTE (*Compt. rend.* 94, (1882) 1182; *Ann. Chim. Phys.* [5] 28, (1883) 133).

3. *Stickstoff- und Schwefelverbindungen.* — NH₃ wirkt beim Erhitzen auf 150° im geschlossenen Rohr nicht. G. ANDRÉ (*Bull. soc. chim.* [2] 40, (1883) 18 [II]; *Ann. Chim. Phys.* [6] 3, (1884) 114 [III]). — NO₂ greift bei

gewöhnlicher Temp. nicht an, V. THOMAS (*Thèse de doctorat; Compt. rend.* 126, (1898) 1352); verwandelt das schm. sehr langsam und unvollständig in ein Oxybromid. V. THOMAS (*Bull. soc. chim.* [3] 15, (1896) 1091; *Ann. Chim. Phys.* [7] 13, (1898) 223). HNO₃ entwickelt aus dem gepulverten Br; konz. H₂SO₄ daneben HBr, zers. geschm. erst beim Kochen. BALARD. — L. in (NH₄)NO₃, langsam in k., schnell in w. Lsg. WITTSTEIN. — Die Löslichkeit in 0.04 n. KNO₃ + 0.01 n. HNO₃ ist etwas größer als in 0.051 n. HNO₃ (Zunahme 3.97 gegen 3.76 Millimol.), ähnlich wie bei PbCl₂. VON ENDE (161).

4. *Halogenverbindungen.* — HCl wandelt beim Kochen vollständig in PbCl₂ um. Umkehrbare Rk. V. THOMAS (*Compt. rend.* 128, (1899) 1234). Löslichkeit in NH₄Cl wie in NH₄NO₃. WITTSTEIN. Bei Überschuß von NH₄Cl (24 g : 4 g PbBr₂ in 500 W.) entsteht reines PbCl₂, sonst Mischsalz. THOMAS (1235). — L. in HBr (1/2 Aeq./l) 1.25 g/l bei 11°. Neutralisieren dieser gesättigten Lsg. mit PbO entwickelt 14 WE. ANDRÉ (I^a; III, 115). Die k. gesättigte wss. Lsg. wird durch verd. HBr (1 Aeq. in 2 l) gefällt. Mischt man die Lsgg. gleicher Aeq., so zeigt sich erst nach einiger Zeit Erwärmung unter B. von Kristallen. K. Br-Lsg. von gleicher Konz. fällt nicht. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] 29, (1883) 294). Swl. in HBr, die sich wie HCl zu PbCl₂ [s. 336] verhält. Setzt man zu der bei 10⁰ gesättigten wss. PbBr₂-Lsg. (etwa 6 g) allmählich HBr, so fällt zunächst PbBr₂, löst sich dann aber wieder, zuletzt in beträchtlichen Mengen, sodaß, wenn auf 100 g W. 72 g HBr kommen, 1 kg der Fl. von D. 2.06 550 g PbBr₂ enthält (beim Erwärmen mehr) [vgl. b)]. Sobald die Konz. an HBr so groß geworden ist, daß sich das in HBr außerordentlich ll. 5PbBr₂.2HBr.10H₂O [s. D, a)] bilden kann, reichert sich die Lsg. an PbBr₂ sehr schnell an. A. DITTE (*Compt. rend.* 92, (1881) 719). — L. in NH₄Br-Lsg. zu den verschiedensten Verbb., ANDRÉ (*Compt. rend.* 96, (1883) 436; *Ann. Chim. Phys.* [6] 7, (1886) 408); zu (NH₄)Pb₂Br₅ und (NH₄)₂PbBr₄. H. FONZES-DIACON (*Bull. soc. chim.* [3] 17, (1897) 351). [S. a. unter Pb, Br und N.] Viel weniger l. in KBr als PbJ₂ in KJ, CH. H. HERTY (*Am. Chem. J.* 14, (1892) 126), viel weniger in verd. als in konz. KBr-Lsg. HERTY (*Am. Chem. J.* 15, (1893) 103 [II]). Die gesättigte Lsg. in 0.5 n. KBr reagiert (gegen Lackmus) gerade noch merklich sauer. VON ENDE (156). Die Löslichkeit steigt durch geringe Mengen HNO₃ langsamer [s. dagegen PbCl₂, S. 334] als deren Konz., bei 0.001 n. HNO₃ um 0.31 Millimol., bei 0.01 n. um 1.07, bei 0.051 um 3.76, oder um 1.18, 4.07 und 14.31%, vermutlich unter B. komplexer Verbb., z. B. von Pb(NO₃)₂.PbBr₂, das dissoziiert ist zu (PbNO₃.PbBr₂) und NO₃⁻. VON ENDE (161). — HJ greift schnell an und setzt zu PbJ₂ um. V. THOMAS (*Compt. rend.* 128, (1899) 1236). NH₄J und KJ führen bei Überschuß in sd. Lsg. in (NH₄)₄Pb₃J₁₀ und K₄Pb₃J₁₀, sonst in Pb₈Br₂J₂ über. E. FIELD (*Chem. N.* 67, (1893) 157; *J. Chem. Soc.* 63, (1893) 545). L. in KJ-Lsg. Ist diese einigermaßen konz., so krist. aus ihr KPbJ₃.2H₂O [s. dieses]. HERTY (II, 84).

5. *Metalverbindungen.* — Glas wird beim Erhitzen angegriffen. CARNELLEY u. CARLTON-WILLIAMS. — ZnSO₄-Lsg. gibt mit überschüssigem PbBr₂ schnell, namentlich bei steigender Konz., ZnBr₂ und PbSO₄; z. B. liefert bei 15° eine anfängliche ZnSO₄-Lsg. mit 55.2 (220.8) g in 1 l eine Endfl. mit 8.03 (49.28) g ZnSO₄ und 66.64 (240.13) g ZnBr₂. Das Gleichgew. wird bald erreicht. Mit wachsender Temp. nimmt die gel. ZnBr₂-Menge zu unter Abnahme des ZnSO₄. So enthält die Endfl. bei 51° (100°) 23.94 (1.97) g ZnSO₄ und 256.30 (287.01) g ZnBr₂. Bequeme Darst. des ZnBr₂. Die Graden, die durch ihren Schnitt mit den Temp.-Kurven das Gleichgew. einer bestimmten Fl. angeben, sind parallel der durch tang α = ZnSO₄ : ZnBr₂ = 162 : 226 festgelegten Richtung. A. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] 14, (1878) 223).

6. *Organische Verbindungen.* — Unl. in Benzol. A. P. N. FRANCHIMONT (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* 1, (1883) 55). — Aethylamin (wasserfreies) bildet zunächst eine unl. Verb., die sich darauf löst. F. L. SHINN (*J. Phys. Chem.* 11, (1907) 538). L. in Anilin. [Näheres bei PbBr₂, 2C₆H₅.NH₂.] HJ. MANDAL (*Ber.* 54, (1921) 704). Zwl. in sd. Pyridin. WM. GOEBBELS (*Ber.* 28, (1895) 794). — L. in alkal.-amkal. Natriumtartratlg. (z. B. 50 g Tartrat, 50 ccm NH₃ (D. 0.96), 50 ccm 10%ig. NaOH, 1000 W.). BRAUNE u. KOREF.

δ) *Zusammensetzung.*

| | | | LÖWIG. | BARRE. |
|-------------------|-----|-------|--------|--------|
| Pb | 207 | 56.4 | 59.2 | |
| 2Br | 160 | 43.6 | 40.8 | 43.48 |
| PbBr ₂ | 367 | 100.0 | 100.0 | |

Bleibt nach dem Schm. ein unl. Rückstand, so enthält die zur Darst. verwendete HBr organische Verunreinigungen. G. P. BAXTER u. F. L. GROVER (*J. Am. Chem. Soc.* 37, (1915) 1027). — Gef. aus 0.4468 g PbBr₂ 0.4572 g AgBr (ber. 0.4576). LICHTY (470).

b) *Mit 1½ Mol. H₂O.* — Aus h. 70%ig., mit PbBr₂ gesättigter HBr-Lsg. — Weiße seidenglänzende Nadeln. — [Keine Analyse.] A. DITTE (*Compt. rend.* 92, (1881) 720).

c) *Kolloides.* — Beim Eintropfen des Fällungsmittels in Bleislg. läßt sich kein klares Gel erhalten. E. H. BÜCHNER u. J. KALEFF (*Akad. Amst.* 28, (1919) 145).

C. PbBr₄(?). *Blei(4)bromid, Bleitetrabromid, Plumbibromid.* — Kann nicht, wie PbCl₄ [S. 344] durch Elektrolyse von HBr zwischen Pb-Elektroden dargestellt werden. An der Anode bildet sich PbBr₂ neben Brom. K. ELBS u. R. NÜBLING (*Z. Elektrochem.* 9, (1903) 778). — Entsteht nicht aus frisch bereitetem PbO₂, aq. durch rauchende HBr unter Kühlung; auch nicht aus PbBr₂, Br und HBr. H. FRIEDRICH (*Monatsh.* 14, (1893) 519). Der auf letztere Weise sich bildende dunkelrote sehr zersetzliche Körper reagiert wie eine Pb^{IV}-Verb. H. FRIEDRICH (*Ber.* 26, (1893) 1434). — Konnte aus der Aufschwemmung von PbBr₂ in HBr durch Br nicht erhalten werden. J. M. MATTHEWS (*J. Am. Chem. Soc.* 20, (1898) 840).

D. *Bleibromwasserstoffsäuren.* a) H₂Pb₅Br₁₂.10H₂O. — Man leitet HBr in die h. Lsg. von PbBr₂ in HBr, die überschüssiges PbBr₂ enthält, und läßt abkühlen. — Weiße Nadeln. [Keine Analyse.] DITTE (720).

b) *Blei(4)-bromwasserstoffsäure.*[?] — S. a. unter C. — Alkalisalze sind nicht darstellbar. Als K-Verb. konnte nur K₂Pb₂Br₃.4H₂O erhalten werden. H. L. WELLS (*Z. anorg. Chem.* 4, (1893) 346). — Das Chinolinsalz besteht vielleicht. [S. unter Pb und C.]

II. *Blei, Brom und Sauerstoff.* A. *Bleioxybromide. Basische Bleibromide.* A¹. *Blei(2)-Verbindungen allein.* a) *Allgemeines.* — Die Kurve der primären Kristallisation geschm. Gemische von PbBr₂ mit wachsenden Mengen PbO fällt von dem Erstarrungspunkt des PbBr₂ bei 368° bis zu einem eutektischen Punkte bei etwa 13 Mol.-% PbO und 349°, steigt dann bis 35 Mol.-% bei 475°, wo ein deutlicher Knick auftritt und sich ein Haltepunkt ausbildet, der bei 50 Mol.-% die längste Dauer hat, steigt weiter bis etwa 66.81 Mol.-% und 712°, fällt zum eutektischen Punkte mit 75 Mol.-% bei 700°, ergibt einen neuen Haltepunkt bei 80 Mol.-% und 741° und steigt schließlich auf 892°. Demnach bestehen die Verbb. PbO, PbBr₂ (schm. unter Zers.), 2PbO,PbBr₂ und 4PbO,PbBr₂, das unter Zers. (Unterschied von 4PbO,PbCl₂) schm. Auch die Mikrophotographien zeigen die 3 Verbb. G. SANDONNINI (*Atti dei Linc.* [5] 23, (1914) I, 961).

b) PbO₅PbBr₂. — Vierstündiges Ueberleiten von HBr-Gas über erhitztes PbO und Abkühlen in dem Gas. Aus 0.1059 g PbO z. B. erhalten 0.1626 (ber. 0.1624). — HBr verändert nicht. E. A. ATKINSON (*J. Am. Chem. Soc.* 20, (1898) 800).

c) $\text{PbO}_3\text{PbBr}_2$ [?]. — Sollte dies die Formel der von CROSS u. SUGIURA angenommenen Verb. $\text{Pb}_7\text{O}_3\text{Br}_{11}$ und $\text{Pb}_4\text{O}_2\text{Br}_6$ [S. 375, 376] sein? PETERS.

d) $\text{PbO}_2\text{PbBr}_2$ [?]. — Sollte dies die Formel der von CROSS u. SUGIURA als $\text{Pb}_2\text{O}_2\text{Br}_7$ [S. 376] angegebenen Verb. sein? PETERS.

e) $\text{PbO}, \text{PbBr}_2$. — Entsteht durch Zers. mit W. nur aus den NH_4 -Pb-Bromiden, die aus NH_4Br und PbO erhalten worden sind. Erhitzen mit wss. NaOH färbt zunächst gelblich und löst dann. G. ANDRÉ (*Compt. rend.* 96, (1883) 1504 [I]; II, 18; III, 114).

a) *Wasserfrei*. — 1. Man glüht PbBr_2 an der Luft, bis es keine weißen Nebel mehr entwickelt. BALARD. — 2. Erhitzen von Bleibromidcarbonat bis zur Austreibung des CO_2 . LÖWIG. — 3. Man läßt PbBr_2 mit $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ -Lsg. einige Tage unter Schütteln stehen. Das Filtrat enthält freie Essigsäure. BRANDES (*Ann.* 10, (1834) 275). — 4. Aus dem nach (1) dargestellten γ im Trockenschrank bei 100° . ANDRÉ (II, 17; III, 112). — 5. Man fällt PbBr_2 -Lsg. mit KOH , wäscht mit k. W. und erhitzt auf 100° . ANDRÉ (I^a, 1302; III, 110). — Gelb, BALARD; gelbweiß, nach völliger Entwässerung bei 140° gelblich. Wird beim Erhitzen zitronengelb, rotgelb, dann braunrot, nach dem Erkalten wieder gelbweiß. Die Schmelze stößt dicke weiße Nebel aus und erstarrt beim Erkalten zu einer gelbweißen durchscheinenden perlglänzenden Masse. BRANDES. Bildungswärme aus den festen Bestandteilen PbO und $\text{PbBr}_2 + 2.00 \text{ WE.}$, aus der Lösungswärme $+ 12.00 \text{ WE.}$ der Verb. nach (5) in mit PbBr_2 gesättigtem HBr bei etwa 10° . ANDRÉ (I^a, 1303; III, 116). — Gef. nach (3) bei Zers. durch Cl in der Hitze 94.92% PbCl_2 (ber. 94.24). BRANDES. — Gef. 69.30% Pb , 26.46 Br (ber. 70.16, 27.11), also nach (4) noch wasserhaltig. ANDRÉ.

β) *Mit 1 Mol. H_2O . Bzw. $\text{Pb}(\text{OH})\text{Br}$* . — 1. PbBr_2 -Lsg. wird mit NH_3 bis zum Alkalischwerden versetzt. D. STRÖMHOLM (*Z. anorg. Chem.* 38, (1904) 437). Der aus gesättigter PbBr_2 -Lsg. durch NH_3 frisch gefällte Nd. läßt sich durch eintägiges Erhitzen mit W. im geschlossenen Rohr auf mehr als 250° nicht in Kristalle überführen. ANDRÉ (II, 18). — 2. Aus Lsgg. von $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ und NaBr durch 12stündiges Erhitzen wie $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$ [S. 349]. A. DE SCHULTEN (*Bull. soc. franç. minér.* 20, (1897) 188). — 3. Aus der Mutterlauge von $(\text{NH}_4)_6\text{PbBr}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ beim Erhitzen mit überschüssigem W. auf 200° im geschlossenen Rohr. In der Fl. sehr wenige glänzende Blättchen, die nicht untersucht werden konnten. ANDRÉ (II, 17; III, 113). — U. Mkr. weiße lange Nadeln, STRÖMHOLM, feine. ANDRÉ. Nach (2) rhombisch bipyramidal; 0.7310 : 1 : 0.8043. Schwach gelbe, durchsichtige, diamantglänzende Prismen von $m\{110\}$ und $n\{120\}$ mit $q\{012\}$. $(110):(1\bar{1}0) = *72^\circ 20'$; $(120):(1\bar{2}0) = *68^\circ 44'$; $(012):(0\bar{1}2) = *43^\circ 49'$; Ebene der optischen Achsen $c\{001\}$; durch m je ein Achsenbild sichtbar. D^{10} . 6.721. DE SCHULTEN. Vgl. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipz.* 1906, I, 297). — Schm. leicht, wird dabei rotgelb, nach dem Erkalten beinahe wieder weiß. STRÖMHOLM. Wird bei Rotglut wasserfrei und schm. Die Schmelze krist. beim Erkalten. W. greift weniger schnell als $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$ an. DE SCHULTEN; STRÖMHOLM.

| | STRÖMHOLM. | | DE SCHULTEN. |
|--|------------|-------|--------------|
| Pb | 68.09 | 67.94 | 68.03 |
| O | 2.63 | | |
| Br | 26.32 | 26.27 | 26.13 |
| H_2O | 2.96 | 2.84 | 2.99 |
| $\text{Pb}_2\text{OBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 100.00 | | |

γ) *Mit $1\frac{1}{2}$ Mol. H_2O* . — 1. Eingießen der Mutterlauge von $(\text{NH}_4)_6\text{PbBr}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder der für die Darst. dieses Salzes benutzten w. $(\text{NH}_4)\text{Br}$ -Lsg. nach dem Digerieren mit PbO in viel k. W., oder drei- bis vierfaches Aus-

kochen jenes Salzes mit Wasser. ANDRÉ. — 2. Beim Erhitzen von $(\text{NH}_4)_6\text{PbBr}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit viel W. im geschlossenen Rohr [auf 200°?] später als δ). — Nach (1) amorph; (2) feine Nadeln. ANDRÉ (I, 1504; II, 17; III, 113).

| | Berechnet | | ANDRÉ. | |
|----|-----------|-------|----------|-------|
| | nach | | Gefunden | |
| Pb | 67.09 | 67.66 | 67.51 | 67.56 |
| Br | 25.93 | | 25.75 | |

δ) Mit 3 Mol. H_2O . — Schießt zuerst beim Erhitzen von $(\text{NH}_4)_6\text{PbBr}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit W. im geschlossenen Rohr an (vor γ). — Feine Nadeln. — Gef. 64.43% Pb, 25.38 Br (ber. 64.28, 24.84). ANDRÉ (I, 1504; II, 17; III, 113).

f) $2\text{PbO}, \text{PbBr}_2$. — S. a. unter a). — Entsprechend e, α) nach (5). — Bildungswärme [vgl. e, α] 3.03 aus der Lösungswärme 24.97 WE. ANDRÉ (I^a, 1303; III, 116).

g) $3\text{PbO}, \text{PbBr}_2, \frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$. — 1. Aus e, β) durch NaOH, bis in der Fl. $(\text{OH}) : \text{Br} = 0.001 : 0.070$ n. STRÖMHOLM (437). — 2. Entsprechend e, α) nach (5). — Bildungswärme [vgl. e, α] 4.20 aus der Lösungswärme + 37.80 WE. ANDRÉ (I^a, 1303; III, 116). — Lebhaft gelbe etwas voluminöse M. von mkr. Nadeln. — Gef. 78.84% Pb, 15.11 Br, 1.38 H_2O (ber. 78.90, 15.24, 1.29). STRÖMHOLM.

h) $4\text{PbO}, \text{PbBr}_2$. — S. unter a).

i) $6\text{PbO}, \text{PbBr}_2, 2\text{H}_2\text{O}$. — Aus $\text{Pb}(\text{OH})_2$ durch 0.05 n. KBr, indem man — 1. die Lsg. allmählich zusetzt, oder — 2. die doppelte ber. Menge auf einmal, doch etwas langsam und unter Umschütteln (um Klumpenbildung zu vermeiden) zufügt. Anfangs wird eine eigelbe Farbe bemerkt, die beim Schütteln verschwindet und unzweifelhaft durch die Verb. g) veranlaßt wird. — 3. Aus g) und 0.095 n. NaOH. Die M. wird weiß und schwillt außerordentlich auf. — Weiße sehr voluminöse M. aus mkr. Nadeln. Nach dem Erhitzen gelbbraun, nach höherem rein gelb. STRÖMHOLM.

| | nach | | STRÖMHOLM. | | |
|---|--------|-------|------------|--|-------|
| | (1) | (2) | (3) | | |
| Pb | 83.23 | 83.12 | 83.15 | | 82.99 |
| O | 5.51 | | | | |
| Br | 9.19 | 9.13 | 9.17 | | 9.09 |
| H_2O | 2.07 | 2.24 | 2.03 | | 1.97 |
| $\text{Pb}_7\text{O}_6\text{Br}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ | 100.00 | | | | |

A². Blei(2)-oxybromide mit Brom. Oder Blei(4)-Verbindungen.[?] — Aus PbO_2 und Br oder HBr bildet sich ein Oxybromid. [Vgl. S. 222.] DENNSTEDT u. HASSLER. — [S. die Bemerkungen zu A¹, c) und d), S. 374.]

a) $\text{Pb}_7\text{O}_2\text{Br}_{11}$. — Man läßt Br-Dampf auf — 1. PbO , — 2. PbO_2 bei einer Temp. wirken, bei der die M. eben ruhig schm. und wiederholt die Behandlung nach dem Abkühlen und feinen Pulvern. — Nach (1) gelblichweiße, nach (2) hellbraune kristallinische M. von verhältnismäßig niedrigem Schmp. C. F. CROSS u. S. SUGIURA (*J. Chem. Soc.* 33, (1878) 407).

| | nach | | CROSS u. SUGIURA. | |
|---------------------------------------|--------|-------|-------------------|-------|
| | (1) | (2) | | |
| Pb | 61.38 | 61.37 | 61.01 | 61.22 |
| O | 1.35 | | | |
| Br | 37.27 | 37.17 | 37.63 | 37.31 |
| $\text{Pb}_7\text{O}_2\text{Br}_{11}$ | 100.00 | | | |

b) $Pb_6O_2Br_7$. — Wie a) aus PbO und einem mit Br beladenen Luft-Strom. — Graues schmelzbares Pulver. — Gef. im Mittel aus 6 Darstt., wobei der Br -Gehalt zwischen 29.2 und 31.3% schwankte, 67.17% Pb , 30.97 Br (ber. 67.72, 30.53). CROSS u. SUGIURA (407).

c) $Pb_2(OH)_2Br_5(?)$ — Konnte wie $Pb_2(OH)_2J_5$ [S. 394] nicht dargestellt werden. H. L. WELLS (*Z. anorg. Chem.* 9, (1895) 311).

d) $Pb_4O_2Br_5$. — Wie b) aus Pb_8O_4 . — Graues schmelzbares Pulver. CROSS u. SUGIURA (406).

| | CROSS u. SUGIURA. | | | |
|---------------|-------------------|-------|-------|-------|
| Pb | 65.71 | 66.16 | 66.15 | 65.54 |
| O | 2.55 | | | |
| Br | 31.74 | 31.68 | 31.49 | 32.02 |
| $Pb_4O_2Br_5$ | 100.00 | | | |

B. *Bleibromate.* a) *Basisch.* — S. a. unter b). — $3PbO, Pb(BrO_3)_2, 2H_2O$. — Aus Bleihydroxyd und 0.066 n. $(NH_4)BrO_3$ [ähnlich wie bei $6PbO, N_2O_5, H_2O$, S. 269]. Die Lsg. nimmt nicht völlig die ber. Alkalität an; sie enthält ein wenig Pb . — Weißes schweres Pulver aus mkr. abgerundeten Kristallkörnchen. Beim Erhitzen findet eine ziemlich heftige Rk. statt; die M. wird auf einmal dunkel ($PbO_2?$), beim Glühen gelb. Etwas löslich. — Gef. 77.01% PbO , 13.61 Br , 3.26 H_2O (ber. 76.37, 13.70, 3.08). $Pb:Br=2.03:1$. STRÖMHOLM (441).

b) *Normal.* $Pb(BrO_3)_2, H_2O$. — 1. Nur aus konz. Lsgg. bei Einw. von $HBrO_3$ und $KBrO_3$ auf Pb -Salze. BALARD. Auskristallisieren einer Essigsäure enthaltenden Lsg. von Alkalibromat und überschüssigem $Pb(C_2H_3O_2)_2$. Waschen mit abs. A.; Trocknen an der Luft. Aus neutraler Lsg. fällt basisches Salz. W. K. LEWIS (*Die Komplexbildung zwischen Bleinitrat u. Kaliumnitrat, Dissert., Breslau 1908, 27*) — 2. Man löst $PbCO_3$ in erwärmter $HBrO_3$ und läßt kristallisieren. RAMMELSBERG (*Pogg.* 52, (1841), 96). — Weißes Pulver. BALARD. Kleine glänzende luftbeständige Kristalle, mit denen des Sr -Salzes isomorph. RAMMELSBERG. Monoklin prismatisch; 1.1619:1:1.2145; $\beta=92^\circ 18'$. Nach $m\{110\}$ und $a\{100\}$ prismatische Kristalle mit $c\{001\}$, $q\{011\}$ und $r\{101\}$; $(110):(1\bar{1}0)=*98^\circ 30'$; $(011):(0\bar{1}1)=*101^\circ 0'$; $(011):(110)=*53^\circ 3'$; $(011):(1\bar{1}0)=55^\circ 25'$; $(101):(100)=42^\circ 38'$. J. BEHR (*N. Jahrb. Miner.* 1903, I, 148). Vgl. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipz. 1908, II, 116*); A. EPPLER (*Z. Kryst.* 30, (1898) 118). Durchsichtig, diamantglänzend. D. 5.533. BEHR. Verliert das H_2O nicht in der Leere über konz. H_2SO_4 . Bei 180° beginnt unter starker Gasentw. Zers.; es bildet sich PbO_2 , das bei stärkerem Erhitzen zu Pb_3O_4 , dann zu PbO reduziert wird. Dieses bleibt in Verb. mit $PbBr_2$ zurück. — L. in 75 T. k. Wasser. RAMMELSBERG. L. bei 19.94^o 1337 mg/l oder 57.8 mg/Aeq. oder 1 g in 74.78 ccm gesättigter Lsg. Diese hat den Dissoziationsgrad 72% und die Leitfähigkeit 0.04635. W. BÖTTGER (*Z. physik. Chem.* 46, 521; *Habilitationsschr., Leipz. 1903; Jahrb. Elektrochem.* 10, (1903) 245). [Leitfähigkeit s. a. S. 116.] Die Potentiale der Lsgg. gegen Pb schwanken, die der 0.1 n. Lsg. scheinen sich einem Grenzwert 0.390 ± 0.005 zu nähern. LEWIS. — Gef. 46.38 u. 46.26% PbO (ber. 46.33), LEWIS; 46.39 (ber. 46.36). RAMMELSBERG.

III. Blei, Brom und Stickstoff. A. *Bleibromid-Ammoniak.* $PbBr_2, 2NH_3$. — $PbBr_2$ nimmt bei Zimmertemp. leicht 2 Mol. NH_3 auf (auf 2.89 g gef. 0.27 g NH_3 , ber. 0.29). — Dampfspannung 760 mm bei 70° . Dissoziationswärme 12.16 WE. Das feste Abbauerzeugnis löst NH_3 . F. EPHRAIM (*Z. physik. Chem.* 83, (1913) 217, 204).

B. *Ammoniumbleibromide*. a) *Allgemeines*. — Durch Lösen von PbBr_2 in wss. NH_4Br oder durch Digerieren von PbO mit NH_4Br . — Nur die auf letztem Wege erhaltenen Verbb. werden durch W., namentlich beim Erhitzen im geschlossenen Rohr, zu Oxybromiden zers.; die auf ersterem gewonnenen liefern dabei PbBr_2 . G. ANDRÉ (*Compt. rend.* 96, (1883) 1503 [I]; *Bull. soc. chim.* [2] 40, (1883) 18 [II]; *Ann. Chim. Phys.* [6] 3, (1884) 114 [III]). — Keine der komplizierten Verbb. von ANDRÉ besteht. $(\text{NH}_4)_2\text{Pb}_2\text{Br}_5$, H_2O nähert sich sehr $(\text{NH}_4)\text{Pb}_2\text{Br}_5$; bei $(\text{NH}_4)_{12}\text{Pb}_2\text{Br}_{26}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ fehlen 2 Mol. NH_4Br an $(\text{NH}_4)_2\text{PbBr}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$. Bei der Wiederholung der Darstt. nach ANDRÉ wurde nichts beobachtet, was den Verbb. $(\text{NH}_4)\text{Pb}_2\text{Br}_5$ und $(\text{NH}_4)_2\text{PbBr}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ oder ihren Mischungen mit NH_4Br widersprach. $(\text{NH}_4)\text{PbBr}_3$ konnte nicht erhalten werden. H. L. WELLS u. W. R. JOHNSTON (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 46, (1893) 25; *Z. anorg. Chem.* 4, (1893) 118, 121, 122 [II]). Aus den Lsgg. von PbBr_2 in wss. NH_4Br entstehen nur $(\text{NH}_4)\text{Pb}_2\text{Br}_5$ und $(\text{NH}_4)_2\text{PbBr}_4$. H. FONZES-DIACON (*Bull. soc. chim.* [3] 17, (1897) 354). [S. a. bei den Cl-Verbb., S. 358.]

b) $(\text{NH}_4)\text{Pb}_2\text{Br}_5$. — Erkalten der Lsg. von PbBr_2 in h. 120%ig., FONZES-DIACON (351), ein wenig verd. NH_4Br -Lsg. unter ziemlich verschiedenen Bedingungen. WELLS u. JOHNSTON (II, 121). [S. a. e.] — Irisierende rechtwinklige tetragonale Tafeln, die wie Borsäure aussehen und sich fettig wie diese anfühlen. FONZES-DIACON. Quadratische Plättchen von oft mehreren mm Durchmesser. Wird am Licht etwas dunkel. Verliert beim Trocknen nicht den Glanz. WELLS u. JOHNSTON.

| | | WELLS u. JOHNSTON. | |
|---------------------------------------|--------|--------------------|-------|
| NH_4 | 2.16 | 2.17 | 2.17 |
| Pb | 49.76 | 49.26 | 49.12 |
| Br | 48.08 | 48.28 | 48.22 |
| $(\text{NH}_4)\text{Pb}_2\text{Br}_5$ | 100.00 | 99.71 | 99.51 |

Bei FONZES-DIACON keine Analyse.

c) $(\text{NH}_4)_2\text{Pb}_3\text{Br}_8\cdot \text{H}_2\text{O}$ [?]. — Konzentrieren der bei Zers. von $(\text{NH}_4)_6\text{PbBr}_8$, H_2O durch sd. W. erhaltenen Lsg. — Perlmutterglänzende Blättchen. — Gef. 2.85% NH_3 , 47.28 Pb, 48.17 Br (ber. 2.58, 47.22, 48.66). ANDRÉ (II, 17; III, 112).

d) $(\text{NH}_4)_{12}\text{Pb}_2\text{Br}_{26}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [?]. — Allmähliches Sättigen der h., aber nicht sd. Lsg. von $(\text{NH}_4)\text{Br}$ in dem gleichen Gew. W. mit PbBr_2 . Trocknen auf Papier. — Kristallinische kleine Warzen. An der Luft sehr schnell trübe. K. W. löst NH_4Br heraus. ANDRÉ (II, 16; III, 107).

| | Berechnet | ANDRÉ.
Gefunden | |
|---------------|-----------|--------------------|-------|
| NH_3 | 5.26 | 5.41 | 5.32 |
| Pb | 37.43 | 37.23 | 37.44 |
| Br | 53.73 | 54.10 | 54.29 |

e) $(\text{NH}_4)_2\text{PbBr}_4$. a) *Wasserfrei*. — Aus der nicht gesättigten h. Lsg. von PbBr_2 in 65%ig. NH_4Br -Lsg. nach einiger Zeit. Beim Sättigen bildet sich b). — Weiße verfilzte Nadeln. [Keine Analyse.] FONZES-DIACON (351).

β) *Mit 1 Mol. H_2O* . — 1. Aus der h. Lsg. von PbBr_2 in konz. NH_4Br -Lsg.; und zwar (1, a) 200 g NH_4Br , 50 g PbBr_2 , 380 ccm; (1, b) ?, 25, 260; (1, c) 200, 50, 380. — 2. Lösen von PbO in sd. NH_4Br -Lsg. — Strahlenförmige Gruppen von stark lichtbrechenden dünnen Prismen. WELLS u. JOHNSTON (II, 121).

| | nach | WELLS u. JOHNSTON. | | |
|-----------------------------|-------|--------------------|--------|-------------|
| | | (1, a) | (1, b) | (1, c) |
| NH_4 | 6.17 | 6.01 | 5.86 | |
| Pb | 35.63 | 37.12 | 36.84 | 37.06 36.94 |
| Br | 55.08 | 55.06 | 55.10 | 54.94 |
| H_2O | 3.10 | | 2.60 | |
| $(NH_4)_2PbBr_4 \cdot H_2O$ | 99.98 | 100.79 | 100.40 | |

f) $(NH_4)_6PbBr_5 \cdot H_2O$ [?]. — Kann nicht erhalten werden. WELLS u. JOHNSTON (II, 124). — Digerieren von erhitzter (nicht sd.) $(NH_4)Br$ -Lsg. (1:1) mit allmählich zugefügtem etwas überschüssigem PbO und Dekantieren. — Nd. aus sehr kleinen schwach rosafarbenen Kristallen, der sehr fest an den Wänden des Gefäßes haftet. W. zers. zu $Pb_2OBr_2 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$; beim Erhitzen im geschlossenen Rohr zu dieser Verb. oder zu $Pb_2OBr_2 \cdot 3H_2O$. ANDRÉ (I, 1503; II, 17; III, 108).

g) $(NH_4)_9PbBr_9 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ [?]. — Aus der Mutterlauge von d). — Schwach rosafarbene Blättchen. Viel luftbeständiger als d). K. W. löst NH_4Br heraus. ANDRÉ (I; II, 16; III, 107).

C. *Bleinitratbromid* [?]. — Ueber die Möglichkeit der B. beim Lösen von $PbBr_2$ in HNO_3 s. S. 372.

IV. Blei, Brom und Schwefel. *Bleisulfidbromid*. Pb_2SBr_2 . — 1. Einw. von H_2S auf eine verd. Lsg. von $PbBr_2$ in konz. HBr ; schneller als Pb_2SCl_2 . F. PARMENTIER (*Compt. rend.* 114, (1892) 300). — 2. Man behandelt 2 bis 3 g PbS (gefällt oder Bleiglanz) mit 10 bis 15 ccm starker HBr , bis sich reichlich H_2S entwickelt, und versetzt schnell mit einem großen Vol. W. — Ziegelrot. Beständiger als Pb_2SCl_2 und Pb_5SJ_8 . V. LENHER (*J. Am. Chem. Soc.* 23, (1901) 682). Gleicht Pb_2SCl_2 . PARMENTIER.

| | PARMENTIER. | | | |
|-------------|-------------|------|------|------|
| | Pb | 68.3 | 68.2 | 68.1 |
| S | 5.2 | 5.4 | 5.6 | |
| Br | 26.5 | 26.2 | 26.1 | |
| Pb_2SBr_2 | 100.0 | 99.8 | 99.8 | |

V. Blei, Brom und die übrigen Halogene. — $PbBr_2$ mit PbJ_2 s. unter Pb und J.

A. *Blei, Brom und Fluor*. a) *Das System*. — Die Erstarrungskurve, die völlig der von $PbCl_2$ - $PbFl_2$ [s. 366] ähnelt, ergibt die Verb. $PbFl_2 \cdot PbBr_2$ als Maximum bei 561° und 50 Mol.-% $PbFl_2$, sowie $4PbFl_2 \cdot PbBr_2$ bei 585° und 80 Mol.-% $PbFl_2$; ferner die Eutektika bei 349° und 7.5 Mol.-% $PbFl_2$ sowie bei 533° und 75 Mol.-% $PbFl_2$. C. SANDONNINI (*Atti dei Linc.* [5] 20, (1911) I, 253; *Gazz. chim. ital.* 41, (1911) II, 149).

b) $PbFlBr$. — S. a. unter a). — Entsprechend $PbFlCl$ [s. 366]. Kristalle entstehen nicht; aber viel W. scheidet ein weißes amorphes Pulver ab. FONZES-DIACON (352). [Keine Analyse.]

c) *Ammoniumbleifluoridbromid* (?). — Ist aus NH_4Br und $PbFl_2$ nicht zu erhalten. [Siehe b.) FONZES-DIACON.

B. *Blei, Brom und Chlor*. B¹. *Allein*. *Bleichloridbromide*. a) *Das System*. — Die Erstarrungskurve der Gemische von $PbCl_2$ und $PbBr_2$ verbindet ziemlich geradlinig die Schmp. dieser beiden Verb. (495° und 370°). F. MATTHES (*N. Jahrb. Miner. Beil.* 31, 342; *Z. Kryst.* 54, (1915)

527). Es liegt eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen ohne Maximum und Minimum vor. K. MÖNKEMEYER (*N. Jahrb. Miner. Beil.* 22, 1; *Z. Kryst.* 45, (1908) 609). Dementsprechend sind auch die spez. Leitfähigkeiten [Zahlen im Original] etwas kleiner als die Mischungsregel erfordert. Die größte Abweichung beträgt 4% für die äquimol. Schmelze. Dasselbe gilt für die Mischungen der festen Salze (etwas unter dem Schmp. geschm.). C. SANDONNINI (*Atti dei Linc.* [5] 24, (1915) I, 616, 842; *Gazz. chim. ital.* 50, (1920) I, 289). — Aus wss. Lsgg. werden isomorphe Mischkristalle erhalten, deren Lichtempfindlichkeit vom Gehalt an PbBr_2 abhängt. CH. H. HERTY u. T. R. BOGGS (*J. Am. Chem. Soc.* 19, (1897) 821). [S. dagegen THOMAS.]

b) *Allgemeine Darstellung der Verbindungen.* — 1. Aus PbCl_2 und HBr oder aus PbBr_2 und HCl kaum zu erhalten. Würden die Verb. sich bilden, so wäre ihre Trennung von dem gleichzeitig entstandenen PbBr_2 oder PbCl_2 sehr schwierig. Denn die Rk. $\text{PbCl}_2 + 2\text{HBr} = \text{PbBr}_2 + 2\text{HCl}$ ist sehr wenig exothermisch und bei derselben Temp. umkehrbar. [Vgl. a. unter PbCl_2 und PbBr_2 .] V. THOMAS (*Bull. soc. chim.* [3] 19, (1898) 691 [II]; *Compt. rend.* 128, (1899) 1234 [III]). — 2. Beim Verdampfen der gemischten Lsgg. der isomorphen rhombischen Salze PbCl_2 und PbBr_2 erhält man Mischkristalle mit regelmäßig zu- und abnehmendem Gehalt an Cl und Br. THOMAS (III, 1234). — 3. Lsgg. von KBr mit nicht zu wenig PbBr_2 liefern $\text{Pb}_2\text{Cl}_3\text{Br}$, solche von NH_4Cl mit viel PbBr_2 dieselbe Verb., bei wenig PbBr_2 (4 g auf 24 g NH_4Cl in 500 ccm W.) nur PbCl_2 . THOMAS (II, 602; III, 1235). — 4. Aus den Chloridjodiden durch Brom. THOMAS (III, 1235).

c) PbClBr . $\alphaHüttenerzeugnis. — Bei der Verhüttung von Carbonaterzen aus Leadville sublimierte die Verb. in Löcher der Gußeisentragplatte über dem Wassermantel des Ofens. — Weiße zarte Dendrite, ähnlich PbCl_2 , oder lange spitze oder halb verschmolzene Nadeln von schwach gelblichem Ton, oder vollständig geschm. warzige MM. D. 5.741. Schm. im geschlossenen Rohr zu einer hell roten Fl., die zu einer zitronengelben, kalt weißen M. erstarrt. — L. in W. milchig-trübe, auf Zusatz einiger Tropfen HNO_3 klar. Aus der wss. Lsg. Platten (ähnlich dem PbCl_2), aus der mäßig verd. bei langsamem Kristallisieren doppelt zugespitzte, in der Mitte dicke Nadeln. M. W. ILES (*Am. Chem. J.* 3, (1881/82) 52; *Chem. N.* 43, (1881) 216).$

| | ILES. | | | | Mittel |
|-----------------|---------|---------|---------|---------|--------|
| Pb | 64.19 | 62.70 | 62.72 | 63.73*) | 63.73 |
| Cl | } 35.81 | } 35.71 | } 35.72 | } 35.57 | 10.35 |
| Br | | | | | 25.32 |
| PbClBr | 100.00 | | | | 99.40 |

*) Durch Krist. aus wss. Lsg. gereinigtes Ofenerzeugnis. ILES.

β) *Künstlich.* — Aus PbClI im etwas w. Br-Strom. Gef. Gew.-Verlust 12.9%, entw. J 34.01 (ber. 12.7, 34.46). — Weiße feine Nadeln. Schm. bei schwachem Erwärmen zu einer gelben Fl., die zu einer kristallinischen M. erstarrt. Sd. HJ führt leicht in PbJ_2 über. Sonstige Eigenschaften wie d). THOMAS (III, 1235; *Bull. soc. chim.* [3] 21, (1899) 533 [IV]). — Gef. 63.97% Pb, 10.92 Cl, 25.23 Br (ber. 64.07, 11.05, 24.88). THOMAS (IV, 534).

d) $\text{Pb}_2\text{Cl}_3\text{Br}$. *Oder* $3\text{PbCl}_2\text{PbBr}_2$. — Aus der h. Lsg. von 1 g KBr und 5 g PbCl_2 in 250 ccm W. THOMAS (III, 1235). Man setzt 10 ccm 10%ige KBr -Lsg. zu der sd. Lsg. von 5 g PbCl_2 in 240 ccm W. und läßt sehr langsam erkalten. THOMAS (II, 602). — Kreuzförmige Kristalle, die in der Mutterlauge schnell bis zu mehreren cm Länge wachsen. Im Sonnenlicht beständig. — L. in W. unter Zers., die mit der Menge des W. wächst. Unl. in k. abs. A., swl. in sd. Unl. in Chloroform. — NO_2 kann, selbst beim Erhitzen, das Br nicht quantitativ verdrängen. HNO_2 greift bei niedriger Temp. sehr kräftig, nitrosefreie HNO_3 bei wenig erhöhter Temp. an. Unl. in, selbst sd., Essigsäure. L. in k. HCl , leichter in h. Die Lsg. scheidet beim Abkühlen PbCl_2 neben der unveränderten Verb. aus; gibt

beim Verdampfen zur Trockne nur PbCl_2 . Sll. in, selbst. k., HBr zu PbBr_2 . THOMAS (II, 602; III, 1235; IV, 533).

| | THOMAS. | | | |
|-----------------------------------|---------|-------|-------|--|
| | Pb | Cl | Br | |
| | 68.84 | 17.79 | 13.37 | |
| | 68.52 | 17.61 | 13.34 | |
| | I. | 17.82 | 13.42 | |
| | II. | 17.58 | 13.51 | |
| | III. | 17.90 | 13.29 | |
| | IV. | 17.73 | 13.43 | |
| $\text{Pb}_2\text{Cl}_3\text{Br}$ | 100.00 | 99.47 | | |

Von den 4 letzten Anschüssen wurde I. bei 60° bis 50° , II. 50° bis 40° , III. 40° bis 30° , IV. 30° bis 20° erhalten. THOMAS (IV, 533).

B². Mit Stickstoff. a) *Ammoniumchlorid-Bleibromid*. $\text{NH}_4\text{Cl}, 2\text{PbBr}_2$. — Man läßt die gesättigte Lsg. von PbCl_2 in sd. 100%ig. NH_4Br -Lsg. nach dem Filtrieren langsam erkalten, wäscht mit sehr verd. NH_4Br -Lsg., zentrifugiert sorgfältig ab und trocknet. — Irisierende perlmutterartig glänzende, sich fettig anfühlende große tetragonale Tafeln. [Keine Analyse.] FONZES-DIACON (351).

b) *Ammoniumbromid-Bleichloride*. α) $\text{NH}_4\text{Br}, 2\text{PbCl}_2$. — Aus. wss. NH_4Cl und PbBr_2 . — Prismatische Kristalle oder rautenförmige Tafeln des rhombischen Systems. [Keine Analyse.] FONZES-DIACON (349).

β) $2\text{NH}_4\text{Br}, \text{PbCl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$. — Lösen von PbCl_2 in h. kalt gesättigter 65%ig. NH_4Br -Lsg. und langsames Erkaltenlassen. Reinigen [durch Waschen mit sehr verd. NH_4Br -Lsg. und Abzentrifugieren?] und Trocknen auf porösem Porzellan. — Weiße dicht verfilzte monokline Nadeln. W. zers. L. in starken Säuren und in KOH . [Keine Analyse.] FONZES-DIACON (350).

Blei und Jod.

I. *Bleijodide*. A. PbJ . *Blei(1)-jodid*. *Bleisubjodid*. *Bleimonojodid*. — Durch Pb_2O wird trockner O-freier Methyljodiddampf bei höchstens 262° dest. Man läßt den el. Ofen, der zur Darst. des Pb_2O aus Pb_2O_4 [S. 181] dient, auf 250° abkühlen, leitet langsam trocknen O-freien N durch die Zers.-Kugeln, bis der Druck auf 75 cm gestiegen ist, dest. Methyljodid, aus dem O ausgekocht ist, durch P_2O_5 und eine dünne Glasspirale in die Kugeln mit einer solchen Geschwindigkeit, daß in einem hinter die Kugeln geschalteten W.-Kühler 5 ccm in 20 Min. verdichtet werden, erhitzt langsam (etwa 25 Min.) auf höchstens 262° , hält diese Temp. 20 Min., stellt die Pumpe an und kühlt gleichzeitig den Verdichter mit einem Gemenge von Ae. und CO_2 , bis der Druck auf 4 ccm gefallen ist, schm. den Verdichter und den Methyljodidkolben mit dem P_2O_5 Rohr ab, läßt die Pumpe bei $245 \pm 5^\circ$ nach 12 Stdn. arbeiten, um ein schwer flüchtiges, von Pb und J freies Prod. (anscheinend einen Aldehyd) zu entfernen, und schm. die Kugeln mit dem PbJ ab. Methyljodid wirkt viel schneller unter gewöhnlichem als unter vermindertem Druck; zu langsam unter 250° , während es bei 264° etwas zers. wird. Ueber 262° entsteht in kurzer Zeit etwas PbJ_2 . Der Methyljodiddampf muß durch die Zwischenschaltung der Spirale etwa auf die Temp. des Ofens gebracht werden, ehe er zum Pb_2O gelangt. Sonst wird die Rk. selten vollständig, und man erhält statt der gelben Verb. ein grün getöntes Gemenge mit Pb_2O . — Hellgelb als Zeichen, daß kein Gemenge vorliegt, denn schon bei Ggw. von 1% Pb_2O grün- oder dunkelgelb. Nimmt an der Luft langsam O auf. Zerfällt bei 300° in der Leere langsam zu Pb und PbJ_2 , wobei die Farbe dunkler wird. Swl. in W., 0.35 Milli-Aeq./l aus dem Widerstande von 1250 Ohm (PbJ_2 138). H_2SO_4 , HCl und Essigsäure zers. wie Erhitzen. — Gef. 62.1, 62.7, 62.3, 61.8, 61.0, 62.3, 62.0, Mittel 62.07% Pb; 37.45, 37.4, 38.2, 37.5, 38.3, 37.65, 37.8, Mittel 37.76 J (ber. 62.01, 37.99). H. G. DENHAM (*J. Chem. Soc.* 111, (1917) 32).

B. PbJ₂. *Blei(2)-jodid, Bleijodid schlechthin, Bleidijodid, Plumbojodid.*
 — a) *Kristalloides.* — α) *Bildung und Darstellung.* — [S. a. S. 79.] Läßt sich schwierig frei von Oxyd darstellen. CZEPINSKI (258). — 1. Aus Pb und J. Bringt man Pb und einige J-Kristalle in einen H₂SO₄-Exsikkator, so bilden sich Anlauffarben, die die Farbenskala dünner Schichten durchlaufen. G. TAMMANN (*Nachr. Götting.* 1919, 225; *Z. anorg. Chem.* 111, (1920) 78). Beim Eintragen von J in konz. KJ-Lsg., in der fein gepulvertes Pb aufgeschwemmt ist. F. KOREF u. H. BRAUNE (*Z. Elektrochem.* 18, (1912) 819); H. BRAUNE u. F. KOREF (*Z. anorg. Chem.* 87, (1914) 178). Bildungswärme 39.8 WE., THOMSEN (*Thermochem. Unterss.* 3, 337); 39.6, BERTHELOT (*Annuaire pour l'an 1877*, 395; *J. B.* 1877, 126); 39.8 (freie Bildungsenergie (J fest) aus Potentialmessungen 41.7, aus der Löslichkeit 42.3), M. DE KAY THOMPSON (*J. Am. Chem. Soc.* 28, (1906) 731); s. a. LAURE u. BURTON (*Proc. Edinb. Soc.* 1881/82, 804; *C.-B.* 1884, 162); calorimetrisch beim Lösen von PbJ₂ einerseits, Pb + J andererseits in KJ im Mittel 41.85. KOREF u. BRAUNE, BRAUNE u. KOREF; ber. aus der des PbCl₂ 42.4, P. GÜNTHER (*Z. Elektrochem.* 23, (1917) 199); elektromotorisch aus der Kette Bleiamalgam-J in mit PbJ₂ bzw. J gesättigter KJ-Lsg. (0.8947 Volt) 41.96, H. BRAUNE (*Z. anorg. Chem.* 87, (1914) 188); 48.8 (J Gas), aus der Polarisation geschm. Ketten bei 405° bis 700° 53 bis 96.4. V. CZEPINSKI (*Z. anorg. Chem.* 19, (1899) 257; *J. russ. phys. Ges.* 31, (1899) 315). Bildungswärme 86 cal./g, bezogen auf das At.-Vol. 1580. G. D. ROOS (*Z. anorg. Chem.* 94, (1916) 356). — 2. Pb wird von HJ mit Heftigkeit gel. Die Fl. liefert Kristalle. DEVILLE (*Compt. rend.* 42, 894; *J. B.* 1856, 412). — 3. Elektrolyse von KJ-Lsg. mit Pb-Anode. In gesättigter Lsg. tritt bei hoher Wechselstromdichte an den Elektroden kurze Zeit glänzend gelbes Leuchten auf. J. A. WILKINSON (*J. Phys. Chem.* 13, (1909) 695, 698). — 4. Aus anderen Jodiden und Pb. Der Wärmewert der Rk. $Pb + 2AgJ = PbJ_2 + 2Ag$ ist $U = 11550 \pm 50$ cal., gef. aus der Kette Pb/PbJ₂/N/xKJ/AgJ/Ag in befriedigender Uebereinstimmung mit den calorimetrischen Ergebnissen. H. S. TAYLOR (*J. Am. Chem. Soc.* 38, (1916) 2295; *C.-B.* 1917, I, 481). — 5. PbO wird mit NH₄J verrieben und starkem Druck ausgesetzt. OECHSNER DE CONINCK u. ARZALIER. [Siehe S. 196.] So entsteht jedenfalls Oxyjodid. NERNST (*Theoret. Chem.*, 5. Aufl., 473). — 6. Aus PbS und J oder HJ. [Näheres S. 284, 285.] — 7. Man fällt Bleilsg. mit HJ, KJ, GAY LUSSAC, BOULLAY (*Ann. Chim. Phys.* 34, (1827) 366), mit CaJ₂, HURAUT (*J. Pharm. Chim.* [3] 15, (1849) 34), oder FeJ₂. GAY-LUSSAC. [S. a. S. 164 bis 166.] Die Lsg. von 1 T. KJ in 10 T. W. gibt durch Pb(C₂H₃O₂)₂ bei Ggw. von sehr wenig Essigsäure gleich von Anfang an kristallinisches PbJ₂; bei Ggw. von zu viel Säure erst bei ihrem Neutralisieren mit NH₃ oder KOH. Die Kristalle werden umso schöner, je verdünnter die Lsgg. sind. O. HENRY (*J. Pharm.* 17, (1831) 267). S. a. HOPFF (*Kastn. Arch.* 22, (1832) 71). Das bei Anwendung von Pb(C₂H₃O₂)₂ gebildete KC₂H₃O₂ veranlaßt immer Verlust durch B. von Kaliumbleijodid. BOUDET (*J. Pharm. Chim.* [3] 11, (1847) 274). Durch „rhythmische Kristallisation“ entstehen sehr scharfe gelbe Liesegang'sche Ringe von PbJ₂, wenn man auf Agar-Agar, in dem 1% KJ gel. ist, ein Kriställchen Pb(NO₃)₂ legt. Der Rhythmus ist radial, tangential und senkrecht. Beim Zusammentreffen zweier verschiedener Ringsysteme treten Verwerfungen auf. E. KÜSTER (*Koll. Z.* 18, 107; *C.-B.* 1916, II, 211). Die Schichten bilden sich auch, wenn die Gallerte mit PbJ₂ geimpft ist, beim Diffundieren der Pb(NO₃)₂-Lsg., sodaß die B. metastabil übersättigter Lsgg. ausgeschlossen ist. E. HATSCHEK (*Z. Chem. Ind. Koll.* 10, 124; *C.-B.* 1912, I, 1650; *Koll. Z.* 14, 115; *C.-B.* 1914, I, 1866). S. dagegen R. E. LIESEGANG (*Z. Chem. Ind. Koll.* 12, 74; *C.-B.* 1913, I, 1853). B. von PbJ₂-Kristallen beim Hineindiffundieren von Jodidlsg. in Bleisalz enthaltendes SiO₂-Gel: H. H. HOLMES (*J. Franklin Inst.* 184, (1917) 184). Wird zu einer Bleisalzlsg. ein Gemenge von Na₂SO₄ und NaJ gesetzt, so scheidet sich zunächst PbJ₂ ab und erst aus diesem bildet sich PbSO₄. Konstante des Gleichgewichts $PbSO_4 + 2J \rightleftharpoons PbJ_2 + SO_4$ 0.25 bis 0.30 bei 25°. A. FINDLAY (*Z. physik. Chem.* 34, 409; *C.-B.* 1900, II, 618; *J. B.* 1900, 134). — 8. Elektrolyse von KJ und Pb(NO₃)₂. 2 nnten mit Thou verstopfte Röhren, von denen die eine mit KJ-, die andere mit Pb(NO₃)₂-Lsg. gefüllt ist, werden in eine leitende Fl. gestellt und durch einen Pb-Bogen verbunden. BECQUEREL. — 9. Aus PbSO₄ und w. HJ. R. BENEDIKT (*Chem. Ztg.*

16, (1892) 43). Aus PbSO₄ und Pb₃(PO₄)₂ leicht durch KJ in mol. Mengen durch Schütteln mit W. bei gewöhnlicher Temp. G. CAMPANI (*Gazz. chim. ital.* 6, (1876) 461). — 10. PbBr₂ wird durch HJ schnell in PbJ₂ verwandelt. V. THOMAS (*Compt. rend.* 128, (1899) 1234). — 11. Die Lsg. in starker KJ-Lsg. wird mit W. verd. und der Nd. zweimal aus W. umkrist. A. A. NOYES u. E. H. WOODWORTH (*J. Am. Chem. Soc.* 20, (1898) 195). — 12. Aus natürlichen Verbb. vor dem Lötrohr durch ein Gemenge gleicher Teile S und KJ, VON KOBELL, H. B. CORNWALL (*Chem. N.* 34, (1876) 27); durch AgJ, zweckmäßig im Gemenge mit etwas C im Glasrohr. P. CASAMAJOR (*J. Am. Chem. Soc.* 7, (1885) 133).

β) *Physikalische Eigenschaften.* 1. *Mechanische.* — Nach (7) pomeranzengelbes Pulver oder goldgelbe biegsame sechsseitige Blättchen, BOULLAY, DENOT (*J. Pharm.* 20, 1; *J. prakt. Chem.* 1, (1834) 425); kurze sechsseitige Säulen. INGLIS (*Ann.* 10, (1834) 266). Hexagonal; 1:1.2945. Aus h. w.s. Lsg. dünne Blättchen von c{0001} mit o{1011} und x{3032}. (0001):(1011) = 56°13'; (0001):(3032) = 66°0'. Isomorph mit AgJ₂, CdJ₂. A. E. NORDENSKIÖLD (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* 2, (1874) Nr. 2, 4). Optisch einachsigt negativ. DES CLOIZEAUX (*Ann. Min.* [5] 11, (1857) 307). Vgl. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipz.* 1906, I, 221). Nach (8) Oktaeder. BECQUEREL. Die thermische Unters. der Gemenge mit PbCl₂ und PbBr₂ ergibt zwischen 495° und 256° keinen Anhalt für das V. einer rhombischen Modifikation. F. MATTHES (*N. Jahrb. Miner. Beil.* 31, 342; *Z. Kryst.* 54, (1915) 527). Kristallisationsgeschwindigkeit größer als die des PbSO₄. [S. a. Gleichgewicht mit PbSO₄ bei (7) unter α) u. unter γ).] FINDLAY. NH₄J und KJ krist. aus PbJ₂ enthaltender Lsg. in Oktaedern. J. W. RETGERS (*Z. physik. Chem.* 9, (1892) 321, 312, *Fußnote* 1). Die NH₄J-Oktaeder zeigen keinerlei doppelbrechende Sektoren. RETGERS (392). — D. 6.0282, KARSTEN; 6.110, BOULLAY; 6.384, FILHOL; 6.07. SCHIFF.

2. *Thermisches.* — Kubischer Ausdehnungskoeffizient für 1° zwischen 0° und 205° 8.317 × 10⁻⁵, zwischen 205° und 253° 6.378 × 10⁻⁴. RODWELL (*Proc. Roy. Soc.* 32, (1881) 540). — Spez. Wärme bei 14° bis 100° im Mittel 0.04267, REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 1, (1841) 129); wahre bei 160° bis 315° 0.04303. O. EHRHARDT (*Wied. Ann.* 24, (1885) 215). Sie steigt gegen den Schmp. hin stark an, EHRIARDT; nicht. GOODWIN u. KALMUS (*Phys. Rev.* 28, (1909) 1). Spez. (und Mol.-)Wärme bei 17° bis 100° 0.0427 (19.70 ± 0.03), 18° bis 200° 0.04380 (20.18 ± 0.04), 18° bis 250° 0.0504 (20.75 ± 0.02), A. MAGNUS (*Ann. Phys.* [4] 31, (1910) 607); bei -190.8° bis -80.8° im Mittel 0.0407 (18.74), F. KOREF (*Ann. Phys.* [4] 36, (1911) 61, 66); bei den abs. Temp. T° nach SCHWERS bei W. NERNST u. F. SCHWERS (*Ber. Berl. Akad.* 1914, 369):

| | | | | | | | |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| T° | 22.3 | 26.2 | 38.2 | 50.6 | 62.1 | 89.4 | 95.6 |
| Spez. W. | 0.355 | 0.396 | 0.542 | 0.606 | 0.747 | 0.861 | 0.870 |
| Mol.-W. | 7.05 | 7.86 | 10.74 | 13.2 | 14.8 | 17.1 | 17.3 |

Mol.-Wärme bei 18° 19.49, H. SCHOTTKY (*Physikal. Z.* 10, (1909) 634), zwischen -75° und -183° 17.7. H. BURSCHELL (*Z. Elektrochem.* 17, (1911) 341). — In fl. Luft wird die zitronengelbe Farbe fahl gelb, A. HEIDUSCHKA (*Arch. Pharm.* 244, (1906) 571); bei jedesmaligem Erhitzen rotgelb, ziegelrot und rotbraunschwarz. HENRY; BRANDES. Wird weit unter dem Schmp. plastisch. J. ROSENTHAL (*Wied. Ann.* 43, (1891) 722). Schm. in stärkerer Hitze, GAY-LUSSAC, unter reichlicher Entw. von Joddampf, CZEPINSKI (256), zu einer durchscheinenden rotbraunen, BRANDES, dunkelvioletten, CZEPINSKI, Fl., die, unter Verschwinden von freiem J, CZEPINSKI, zu einer gelben Oxyjodid enthaltenden [s. unter γ, 1.] M. erstarrt, BRANDES, die vermutlich freies J oder PbJ₄ enthält. CZEPINSKI. Die erstarrte Schmelze ist gelb und undurchsichtig, mit umso mehr Sprüngen durchsetzt, je langsamer sie erstarrte. Sie läßt sich leicht zu feinem Pulver zerreiben, aus dem durch starken Druck gut zusammenhängende, jedoch ziemlich spröde Körper zu erhalten sind.

TUBANDT u. EGGERT (218). Schmp. im Mittel 383°, TH. CARNELLEY (*J. Chem. Soc.* 33, (1878) 277); 350°, TH. CARNELLEY u. L. T. O'SHEA (*J. Chem. Soc.* 45, (1884) 409); 375°, EHRHARDT; 358°, K. MÖNKEMEYER (*N. Jahrb. Miner. Beil.* 22, (1906) 1); *Z. Kryst.* 45, (1908) 609, MATTHES; 373°, W. RAMSAY u. N. EUMORFOPOULOS (*Phil. Mag.* [5] 41, (1896) 360); 400°, C. SANDONNINI (*Gazz. chim. ital.* 41, (1911) II, 145); 402°. C. TUBANDT u. S. EGGERT (*Z. anorg. Chem.* 110, (1920) 218). — Schmelzwärme 11.5 cal./g, also 5.28 WE./Mol., EHRHARDT; 5.278 WE./Mol., CZEPINSKI (258); 210 cal./At.-Vol. ROOS. — Mittleres Tropfengewicht (W.=100) 106. S. MOLYLEWSKI (*Z. anorg. Chem.* 38, (1909) 414). $rd/T = 0.11$ (r = Schmelzwärme, d = spez. Gew., T = abs. Temp.). H. CROMPTON (*J. Chem. Soc.* 71, (1897) 924). — Verdampft in starker Glühhitze. H. DAVY. Sdp. 861° bis 954°. TH. CARNELLEY u. W. CARLTON-WILLIAMS (*J. Chem. Soc.* 37, (1880) 126).

3. *Optisches und Magnetisches.* — Fluoresziert grün. WILKINSON. — Zeigt ein kontinuierliches Spektrum. E. WIEDEMANN (*Bolzmann-Festschrift*, 826; *C.-B.* 1904, I, 1434). Ultraviolettes Licht bewirkt das Aussenden el. Ladungen, viel mehr als bei PbBr₂ und PbJ₂. Diese photoelektrische Wrkg. nimmt mit der Zeit (sowohl im Licht als im Dunkeln) (wie bei PbBr₂) schnell ab. B. A. DIMA (*Compt. rend.* 157, (1913) 592). — Magnetisierungszahl $\kappa \times 10^6 = -0.623$. Molekularmagnetismus $k \times 10^6 = -0.118$ für krist. bei 19°, 2414 g/l, Feldstärke rd. 10000. Die ber. Summe der Atommagnetismen der Elemente bleibt bei dieser unter auffälliger Vergrößerung des Vol. entstehenden Verb. noch hinter dem gef. Werte des Diamagnetismus zurück. ST. MEYER (*Wied. Ann.* 69, (1899) 245, 250).

4. *Elektrisches.* — Dielektrizitätskonstante 2.35, nach dem Schmelzen und Erstarren, wohl weil Zers. eingetreten ist, 62.47 A. LENERT (*Verh. d. physik. Ges.* 12, (1910) 1051). Sie steigt mit wachsender Wellenlänge von 113.2 bei $\lambda = 101$ auf 147.7 bei 130.4 und auf 172.8 bei 180.0. GRÄTZ u. FROMM (*Wied. Ann.* 54, (1895) 636). — Leitet geschmolzen und pulverförmig, W. HAMPE (*Ber.* 21, (1888) 161); rein metallisch unter starker Zunahme mit der Temp., BUFF (*J. B.* 1859, 39); nicht rein metallisch; mit höherer Temp. zunehmende Elektrolyse [s. darüber S. 134]. Gepulvertes und fest gestampftes gibt zwischen 200° und 300° Ausschläge von 3 bis 192. Die Polarisation wird erst bei 260° mit 1 bemerklich und steigt bei der oberen Temperaturgrenze auf 2. E. WIEDEMANN (*Pogg.* 154, 318; *J. B.* 1875, 109). Die Leitfähigkeit des festen beginnt erst bei etwa 200° (bei PbCl₂ und PbBr₂ [S. 328, 369] viel früher) und ist bei kristallinischem nicht viel verschieden von der bei amorphem, wenn beide kalt zu Stücken gepreßt sind. J. ROSENTHAL (*Wied. Ann.* 43, (1891) 718). Das feste hat unter 344° einen außerordentlich großen el. Widerstand; es leitet rein elektrol., wenn B. von Dendriten ausgeschlossen wird. Stromausbeute an einer Ag-Anode bei 225° und 240° die ber. Dendriten, die durch den festen Elektrolyten hindurch zur Anode wachsen, bilden sich schon bei den kleinsten Stromstärken, wenn man nicht an die Kathodenseite reguläres AgJ bringt. Schm. an der Anode muß vermieden werden, damit keine Kanäle für den Stromübergang entstehen. Nach der Elektrolyse findet sich an der Anode oder von ihr (wie bei PbCl₂ und PbBr₂) in Strahlen in das feste PbJ₂ hineingewachsen, kein AgJ; sondern es bildet die Mischkristalle PbAg₄J₆, durch die bei fortgesetzter Elektrolyse sich nur das Ag zu bewegen scheint. TUBANDT u. EGGERT (232). Steigerung der Leitfähigkeit des nicht geschm. durch wiederholtes Erhitzen wie bei PbCl₂ [S. 329]. BENRATH. Die Leitfähigkeit des geschm. und wieder erstarrten ändert sich mit wachsender Temp. stetig und, nach kurzem schnellen Anstieg, verhältnismäßig nicht sehr stark. Der Schmp. (385°) ist [unähnlich wie bei PbCl₂, S. 329] nicht besonders ausgezeichnet. L. GRAETZ (*Wied. Ann.* 40, (1890) 27). Im einzelnen (Leitfähigkeit k bezogen auf S.E. und Hg=1) nach GRAETZ:

| | | | | | | | | | | | | | |
|---------------------|-----|-----|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| t° | 290 | 300 | 310 | 320 | 330 | 340 | 350 | 360 | 370 | 380 | 385 | 390 | 400 |
| k × 10 ⁸ | 6 | 120 | 450 | 1000 | 1450 | 2100 | 2500 | 3000 | 3600 | 4000 | 4200 | 4400 | 4600 |

Sie wächst unter hohem Druck stark. Z. B. sinkt der spez. Widerstand von > 1150 (bzw. 2700) × 10⁸ Ohm auf 145 (bzw. 295) × 10⁸ bei 4000 Atm., der des w. Salzes von 350 auf 8.2 × 10⁸. L. GRAETZ (*Wied. Ann.* 29, (1886) 329). Geschm. wird aus einem Leiter 2. einer 1. Klasse. F. QUINCKE (*Z. anorg. Chem.* 24, (1900) 220). [Allgemein: QUINCKE (*Z. Elektrochem.* 4, (1897/98) 54).] — Polarisation des festen und geschm. s. S. 117, 118; Zers.-Spannung und Elektrolyse des geschm. S. 133, 134 und bei PbJ₂ [S. 389]. Die EMK. der Polarisation sinkt von 0.6943 bei 405° auf 0.4049 bei 648°. Bei der Elektrolyse zeigt auch das umkrist. im Kathodenraum Spuren von Joddampf, wodurch störende Depolarisationserscheinungen auftreten. V. CZEPINSKI (*Z. anorg. Chem.* 19, (1899) 257). Die beobachteten Abweichungen vom Faradayschen Gesetz und der Polarisationsspannung im Verhältnis zur Bildungswärme rühren wohl von der Ggw. wechselnder Mengen Oxyjodid [vgl. unter γ, 1.] her. SCHTSCHERBAKOW. Kette Pb/PbCl₂/0.01 KCl/0.01KJ/PbJ₂/Pb bei 23.1° EMK 0.0449 Volt, freie Energie 2155.6 cal., Wärmetönung 9330 cal.; bei Ersatz der Chloride durch die Bromide 0.0384, 1869.1, 5770. A. KLEIN (*Z. physik. Chem.* 36, 360; C.-B. 1901, I, 723).

γ) *Chemisches Verhalten.* 1. *Beständigkeit; Licht; Wärme; Luft.* — Die aus der Verwitterung gezogenen Schlüsse, W. D. BANCROFF (*J. Phys. Chem.* 1, (1897) 344), sind falsch, weil PbJ₂ nicht mit H₂O (2 Mol.) krist. BANCROFF (786). — Licht verändert das trockne nicht, zers. feuchtes (so auch direktes Sonnenlicht bei Luftzutritt) sehr langsam unter B. von PbCO₃, PbO₂ und Ausscheidung von J. Das J aufnehmende Stoffe beschleunigen. W. SCHMID (*Pogg.* 127, (1866) 493). — Schmelzen [vgl. S. 382] an der Luft entwickelt J und bildet teilweise Bleioxyd. BRANDES. J entweicht schon wenige Grade über dem Schmp. Im übrigen s. PbCl₂ [S. 330]. BENRATH. Scheint nur im CO₂-Strom beständig zu sein; in ihm unzers. sublimierbar. In geschm. können sich durch Aufnahme von Luft-O über 30% Oxyjodid bilden. Die Oxydation scheint durch Pb beschleunigt zu werden. M. SCHTSCHERBAKOW (*J. russ. phys. Ges.* 37, 682; C.-B. 1905, II, 957).

2. *Wasser- und Alkalihydroxyde.* — Schütteln mit W. gibt keine meßbare Erwärmung. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] 29, (1883) 290). — L. in 1235 T. k. W., in 194 T. sd. zu einer farblosen Fl., DENOT; in 187 T. sd. BERTHELOT (*J. Pharm.* 13, (1827) 412). Bei 20° enthält die gesättigte wss. Lsg. 0.0017, bei 27° 0.002, bei 100° 0.0039 T. PbJ₂. LAISSAIGNE (*J. chim. méd.* 7, (1830) 364; *Berz. J. B.* 12, (1833) 152). Löslichkeit (Mittel aus je 2 Verss.; bei 100° extrapoliert aus der Kurve) nach D. M. LICHTY (*J. Am. Chem. Soc.* 25, (1903) 472, 474):

| t° | in 100 ccm Lsg. | | in 100 g W. | | D ₀
[oder
D _t ?] |
|-----|-----------------|--------|-------------|--------|--|
| | mg-Mole | g | mg-Mole | g | |
| 0 | 0.096 | 0.0442 | 0.096 | 0.0442 | 1.00056 |
| 15 | 0.133 | 0.0613 | 0.133 | 0.0613 | 0.99983 |
| 25 | 0.165 | 0.0762 | 0.166 | 0.0764 | 0.99798 |
| 35 | 0.224 | 0.1035 | 0.226 | 0.1042 | 0.99508 |
| 45 | 0.312 | 0.1440 | 0.315 | 0.1453 | 0.99153 |
| 55 | 0.374 | 0.1726 | 0.381 | 0.1755 | 0.98723 |
| 65 | 0.464 | 0.2140 | 0.473 | 0.2183 | 0.98268 |
| 80 | 0.637 | 0.2937 | 0.656 | 0.3023 | 0.97452 |
| 95 | 0.828 | 0.3814 | 0.859 | 0.3960 | 0.96709 |
| 100 | 0.895 | 0.420 | 0.927 | 0.436 | |

PbJ₂ ist viel weniger l. als PbCl₂ und PbBr₂. LICHTY (473). Löslichkeit 42 300, DE KAY THOMPSON; bei 20.10° 47 mg/l oder 2.61 mg/l oder 2.61 mg-Aeq./l oder 1 g in 2127 ccm gesättigter Lsg. [vielleicht zu klein infolge Luftzutritts bei

Anordnung des ganzen Werkes:

- Band I, 1. Abt.: Sauerstoff, Ozon, Wasserstoff, Edelgase, Stickstoff, Schwefel, Selen.
2. „ Fluor, Chrom, Brom, Jod.
3. „ Phosphor, Bor, Kohlenstoff.
- Band II, 1. „ Kalium, Rubidium, Cäsium, Lithium, Natrium.
2. „ Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium, Beryllium, Aluminium.
- Band III, 1. „ Titan, Silicium, Chrom, Wolfram, Molybdän, Uran.
2. „ Radioaktive Stoffe, Vanadin, Mangan, Arsen, Antimon, Tellur, Wismut.
- Band IV, 1. „ Zink, Cadmium, Indium, Gallium, Germanium, Zinn, Thallium.
2. „ Blei, Eisen.
- Band V, 1. „ Nickel, Kobalt, Kupfer.
2. „ Silber, Gold, Quecksilber.
3. „ Platin, Palladium, Rhodium, Iridium, Ruthenium, Osmium.
- Band VI. Zirkonium, Thorium, Niob, Tantal, Seltene Erdmetalle im allgemeinen, Lanthan, Cer, Neodym, Praseodym, Samarium, Yttrium, Ytterbium, Scandium, Erbium, Terbium usw.

Die Abschnitte über die Elemente, deren Namen fett gedruckt, sind bereits erschienen oder werden in nächster Zeit vollendet sein.

Bei jedem Element werden lediglich die Verbindungen mit allen vorher angeführten Elementen in der angegebenen Reihenfolge behandelt; nur die Wasserstoffverbindungen werden vor den Sauerstoffverbindungen aufgeführt. Es finden sich also unter den Verbindungen des Bleis zuerst die mit Wasserstoff und weiter der Reihe nach diejenigen bis zu den Verbindungen mit Thallium, nicht aber die Verbindungen mit sämtlichen auf Blei folgenden Elementen, Eisen bis Terbium. Sie werden bei diesen Elementen besprochen.

Für die ersten Teile dieser Lieferung muß, ebenso wie für die 149. (Blei, Bogen 1—4), ganz besonders auf die folgenden Nachträge verwiesen werden.

Gmelin—Kraut's

Handbuch der anorganischen Chemie

Siebente gänzlich umgearbeitete Auflage

Unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen

Herausgegeben von

Professor Dr. **C. Friedheim** †

und

Professor Dr. **Franz Peters**

Inhalt: **Blei und Verbindungen**; bearbeitet von Prof. Dr. Franz Peters, Berlin-Lichterfelde u. Dr. Fr. Schaar-Rosenberg †, Charlottenburg.
—Die kristallographischen Angaben von Dr. H. Steinmetz, München.



~~~~~ Heidelberg 1923 ~~~~~

Carl Winter's Universitätsbuchhandlung

Verlags-Nr. 29

Grundpreis jeder Lieferung M. 3.—. Schlüsselzahl bei Erscheinen von  
Lief. 204—206: 600. Ausland: Jede Lieferung 3 Schw. Franken.



der Leitfähigkeitsbest. DENHAM]. Die Lsg. hat den Dissoziationsgrad 9.7% und die Leitfähigkeit [s. a. S. 116] 0.003384. W. BÖTTGER (*Z. physik. Chem.* 46, 521; *Habilitationschr.*, Leipzig, 1903; *Jahrb. Elektrochem.* 10, (1903) 245). Löslichkeit bei 25° 1.58 mg-Mol./l (unmittelbar bestimmt), C. L. VON ENDE (*Z. anorg. Chem.* 26, (1901) 159), aus der spez. Leitfähigkeit 461.7 und 472.2, unter der Annahme völliger Dissoziation und der Ionenleitfähigkeiten 71.8 für Pb<sup>++</sup> und 76.4 für J<sup>-</sup>, H. G. DENHAM (*J. Chem. Soc.* 111, (1917) 39); bei 25° 1.64 mg-Mol./l. G. N. LEWIS u. TH. B. BRIGHTON (*J. Am. Chem. Soc.* 39, (1917) 1906). — Nicht vollständiges Lösen deutet auf Ggw. von Oxyjodid. Beim Lösen in sd. W. tritt etwas J-Geruch auf. CAVENTOU (*J. Pharm.* 17, (1831) 266). Aus h. gesättigter Lsg. krist. reines PbJ<sub>2</sub>. BOULLAY. Umkrist. aus h. W. verunreinigt mit Pb(OH)J. Schneller wirkt ein Wasserdampfstrahl. SCHTSCHERBAKOW. H. W. bildet aus frisch gefälltem kein Oxyjodid. J. WHITE (*Am. Chem. J.* 31, (1904) 22). Die Lsg. ist wohl so gut wie vollständig in Pb<sup>++</sup> und J<sup>-</sup> [s. dagegen PbCl<sub>2</sub>, S. 332 und PbBr<sub>2</sub>, S. 371] dissoziiert. VON ENDE. Zur Berechnung der Dissoziation vgl. H. CROMPTON (*J. Chem. Soc.* 71, 725; *J. B.* 1897, 46; *C.-B.* 1897, II, 562). — Die gesättigte Lsg. wird durch KJ (als feines Pulver in einem Kästchen aus gehärtetem Filterpapier) sofort als feines Pulver, durch Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> langsam kristallinisch gefällt. W. E. VAN WIJK (*Chem. Weekbl.* 14, 315; *C.-B.* 1917, II, 272). — L. in NaOH, F. KOREF u. H. BRAUNE (*Z. Elektrochem.* 18, (1912) 820), H. BRAUNE u. F. KOREF (*Z. anorg. Chem.* 87, (1914) 178); in 25% ig. KOH ohne Zers. SCHTSCHERBAKOW.

3. Stickstoffverbindungen. — NH<sub>3</sub>-Gas wird zu 2 und 4 Mol. gebunden, RAMMELBERG, EPHRAIM; bei gewöhnlichem Druck und gewöhnlicher Temp. nicht aufgenommen. E. C. FRANKLIN (*Z. anorg. Chem.* 46, (1905) 27). Wss. NH<sub>3</sub> färbt, ohne zu lösen, langsam weiß. WITSTERN (*Repert.* 63, (1833) 331). — KNH<sub>2</sub> bildet mit wachsender Menge Pb<sub>2</sub>N<sub>2</sub>H<sub>3</sub>J, PbNH und PbNK(?). FRANKLIN. — Hydrazin (wasserfreies) löst 0.02 g/ccm unter Gasentw. und Zers. (schwarzer Abscheidung). Aus der elektrisch schlecht leitenden Lsg. fällt an der Kathode ein schwarzer, in HCl l. Nd. T. W. B. WELSH u. H. J. BRODERSON (*J. Am. Chem. Soc.* 37, (1915) 819). — NO<sub>2</sub> spaltet schon bei gewöhnlicher Temp. J ab und führt in endothermischer Rk. (—10 WE.) sehr schnell in PbO über. V. THOMAS (*Bull. soc. chim.* [3] 15, (1896) 1092; *Compt. rend.* 126, (1898) 1352; *Ann. Chim. Phys.* [7] 13, (1898) 223). — HNO<sub>3</sub> in kleinen Mengen vermehrt die Löslichkeit in W., langsamer als die Konz. des Zusatzes steigt, z. B. um 0.07 Millimol./l (4.43%) bei 0.001 n. HNO<sub>3</sub>, um 0.26 (16.45%) bei 0.01 n., um 0.65 (41.13%) bei 0.051 n. Ähnlich verhält sich KNO<sub>3</sub>, z. B. bei 0.04 n. KNO<sub>3</sub> + 0.01 n. HNO<sub>3</sub> Zunahme der Löslichkeit 0.65 Millimol., also wie bei 0.05 n. HNO<sub>3</sub> [s. dagegen PbBr<sub>2</sub>, S. 372]. Es bilden sich wohl komplexe Mol. VON ENDE (161). Ll. in verd. HNO<sub>3</sub>. R. BENEDIKT, auch mit L. GANS (*Chem. Ztg.* 16, (1892) 43, auch 181). (NH<sub>4</sub>)NO<sub>3</sub>-Lsg. verhält sich wie wss. NH<sub>3</sub>. WITSTERN. Sd. Lsg. von NaNO<sub>3</sub> oder KNO<sub>3</sub> löst amorphes in beträchtlicher Menge und läßt es beim Erkalten in goldgelben Blättchen kristallisieren. W. OESCHNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* 1909, 509). Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in genügender Verd. (0.001 und 0.002 mol.) vermindert die Löslichkeit des PbJ<sub>2</sub> von 0.002873 PbJ-Ionen bei 25° auf 0.002358 und 0.002155. Das Prod. aus der Konz. der Pb<sup>++</sup>-Ionen und dem Quadrat der Konz. der J<sup>-</sup>-Ionen bleibt ungeändert. Die spez. Leitfähigkeit der unter-(über-)sättigten Lsg. von PbJ<sub>2</sub> in W. 4021 (4041) × 10<sup>-7</sup> SE. wird durch 0.002 Aeq./l Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 5797 (5792), durch 0.00307 Aeq. 6799 (6795) × 10<sup>-7</sup> SE. A. A. NOYES u. E. H. WOODWORTH (*J. Am. Chem. Soc.* 20, (1898) 197, 199; *Z. physik. Chem.* 26, 156). Einw. von Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und von AgNO<sub>3</sub> s. unter 6. [S. 387].

4. *Schwefelverbindungen.* — Gelbes Ammoniumsulfid bildet unter bestimmten Bedingungen Pb<sub>3</sub>S<sub>4</sub>J<sub>2</sub> [s. dieses]. HOFMANN u. WÖFL. — SO<sub>2</sub> (überschüssige konz. wss. Lsg. im geschlossenen Rohr) führt bei gewöhnlicher Temp. teilweise, in der Wärme fast vollständig in PbSO<sub>3</sub> und HJ über. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> setzt zu PbSO<sub>3</sub> und NaJ um, vollständig bei nahezu 2 Mol. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> auf 1 Mol. PbJ<sub>2</sub>. A. MICHAELIS u. G. KOETHE (*Ber.* 6, (1873) 999). — (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. färbt schneller weiß als NH<sub>3</sub>. WITTSTEIN. MgSO<sub>4</sub>-Lsg. setzt, umso schneller je konzentrierter sie ist, zu PbSO<sub>4</sub> und MgJ<sub>2</sub> um, welch letzteres etwas PbJ<sub>2</sub> löst. Das Gleichgew. schwankt mit der Konz. der MgSO<sub>4</sub>-Lsg. Enthält diese bei 15° 48.70 (182.63) g MgSO<sub>4</sub>, so zeigt die Endfl. 36.26 (127.62) g MgSO<sub>4</sub> und 28.86 (127.48) g MgJ<sub>2</sub>. Mit steigender Temp. wächst in der Lsg. die Menge des MgJ<sub>2</sub> (und PbJ<sub>2</sub>), während die des MgSO<sub>4</sub> abnimmt. Z. B. gibt eine Anfaugsfl. mit 182.63 g MgSO<sub>4</sub> bei 51° eine Endfl. mit 121.28 g MgSO<sub>4</sub> und 142.45 MgJ<sub>2</sub>, bei 100° eine mit 108.36 und 172.31. Die Graden, welche die Kurven gleicher Temp. schneiden, sind parallel der durch  $\tan \alpha = \text{MgSO}_4 : \text{MgJ}_2 = 120 : 278$  fest gelegten Richtung. A. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] 14, (1878) 227). Einw. von Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> s. unter 6. [S. 387]. — Reichlich l. in wss. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> farblos. FIELD (*J. Chem. Soc.* [2] 1, 28; *J. B.* 1863, 189).

5. *Halogene und ihre Verbindungen.* — Cl wandelt in der Hitze in PbCl<sub>2</sub> um. BRANDES. — HCl-Gas zers. schon unter dem Schmp. HAUTEFUILLE (*Bull. soc. chim.* [2] 7, (1867) 200). Sd. HCl liefert immer PbClJ. V. THOMAS (*Compt. rend.* 126, (1898) 1350). [s. a. die Verb.] L. in k. NH<sub>4</sub>Cl-Lsg., BRETT; reichlich l. in h. BOULLAY. Die Lsg. gibt beim Erkalten gelbweiße Nadeln, wohl von einer Doppelverb., BOULLAY; vor NH<sub>4</sub>Cl, PbJ<sub>2</sub>. VÖLCKEL. Es entsteht PbClJ [s. dieses]. V. THOMAS (*Compt. rend.* 126, (1898) 1351). 1 T. PbJ<sub>2</sub> gibt mit 2 T. W. und 2 T. NH<sub>4</sub>Cl eine weiße Mischung, die erst beim Erhitzen allmählich klar wird. H. MAISCH (*Am. J. Pharm.; Arch. Pharm.* [3] 22, (1884) 672). KCl liefert ein Chloridjodid, A. MOSNIER (*Ann. Chim. Phys.* [7] 12, (1897) 423 [II]); je nach den Mengenverhältnissen (wie auch NH<sub>4</sub>Cl) Verb. von 1 Mol. PbJ<sub>2</sub> mit 1, 3 oder 5 Mol. PbCl<sub>2</sub>. E. FIELD (*Chem. N.* 67, (1893) 157; *J. Chem. Soc.* 63, (1893) 545). Die h. Lsg. von PbCl<sub>2</sub> in PbJ<sub>2</sub> setzt beim Abkühlen zunächst PbCl<sub>2</sub>, dann PbJ<sub>2</sub> (bei Sättigung mit PbJ<sub>2</sub> dieses sofort), dann 3PbCl<sub>2</sub>, PbJ<sub>2</sub>, hierauf immer ärmer an J werdende Körper und zuletzt reines PbCl<sub>2</sub> ab. V. THOMAS (*Compt. rend.* 128, (1899) 1329). — L. in HBr, B. THORP (*Am. Chem. J.* 10, (1888) 232); ll. unter sehr langsamem Angriff. Die gekochte Lsg. liefert beim Abkühlen zunächst stark jodhaltige Kristallkrusten, später gelbgrüne Nadeln, deren Zus. zwischen PbBrJ und PbBr<sub>2</sub> schwankt. THOMAS (1236). NH<sub>4</sub>Br und KBr geben Bromidjodide. MOSNIER (II, 422). L. in KBr. [Weiteres unter Pb und K.] PbBr<sub>2</sub> verhält sich ähnlich wie PbCl<sub>2</sub>. Das zuerst ausgeschiedene PbBr<sub>2</sub> geht in PbBr<sub>2</sub>J über, wenn es in Berührung mit der weiter erkaltenden Fl. bleibt. Beim Erhitzen der Lsg. zers. sich jene Verb. Läßt man nun abkühlen, so krist. zunächst PbJ<sub>2</sub>; dann treten dieselben Erscheinungen wie vorher auf. Dieses Verhalten hängt mit der Dissoziation der gemischten Salze, die in allen Verhältnissen entstehen können, bei höherer Temp. zusammen. THOMAS (1236, 1329). — Gesättigte J-Lsg. löst bei 20° 2.16 × 10<sup>-3</sup> Mol.l. P. FEDOTIEW (*Z. anorg. Chem.* 73, (1911) 173). Fast unl. in verd. HJ, ll. in stärkerem, V. LENHER (*J. Am. Chem. Soc.* 23, (1901) 681); wl. in HJ. F. PARMENTIER (*Compt. rend.* 114, (1892) 300, 802). Setzt man zu der bei 10° gesättigten Lsg. in W. (etwa 0.6 g PbJ<sub>2</sub> in 1 l) allmählich HJ, so fällt zunächst PbJ<sub>2</sub>, dessen Menge allmählich wächst, bis die Konz. an HJ so groß geworden ist, daß PbJ<sub>2</sub>, HJ, 5H<sub>2</sub>O entstehen kann. Dann nimmt mit wachsender HJ-Konz. die Menge des wieder in Lsg. gehenden

PbJ<sub>2</sub> schnell zu. A. DITTE (*Compt. rend.* 92, (1881) 719). HJ (1 Mol. in 2 l) und KJ (1:40 T. W.) fallen in einigen Tropfen PbJ<sub>2</sub>-Lsg. (0.5 g/l) sofort. Der seidige Nd. von PbJ<sub>2</sub> erfordert zum Wiederauflösen beträchtliche Mengen W. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] 29, (1883) 292). Beim Kochen von PbJ<sub>2</sub> mit NH<sub>4</sub>J und W. entsteht (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>Pb<sub>3</sub>J<sub>10</sub>. FIELD. Die Verb. mit N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>J wird durch W. und durch Alkohole zers., die Verb. mit N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>J und N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>J nicht. MOSNIER (II, 426). Aus saurer HJ- oder mit J gesättigter KJ Lsg. wird kein J chem. gebunden. Es krist. PbJ<sub>2</sub> oder K<sub>2</sub>PbJ<sub>4</sub>. A. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] 24, (1881) 252). [S. a. bei den Bleioxyjodiden.] L. in den konz. Lsgg. von KJ, NaJ, BaJ<sub>2</sub>, SrJ<sub>2</sub>, CaJ<sub>2</sub> und MgJ<sub>2</sub>, BERTHELOT, auch in den verschiedensten andern Metalljodiden zu komplexen Verb., MOSNIER (*Compt. rend.* 120, (1895) 444; II, 389), die durch W., BERTHELOT, und A. (auch Methylalkohol und W. oder (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>O<sub>3</sub> enthaltendem Ae.) abgeschieden werden. MOSNIER. Alkyljodide fallen. L. in N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>J in einer von dessen Konz. abhängigen Menge. MOSNIER (II, 385). Die Löslichkeit des PbJ<sub>2</sub> in W. (0.002873 Aeq. l bei 25°) nimmt durch KJ ab, durch 0.001969 Aeq. auf 0.001770, durch 0.002982 auf 0.001351. Allgemeines Gesetz wie bei der Beeinflussung durch PbNO<sub>3</sub>, [S. 385]. Die spez. Leitfähigkeit der unter- (über-)sättigten Lsg. von PbJ<sub>2</sub> in W. 4021 (4041) × 10<sup>-7</sup> SE. wird durch 0.002 Aeq. l KJ 5313 (5339), durch 0.003077 Aeq. 6173 (6192) × 10<sup>-7</sup> SE. NOYES u. WOODWORTH (199, 196). Beim Einrühren von krist. PbJ<sub>2</sub> in KJ-Lsg. (1 Aeq. in 2 l) sinkt die Temp. zunächst etwas (0.01° bis 0.02°), steigt dann aber sofort stärker (0.02° bis 0.03°), sodaß anscheinend PbJ<sub>2</sub> sich zunächst löst und dann das Doppelsalz allmählich wieder ausfällt. BERTHELOT. Viel leichter l. in KJ als PbBr<sub>2</sub> in KBr. HERTY (*Am. Chem. J.* 14, (1892) 126). Die Konz. der Ionen in der Lsg. bleibt in derselben Weise wie bei der Löslichkeit in Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ungeändert. NOYES u. WOODWORTH. Die Löslichkeit wächst mit der Menge des KJ. Bringt man PbJ<sub>2</sub> in KJ-Lsg., so löst sich darin zunächst eine geringe Menge, bläht sich dann auf und geht in einen weißen Kristallfz von K<sub>2</sub>PbJ<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O [s. diese] über. Ähnlich verhalten sich NaJ und NH<sub>4</sub>J. A. DITTE (*Compt. rend.* 92, (1881) 1341; *Ann. Chim. Phys.* [5] 24, (1881) 227). Löslichkeit in konz. KJ-Lsg. bei 25° nach BALCOM bei R. ABEGG u. FR. AUFRACH (*Handb. anorg. Chem., Leipzig* 1909, III, 2, 667):

|                                             |          |        |        |         |           |
|---------------------------------------------|----------|--------|--------|---------|-----------|
| Mol. KJ l                                   | 1.54     | 2.0    | 3.0    | 4.0     | 6.0       |
| Ionisationsgrad des KJ                      | 0.785    | 0.775  | 0.735  | 0.68    | etwa 0.55 |
| Mol. PbJ <sub>2</sub> l                     | 0.000917 | 0.0155 | 0.0300 | 0.04755 | > 0.06666 |
| [PbJ <sub>4</sub> ']:[J'] × 10 <sup>7</sup> | 4.9      | 5.0    | 4.5    | 4.6     | 3.4(?)    |

Aus der annähernden Konstanz von [PbJ<sub>4</sub>']:[J'] folgt, daß die Lsgg. PbJ<sub>4</sub>' oder K<sub>2</sub>PbJ<sub>4</sub> enthalten. PbJ<sub>4</sub>' würde für den Ausdruck stark mit der Konz. steigende Werte erfordern. ABEGG (a. a. O., 668). [Weiteres unter Pb und K.] Mit LiJ gelbe Nadeln von LiPbJ<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O. A. BOGORODSKI (*J. russ. phys. Ges.* 26, 216; *J. B.* 1894, 666). — N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·J<sub>3</sub> wird in NH<sub>3</sub>, Jodid und Hypojodit (beim Erhitzen Jodat) zers. Vgl. ds. Handb. I, 2, 378.] F. D. CHATTAWAY (*Chem. N.* 74, 267; *J. B.* 1896, 404).

6. Metalle und ihre Salze. — [S. a. vorher.] — Kochen mit Fe bei Ggw. von W. zers. in Pb und sich lösendes FeJ<sub>2</sub>. Zn wirkt noch leichter. BERTHELOT (*J. Pharm.* 13, (1827) 412). — Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> setzt zu Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CuJ und J um [Umkehrung der Rk. bei PbNO<sub>3</sub>, s. 255.] P. FEDOTIEW (*Z. anorg. Chem.* 73, (1911) 173). AgNO<sub>3</sub> wirkt nicht, Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> scheidet PbSO<sub>4</sub> ab. A. NAUMANN (*Ber.* 37, (1904) 4612). Aus sd. AgNO<sub>3</sub>-Lsg., die unvollständig mit PbJ<sub>2</sub> gesättigt ist, kristallisieren farblose quadratische Säulen von Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·8AgNO<sub>3</sub>·4AgJ, nach fortgesetztem Kochen mit PbJ<sub>2</sub> das Salz Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,

2AgNO<sub>3</sub>, 2AgJ. C. STÜRENBERG (*Arch. Pharm.* [2] **143**, (1870) 12). [s. ds. Handb. V, 2, 222.]

7. *Kohlenstoffverbindungen.* — In der Lsg. bildet sich an der Luft PbCO<sub>3</sub> und HJ (das weiter J und H<sub>2</sub>O liefert), wodurch der el. Widerstand steigt. H. G. DENHAM (*J. Chem. Soc.* **111**, (1917) 40). Lsgg. von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub> oder MgCO<sub>3</sub> (diese am langsamsten) liefern PbCO<sub>3</sub> und eine Lsg. des fremden Jodids. BERTHEMOT. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> färbt schneller als wss. NH<sub>3</sub> weiß. WITSTEIN. KHCO<sub>3</sub> bildet PbCO<sub>3</sub>, A. DITTE (*Compt. rend.* **92**, (1881) 1456); in der Aufschwemmung in KJ-Lsg. PbCO<sub>3</sub>, dann (bei 15° sobald 4 g in 100 ccm W. neben 170 g KJ vorhanden sind) weiße seidige Nadeln von K<sub>2</sub>PbJ<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O [s. dieses]. A. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] **24**, (1881) 239). — Wohl wl. in Alkohol. HENRY. Amylalkohol löst bei 133.5° 0.2 g/l. LASZCZYNSKI (*Ber.* **27**, (1894) 2238). Unl. in Benzol. A. P. N. FRANCHIMONT (*Rev. trav. chim. Pays-Bas* **1**, (1883) 55). Unl. in Aceton. W. EIDMANN (*Dissert., Gießen* 1889; *J. B.* **1890**, 69). Aceton löst bei 59° 0.2 g/l. LASZCZYNSKI. Ae. färbt sich bei wiederholtem Kochen pomeranzengelb durch J und hinterläßt ein blaß gelbes Bleioxyjodid. A. VOGEL (*J. prakt. Chem.* **22**, (1841) 148). — L. in Ameisensäure, 0.25 g in 100 g 95 %ig. bei 19.8° (in W. 0.081); 100 ccm Lsg. enthalten 0.2844 g. O. ASCHAN (*Chem. Ztg.* **37**, (1913) 1117). Essigsäure vermehrt nicht die Löslichkeit in Wasser. DENOT. KC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>-Lsg. löst zu KC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>·2PbJ. C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> [?]; die Acetate des Cu<sup>+</sup> und Hg<sup>+</sup> lösen unter doppelter Umsetzung, viele andere PbJ<sub>2</sub> als solches. 100 ccm h. Cu(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. lösen 12 g PbJ<sub>2</sub> unter Entw. von J-Dampf und Trübung der grün werdenden Fl. Diese besteht nach dem Filtrieren im wesentlichen aus Cu(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und hält Spuren J sowie Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> gel. Der braune pulvrige Nd. erweist sich als ein Gemenge von PbJ<sub>2</sub> und Cu<sub>2</sub>O mit Spuren J. Bei Zugabe von 7 g PbJ<sub>2</sub> zur sd. Lsg. von 10 g HgC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> in 40 ccm W. fällt sofort rotes HgJ<sub>2</sub>. 100 ccm konz. NaC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>-Lsg. lösen in der Kälte leicht 2 g PbJ<sub>2</sub>, beim Kochen 4 g, in Ggw. von 0.4 ccm Eisessig bis 12 g. Größere Mengen Essigsäure vermehren die Löslichkeit nicht. Von andern Acetaten lösen 100 ccm h. konz. Lsgg.:

| Acetat des<br>g PbJ <sub>2</sub> | NH <sub>4</sub><br>160 | Li<br>18 | Ba<br>20 | Ca<br>23 | Mg<br>10 | Al<br>Spur | Cr<br>20 | U<br>Spur | Zn<br>Spur | Fe<br>10 | Co<br>5 |
|----------------------------------|------------------------|----------|----------|----------|----------|------------|----------|-----------|------------|----------|---------|
|----------------------------------|------------------------|----------|----------|----------|----------|------------|----------|-----------|------------|----------|---------|

Auch Mn(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> löst PbJ<sub>2</sub> als solches. D. TOMMASI (*Ann. Chim. Phys.* [4] **25**, (1872) 170; *Bull. soc. chim.* [2] **17**, (1872) 337). L. in wss. Acetaten des NH<sub>4</sub>, K und Na unter B. von Jodidacetaten nur, wenn diese im starken Ueberschuß vorhanden sind und zugleich (außer beim K-Salz) etwas Essigsäure zugegen ist. Sonst entsteht Pb(OH)J, oder PbJ<sub>2</sub> scheidet sich aus. J. WHITE (*Am. Chem. J.* **31**, (1904) 5, 13). Wss. Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> führt fast vollständig in Pb(OH)J über; auch alkoh., wenn nicht verhältnismäßig viel Essigsäure zugefügt wird. Die Löslichkeit ist dann nur 1/6 von der in NaC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. WHITE (18). L. in alkoh. Lsgg. der Acetate des NH<sub>4</sub>, K und Na zu unbeständigen Doppelacetojodiden, in h. alkoh. eisessigsaurer Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. zu Bleiacetatojodidacetat. WHITE (6, 18). [Näheres unter Pb und C, K und Na.] Gut l. in alkal.-amkal. NaH<sub>4</sub>C<sub>4</sub>O<sub>6</sub>-Lsg. F. KOREF u. H. BRAUNE (*Z. Elektrochem.* **18**, (1912) 821); H. BRAUNE u. F. KOREF (*Z. anorg. Chem.* **87**, (1914) 182). Ammoniumsuccinat färbt langsam (wie NH<sub>3</sub>) weiß. WITSTEIN. — Unl. in wasserfreiem Aethylamin, mit dem es wahrscheinlich eine Verb. bildet. F. L. SHINN (*J. Phys. Chem.* **11**, (1907) 538). L. in Anilin bei 13° 5 g/l, bei 184° 11 g. HJ. MANDAL (*Ber.* **54**, (1921) 704); LASZCZYNSKI. Swl. in Pyridin. PINCUSSEHN. Zll. in sd. Chinolin. Wm. GOEBBELS (*Ber.* **28**, (1895) 794). [Weiteres unter Pb und C.] — L. in HSCN ohne B. eines komplexen

Salzes. B. THORP (*Am. Chem. J.* 10, (1888) 231). Unl. in Allylsenfö. J. H. MATHEWS (*J. Phys. Chem.* 9, (1905) 647). — Isobutylchlorid ersetzt beim Erhitzen wenig J durch Cl, B. KÖHNLEIN (*Ann.* 225, (1884) 173), Benzylchlorid bei Ggw. von A. im Einschmelzrohr langsam etwas. R. BRIX (*Ann.* 225, (1884) 161). Bromkohlenwasserstoffe, die zwei oder mehr Halogenat. an zwei oder mehr C-At. gebunden enthalten, tauschen mit festem PbJ<sub>2</sub> ihr Br aus. Dabei entstehen unter J-Abscheidung aus gesättigten Kohlenwasserstoffen ungesättigte oder ungesättigte Halogenabkömmlinge. M. WILDERMANN (*Z. physik. Chem.* 9, (1892) 21, 24). So gut wie unl. in, selbst sd., Methylenjodid. J. W. RETGERS (*Z. anorg. Chem.* 3, (1893) 346).

d) *Zusammensetzung.*

|                  |     |       | BRANDES. | DENOT. |
|------------------|-----|-------|----------|--------|
| Pb               | 207 | 44.9  | 44.98    | 44.10  |
| 2J               | 254 | 55.1  | 55.02    | 54.85  |
| PbJ <sub>2</sub> | 461 | 100.0 | 100.00   | 98.95  |

BRANDES analysierte eine blättrige Verb. — Käufliches enthielt 45.9 (44.8) % Pb, 52.0 (54.2) J, Summe 97.9 (99.0); war durch Oxyjodide und fremde Salze (KJ) verunreinigt. BERTHELOT (293).

b) *Kolloides.* — Durch Eintropfen des Fällungsmittels in Bleislg. lassen sich Tropfen erzeugen, die mit einer durchsichtigen Haut von kolloidem PbJ<sub>2</sub> überzogen sind. Dieses geht nach längerer Zeit in den grob kristallinischen Zustand über. E. H. BÜCHNER u. J. KALFF (*Akad. Amst.* 28, (1919) 145). — Unter Zusatz von Gelatine entstehen aus Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und KJ kolloide anisotrope Lsgg., im auffallenden Licht grüngelb, im durchfallenden braun. W. REINDERS (*Koll. Z.* 21, (1917) 161). — Man fällt aus 5 ccm einer 5%ig. Lsg. von protalbinsaurem Na (3.85% Na) mit 15 g einer 20%ig. Bleiacetatslg. das Pb-Salz der Protalbinsäure, löst es wieder in NaOH, versetzt mit Lugol'scher KJ-Lsg. und dialysiert die unter Auftreten von starkem Jodoformgeruch entstehende kolloide Lsg., die rotbraun im durchscheinenden und grüngelb opalisierend im auffallenden Lichte ist, zur Entfernung von überschüssigem J usw., wobei sich auf dem Dialysator eine reichliche Menge von seiden-glänzenden gelblichen, beim Umrühren Schlieren bildenden Kristallen (vermutlich PbJ<sub>2</sub>) abscheidet. Die hiervon abfiltrierte braune Fl. wird eingengt und der Rückstand getrocknet. — Gelbbraune Lamellen, ll. in W. — Gef. 10.61% Pb, 10.98 J, 4.46 Na (10.98% J entsprechen nur 8.95% Pb; der Ueberschuß ist als Oxyd in der Verb. enthalten). W. LEUZE (*Zur Kenntnis kolloider Metalle und ihrer Verb., Dissert., Erlangen 1904*, 32).

C. *PbJ<sub>4</sub>, Blei(4)jodid, Bleitetrajodid, Plumbijodid. H<sub>2</sub>PbJ<sub>6</sub>(?)* — S. a. unter D, b). — 1. Ist neben J vermutlich in der erstarrten Schmelze von PbJ<sub>2</sub> enthalten. CZEPINSKI (256). — 2. Kann nicht wie H<sub>2</sub>PbCl<sub>6</sub> [S. 344] durch Elektrolyse von wss. HJ, D. 1.42, zwischen Pb-Elektroden erzeugt werden. Der Widerstand steigt bald durch Ablagerung einer dicken Schicht von PbJ<sub>2</sub> auf der Anode stark an. Die braune Anodenfl. ist mit PbJ<sub>2</sub> gesättigt, das durch mäßigen Zusatz von W. reichlich ausfällt, und gibt mit C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.HJ einen graugrünen kristallinischen Nd. von der annähernden Zus. (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NH)<sub>2</sub>PbJ<sub>6</sub>, jedenfalls durch Addition von J an (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NH)<sub>2</sub>PbJ<sub>4</sub> entstanden. K. ELBS u. R. NÜBLING (*Z. Elektrochem.* 9, (1903) 779). — 3. Bei der Elektrolyse von geschm. PbJ<sub>2</sub> scheint sich ein Bleiperjodid zu bilden [auch A. HELFENSTEIN (*Z. anorg. Chem.* 23, (1900) 255)], das bei stärkerem Erhitzen J entwickelt. FARADAY (*Pogg.* 33, (1834) 485). Die Verb. entsteht wahrscheinlich nicht, wenigstens nicht in nennenswerter Menge. G. AUERBACH (*Z. anorg. Chem.* 28, (1901) 1). — 4. Bildet sich vielleicht zunächst bei Einw. von KJ auf PbCl<sub>4</sub>. H. FRIEDRICH (*Monatsh.* 14, (1893) 514). — 5. Nach PIFFARD (*Chem. N.* 3, 151; *J. B.* 1861, 140) sind die von ihm aus Lsgg. von 1 oder 2 At. J in wss. KJ durch Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> erhaltenen dunklen Ndd. Bleiperjodide, nach ERLENMEYER (*Z. Chem.* 1861, 152) Gemenge von PbO<sub>2</sub> mit PbJ<sub>2</sub>. — 6. Setzt man zu einer Bleisalz enthaltenden KJ-Lsg. NaClO, so fällt, wenn letzteres überschüssiges Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> auf-

weist „blanes“ bei nicht überschüssigem „braunes Bleijodid“. SCHLAGDENHAUSEN — Ueber „blaue“ Bleijodide s. a. unter II, A<sup>1</sup>. — Ueber ein vermeintliches Perjodid s. unter 3KJ, 3J<sub>2</sub>, 5Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.

D. *Bleijodidjodwasserstoffe*. a) *Blei(2)-verbindungen*. a) *Von unbestimmter Zusammensetzung*. — 1. Wird HJ mit Bleifeile längere Zeit der Luft ausgesetzt, so scheiden sich allmählich weiße Kristalle ab, die sich beim Kochen in der Mutterlauge lösen und beim Erkalten schöner wieder erhalten werden. — 2. Aus der Lsg. von PbJ<sub>2</sub> in h. HJ. — Weiße seidenglänzende Nadeln. Verliert allmählich in der Leere oder an trockner Luft, schnell beim Erhitzen HJ. Auch k. W. zieht HJ aus, mit nur wenig PbJ<sub>2</sub>. Vollständig l. in sd. W.; beim Erkalten krist. nur PbJ<sub>2</sub>. GUYOT, LASSAIGNE (*J. Chim. méd.* [2] 2, (1836) 247).

β) PbJ<sub>2</sub>, HJ, 5H<sub>2</sub>O. — Man rührt PbJ<sub>2</sub> mit W. an, sättigt den Brei mit HJ, wobei sich PbJ<sub>2</sub> unter Erwärmung löst, und läßt abkühlen. Bildungswärme für W. fl. +23.3, für W. fest +16.1 WE. — Gelbe Kristalle, heller als PbJ<sub>2</sub>. Gibt im Lichte und an der Luft den HJ ab und färbt sich durch Ausscheidung von J rot. Wärme und Mischen mit mindestens dem 25fachen Gew. W. (dabei wird Wärme absorbiert) zers. in PbJ<sub>2</sub> und HJ. — Gef. 30.4% Pb, 55.9 J, 17.9 HJ (ber. 30.5, 56.1, 18.0). BERTHELOT (*Compt. rend.* 91, (1880) 1026; *Ann. Chim. Phys.* [5] 23, (1881) 88).

b) *Blei(4)-verbindung* [?]. — S. a. unter C. — Alkalisalze konnten nicht dargestellt werden. Als K-Verb. wurde K<sub>2</sub>Pb<sub>2</sub>J<sub>8</sub>·4H<sub>2</sub>O [K<sub>2</sub>Pb<sub>2</sub>J<sub>10</sub>·10H<sub>2</sub>O, A. N. MELDRUM (*Proc. Chem. Soc.* 24, (1908) 97)] erhalten. H. L. WELLS (*Z. anorg. Chem.* 4, (1893) 346). — Ein Pyridin- und Chinolinsalz bestehen vielleicht. [S. unter Pb und C.]

II. Blei, Jod und Sauerstoff. A. *Bleioxyjodide*. *Basische Bleijodide*. A<sup>1</sup>. *Unbestimmte Körper*. — Durch Einw. von J und W. auf 3PbO, H<sub>2</sub>O entstehen blaue und violette Körper, DURAND (*J. Pharm. Chim.* [3] 2, (1842) 311), JAMMES (*J. Pharm. Chim.* [3] 3, (1843) 356), FILHOL (*Compt. rend.* 19, (1844) 761; *J. prakt. Chem.* 35, (1845) 382), BERZELIUS (*Handb.*, 2. französ. Anfl., 4, 73), die Gemenge und durch eine lackartige Anlagerung von J an 3PbO, H<sub>2</sub>O gefärbt sind. A. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] 24, (1881) 253 [II]). [Vgl. dazu A<sup>3</sup>.] — 1. J-W. färbt 3PbO, H<sub>2</sub>O sofort gelb, dann brann und schließlich bei überschüssigem J dunkelviolett. Die M. riecht stark nach J, färbt sofort Stärkepaste, verliert das J durch W., A., Ae., CS<sub>2</sub> und durch Erhitzen. Bei diesem geht auch H<sub>2</sub>O fort und hinterbleibt ein gelbes wechselndes Gemenge aus PbJ<sub>2</sub> mit überwiegendem PbO. U. Mk. ist das kristallinische 3PbO, H<sub>2</sub>O kann, das mehr oder weniger flockige oder gallertartige stark gefärbt. — 2. Benutzt man bei der Darst. von A<sup>2</sup>, β) J-haltige KJ-Lsg., so werden die Kristalle von Pb<sub>2</sub>OJ<sub>2</sub>· $\frac{1}{2}$ H<sub>2</sub>O kann gefärbt, während überschüssiges 3PbO, H<sub>2</sub>O wie nach 1. dunkelviolett, fast schwarz wird. — 3. PbO<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O [s. a. dieses, S. 226], das in kleiner Menge in eine mit KHCO<sub>3</sub> versetzte KJ-Lsg. gebracht wird, geht, während sich J abscheidet, in eine branne voluminöse M. über, die bald zu einem gefärbten Nd. znsammensinkt. Dieser besteht aus wenig gefärbten Kristallen und aus amorphen Flocken, die von brann grün und schließlich schnell dunkelblau werden. Die amorphen, nur an der Oberfläche krist. MM. verschwinden, wenn die Färbung verschwindet. Der blaue Körper enthält bald sehr wenig, bald mehr J, das beim Erwärmen, an verd. Alkalihydroxyldsgg., an schwache HCl und an die gewöhnlichen Lösungsmittel des J abgegeben wird. Allmählich verläßt die Färbung, und es krist. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Pb<sub>2</sub>OJ<sub>2</sub> oder, wenn KHCO<sub>3</sub> im Ueberschuß ist, K<sub>2</sub>Pb<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. DITTE (II, 250).

A<sup>2</sup>. *Blei(2)-oxyjodide allein*. a) *Allgemeines und Verschiedenes*. — Trägt man überschüssiges 3PbO, H<sub>2</sub>O in KJ-Lsg. unter Luftabschluß ein, so können bei derselben Temp. die Mengen des entstandenen KOH den verschiedensten Mengen von KJ das Gleichgew. halten, z. B. bei 18° in 100 g W.

|     |     |      |      |      |
|-----|-----|------|------|------|
| KOH | 7.2 | 18.2 | 22.1 | 28.0 |
| KJ  | 8.0 | 35.0 | 45.5 | 60.0 |

Diese Gleichgew. beschränken sowohl die Einw. von überschüssigem PbO, aq. auf KJ als auch die von überschüssigem PbJ<sub>2</sub> auf KOH, die in beiden Fällen PbO, PbJ<sub>2</sub> gibt. Wird das Gleichgew. durch einen großen



Ueberschuß von KOH gestört, so stellt sich ein neues ein unter B. der Verb.  $5\text{PbO}, \text{PbJ}_2, 7\text{H}_2\text{O}$ . DITTE (I; II, 233). Es ist nicht sicher, daß wirklich zwei Bodenkörper vorhanden waren. Die drei letzten Verhältnisse KOH:KJ deuten vielleicht auf ein Doppelsalz. STRÖMHOLM (439). — Ueber B. beim Erhitzen von  $\text{PbJ}_2$  s. S. 384. — Käufliches  $\text{PbJ}_2$  enthält eine kleine Menge Oxyjodid. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] 29, (1883) 293).

b)  $\text{PbO}, \text{PbJ}_2$ . α) *Wasserfrei*. — Von GREGORY (*J. Pharm.* 18, (1832) 24) für  $\text{PbJ}_2$  gehalten. — 1. Man fällt KJ mit  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  in starkem Ueberschuß, läßt den Nd. einige Zeit mit der Fl. in Berührung und kocht freies  $\text{PbJ}_2$  mit W. aus. Die pomeranzengelbe Farbe des Nd. geht in blässeres Gelb über, und die Fl. enthält freie Essigsäure. Auch durch Zusammenbringen von 100 T.  $\text{PbJ}_2$  mit Bleizucker-Lsg. während mehrerer Tage unter Schütteln. Ausbeute 147 bis 148 T. BRANDES (*Ann.* 10, (1834) 269); DENOT (*J. Pharm.* 20, (1834) 1). Fällung in Kieselsäuregel, das in dem einen Schenkel eines U-Rohrs mit KJ, in dem andern mit  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  überschichtet wird: Ringe. H. N. HOLMES (*J. Am. Chem. Soc.* 40, (1918) 1187). — 2. Man fällt KJ mit gewöhnlichem Bleessig [der ungefähr 1 Mol.  $\text{PbO}$  auf ein 1 Mol.  $\text{CH}_3\text{CO}_2$  zu enthalten pflegt]. BRANDES. — 3. Man läßt  $\text{PbJ}_2$  mit starkem  $\text{NH}_3$  10 Stdn. auf dem Sandbad. Die Verb. enthält  $\text{H}_2\text{O}$ . Beim Erhitzen auf dem Wasserbade und bei dreitägigem Stehen bei Zimmertemp. werden die Ergebnisse etwas anders [s. unten]. [Vgl. a. bei f) und h.)] J. WOOD u. J. L. BORDEN (*J. Am. Chem. Soc.* 6, (1884) 220; *Chem. N.* 52, (1885) 44). — 4. Erhitzen von  $\text{PbO}, \text{PbJ}_2, \text{J}_3$  auf etwa  $200^\circ$ . M. GRÖGER (*Ber. Wien. Akad.* [II<sup>b</sup>] 101, (1892) 417; *Monatsh.* 13, (1892) 510). — 5. Entwässern von β) oder γ). DITTE (II, 231); D. STRÖMHOLM (*Z. anorg. Chem.* 38, (1904) 440).

Blaß zitronengelber Nd., BRANDES; grünelgelbe Nadeln, GREGORY; nach (4) chromgelb, GRÖGER; nach (5) goldgelb. DITTE (232); STRÖMHOLM. — Schm. zwischen  $300^\circ$  und  $350^\circ$ , unter Entw. weißer Nebel und Dämpfe von J, zu einem bernsteinfarbenen durchsichtigen sehr elastischen Glase, das neben  $\text{PbO}$  noch etwas J und  $\text{SiO}_2$  enthält. DENOT. Bildungswärme aus festem  $\text{PbO}$  und  $\text{PbJ}_2$  + 1.6 WE. G. ANDRÉ (*Ann. Chim. Phys.* [6] 3, (1884) 128). — Cl verwandelt beim Erhitzen in  $\text{PbCl}_2$ . — Unl. in sd. W.; wss. KJ verändert nicht. BRANDES. Klar l. in h. verd. Essigsäure. Beim Erkalten der farblosen Lsg. scheiden sich goldgelbe Flitter von  $\text{PbJ}_2$  [BRANDES, DENOT] ab (gef. 66.83%  $\text{PbJ}_2$ , ber. 67.39). GRÖGER.

|                          | Berechnet von |        |        |          |        |          |                 |        |         |        |
|--------------------------|---------------|--------|--------|----------|--------|----------|-----------------|--------|---------|--------|
|                          | KRAUT.        |        | DITTE. | BRANDES. | DENOT. | GREGORY. | WOOD u. BORDEN. | DITTE. |         |        |
|                          |               |        | nach   | (1)      | (1)    |          | (3)             | I.     | (5) II. |        |
| 2Pb                      | 414           | 60.53  | 60.64  | 60.13    | 60.45  | 62.1     | 60.11           | 60.37  | 60.00   | 61.30  |
| O                        | 16            | 2.34   | 2.34   |          |        |          |                 |        | 3.34    | 2.40   |
| 2J                       | 254           | 37.13  | 37.02  |          | 36.88  | 37.9     |                 |        | 36.66   | 36.40  |
| $\text{Pb}_2\text{OJ}_2$ | 684           | 100.00 | 100.00 |          |        |          |                 |        | 100.00  | 100.00 |

Gef. 66.83%  $\text{PbJ}_2$  (ber. 67.39). GRÖGER. — Wurde nach (3) auf dem Wasserbade gearbeitet, so enthielt das Prod. 62.50 und 61.60% Pb, bei dreitägigem Stehen bei  $18^\circ$  bis  $20^\circ$  58.82, bei diesem und darauf folgendem 7stündigen Erhitzen auf dem Sandbade, wobei das  $\text{PbJ}_2$  ständig mit  $\text{NH}_3$  bedeckt gehalten wurde, 63.25, auf dem Wasserbade 64.13. Diese Zahlen und die obigen nach Abzug des [nicht angegebenen, s. Darst. (4) von γ)]  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehaltes in der Verb. WOOD u. BORDEN. — I. Aus der mit  $3\text{PbO}, \text{H}_2\text{O}$ ; II. aus der mit  $\text{PbO}_2$  erhaltenen Verb. β). DITTE.

β) *Mit  $\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — [Wie getrocknet? Für die nach Darst. 2. und 3. entstehende Verb. gibt DITTE kein  $\text{H}_2\text{O}$  an.] — 1. Man läßt  $3\text{PbO}, \text{H}_2\text{O}$  in überschüssiger KJ-Lsg. unter Luftabschluß stehen, bis das schwach gelb getönte Umwandlungsprod. krist. Ueberschüssiges  $\text{PbO}$  bildet  $\text{PbJ}_2$  und KOH und das letztere zers. das erstere. DITTE (II, 231). Bei sehr großem Ueberschuß von KOH entsteht h, β<sup>2</sup>). A. DITTE (*Compt. rend.* 92 (1881) 1454 [I]). Ist J im KJ gel., so können nebenbei

gefärbte Prodd. [s. A<sup>1</sup>.] entstehen. DITTE (II, 235). — 2. Eintragen von  $\text{PbJ}_2$  in wss. KOH unter Luftabschluß. Die Umsetzung kann in derselben Fl. wie die nach 1. vor sich gehen. DITTE (232). — 3. Bringt man  $\text{PbO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in, selbst sehr verd., KJ-Lsg., so erscheinen bei Luftabschluß nach einigen Stunden weiße glänzende Nadeln der Verb., deren Zahl sich langsam vermehrt. Zunächst entstehen (unter Freiwerden von J)  $\text{PbO}$ , aq. und KOH. Bei kleiner Menge KJ kommt die Rk. bald zum Stillstand, weil sich ein Gleichgew. zwischen KOH und KJ einstellt; das freie J wird durch das  $\text{PbO}_2$  in  $\text{HJO}_2$  übergeführt, und dem Oxyjod mengen sich überschüssiges  $\text{PbO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{PbO}$  bei. DITTE (II, 242). — Farblose durchsichtige Kristalle. Erhitzen verjagt das  $\text{H}_2\text{O}$  und färbt goldgelb, schm. dann und entw. J-Dämpfe. KOH führt in  $\alpha$ ,  $\beta$ ) über. Säuren lösen zunächst  $\text{PbO}$ , das  $\text{PbJ}_2$  später schwieriger. — Gef. nach (1) 1.31%  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 1.32). DITTE (II, 231).

$\gamma$ ) Mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Bzw.  $\text{Pb(OH)J}$ . — 1. Man fügt zur sd. Lsg. von 400 g  $\text{Pb(C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in 1 l W. 30 bis 40 ccm Eisessig, dann eine recht h. Lsg. von 20 g KJ in 100 ccm W., filtriert in 1 l sd. W. und erhitzt 5 bis 8 Stdn. auf dem Wasserbade. In der Kälte unter denselben Bedingungen wie  $\text{Pb(OH)Cl}$  [S. 349]. A. DE SCHULTEN (*Bull. soc. franç. minér.* 20, (1897) 189). — 2.  $\text{Pb(C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. (ziemlich konz., auch k.) führt frisch gefälltes  $\text{PbJ}_2$  in  $\text{Pb(OH)J}$  über; andere Acetate langsamer. WHITE (23). Zers. der Doppelsalze von  $\text{PbJ}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$  mit den Acetaten des  $\text{NH}_4$  (a), K (b) und Na (c) durch W., namentlich bei Zusatz von  $\text{Pb(C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ . [Vgl. jene Verb.] Das K-Salz wird am langsamsten zers. Starker Ueberschuß an Essigsäure darf nicht zugegen sein. J. WHITE (*Am. Chem. J.* 31, (1904) 21). — 3. Aus  $2\text{PbO}, \text{Pb(C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  durch KJ. [s. dagegen DENOT unter c.] KÜHN (*Arch. Pharm.* [2] 50, (1847) 281). — 4.  $\text{PbJ}_2$  wird mit  $\text{NH}_3$  versetzt, bis die Fl. alkal. ist. STRÖMHOLM (440). [Vgl. WOOD u. BORDEN unter a.)] — 5. Kochen von  $\text{PbO}, \text{PbJ}_2, \text{J}_3$  mit Wasser. GRÖGER (418).

Gelbliche, durchsichtige, diamantglänzende, bis 1 mm lange und 0.5 mm dicke Prismen. Rhombisch-bipyramidal; 0.7476:1:0.8081. Kombination wie  $\text{Pb(OH)Cl}$ ; optische Eigenschaften wie  $\text{Pb(OH)Br}$  [S. 374]. (110):(110) = \*73°35', (120):(120) = 67°32', (012):(012) = \*44°0'. DE SCHULTEN. Hell schwefelgelb. WHITE. Lichtgelbe mikr. Nadeln. STRÖMHOLM. Gelblichweißer Nd. GRÖGER. — D<sup>15</sup>. 6.827. DE SCHULTEN. — Bei 100° wasserfrei. KÜHN. Nach dem Erhitzen goldgelb. STRÖMHOLM. Verliert das  $\text{H}_2\text{O}$  bei Rotglut und schm. unter J-Abgabe. Zur Best. des  $\text{H}_2\text{O}$  mit überschüssigem  $\text{PbO}$  erhitzt. DE SCHULTEN. — Wl. in k. W. und in Alkohol. GRÖGER. W. greift nicht an. DE SCHULTEN. Kochen mit A. sowie KJ-Lsg. entziehen J. Alkoh.  $\text{Pb(C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. färbt sich braun, wahrscheinlich unter Fortnahme von J und B. von Bleioxyjodid. GRÖGER.

|                      | DE SCHULTEN. |        | WHITE. |        |       | KÜHN. | STRÖMHOLM. | GRÖGER. |
|----------------------|--------------|--------|--------|--------|-------|-------|------------|---------|
|                      | nach (1)     | (2, a) | (2, b) | (2, c) | (3)   | (4)   | (5)        |         |
| Pb                   | 58.97        | 58.83  | 58.97  |        | 58.58 | 59.19 | 58.76      | 59.46   |
| O                    | 2.28         |        |        |        |       |       |            |         |
| J                    | 36.21        | 35.97  | 36.16  | 36.13  | 36.21 | 36.44 | 36.09      | 35.80   |
| $\text{H}_2\text{O}$ | 2.56         | 2.65   |        |        |       | 2.73  | 2.48       | 2.57    |

$\text{Pb}_2\text{OJ}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  100.02

Die obigen ber. Zahlen von STRÖMHOLM. — Ber. 36.16% J, WHITE; 59.01 Pb. 36.17 J, 2.57  $\text{H}_2\text{O}$ . GRÖGER.

c)  $2\text{PbO}, \text{PbJ}_2$ . — 1. Man kocht geschlämmtes  $\text{PbO}$  wiederholt mit neuen Mengen gesättigter  $\text{PbJ}_2$ -Lsg., bis Pb in Lsg. bleibt. Das Unl. ist fast doppelt so schwer wie das  $\text{PbO}$ , sodaß in ihm 1 Mol.  $\text{PbJ}_2$  mit 2 Mol.  $\text{PbO}$  vereinigt ist. KÜHN. — 2. Aus  $\text{PbO}, \text{Pb(C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  durch überschüssiges KJ. [S. aber b,  $\gamma$ .] DENOT. — Verhält sich beim Schm. wie b,  $\alpha$ ). DENOT.

|                                               | DENOT. |        |      |
|-----------------------------------------------|--------|--------|------|
| 3Pb                                           | 621    | 68.47  | 67.3 |
| 2O                                            | 32     | 3.53   | 3.5  |
| 2J                                            | 254    | 28.00  | 26.6 |
| Pb <sub>3</sub> O <sub>2</sub> J <sub>2</sub> | 907    | 100.00 | 97.4 |

d) Pb<sub>11</sub>O<sub>7</sub>J<sub>5</sub> [?]. — Sollte nicht hier, wie auch bei e), verunreinigtes 3PbO, PbJ<sub>2</sub> vorliegen? PETERS. — Man leitet J-Dampf über stark erhitztes PbO<sub>2</sub>, pulvert fein und wiederholt die Behandlung, bis die Zus. ungeändert bleibt. — Orangegelbes unschmelzbares Pulver. C. F. CROSS u. S. SUGIURA (*J. Chem. Soc.* 33, (1878) 406).

e) Pb<sub>9</sub>O<sub>6</sub>J<sub>4</sub> [?]. — Darst. aus PbO wie d). — Eigenschaften wie d). CROSS u. SUGIURA.

| d)                                             | CROSS u. SUGIURA. |       | e)                                            | CROSS u. SUGIURA. |       |
|------------------------------------------------|-------------------|-------|-----------------------------------------------|-------------------|-------|
| Pb                                             | 75.30             | 74.62 | Pb                                            | 75.52             | 75.75 |
| O                                              | 3.70              |       | O                                             | 3.89              |       |
| J                                              | 21.00             | 21.28 | J                                             | 20.59             | 20.11 |
| Pb <sub>11</sub> O <sub>7</sub> J <sub>5</sub> | 100.00            |       | Pb <sub>9</sub> O <sub>6</sub> J <sub>4</sub> | 100.00            |       |

f) 3PbO, PbJ<sub>2</sub>, xH<sub>2</sub>O. α) Mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O. [Bzw. 2PbO, Pb(OH)<sub>2</sub>, PbJ<sub>2</sub>.] — 1. Man versetzt Pb(OH)<sub>2</sub> auf einmal mit etwa der doppelten für 6PbO, PbJ<sub>2</sub> ber. Menge KJ-Lsg. und fügt unter sehr langem Schütteln noch mehr KJ-Lsg. hinzu, bis in der Lsg. das Pb vollständig verschwindet. — 2. Man versetzt b, γ) mit so viel wss. 0.05 n. NaOH, daß in der Lsg. (OH):J = 0.006 n.:0.074 n. wird. — Schwach lichtgelbe mkr. Kristallkörnchen; nach dem Erhitzen stark gelb. NaOH greift wenig an. STRÖMHOLM (439).

| STRÖMHOLM.                                                       |          |       |       |  |
|------------------------------------------------------------------|----------|-------|-------|--|
|                                                                  | nach (1) |       | (2)   |  |
| Pb                                                               | 72.12    | 72.07 | 71.63 |  |
| O                                                                | 4.19     |       |       |  |
| J                                                                | 22.12    | 22.05 | 22.18 |  |
| H <sub>2</sub> O                                                 | 1.57     | 1.76  | 1.62  |  |
| Pb <sub>4</sub> O <sub>3</sub> J <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O | 100.00   |       |       |  |

β) Mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O. [Bzw. PbO, 2Pb(OH)<sub>2</sub>, PbJ<sub>2</sub>.] — 1. Sd. PbJ<sub>2</sub>-Lsg. gibt mit überschüssigem NH<sub>3</sub> einen weißen pulverigen Nd. KÜHN. — 2. Man erhitzt PbJ<sub>2</sub> mit starkem NH<sub>3</sub> 38 Stdn. auf dem Wasserbad. WOOD u. BORDEN (221). — Gef. 71.96% Pb, 3.41 H<sub>2</sub>O (ber. 71.01, 3.08), KÜHN; gef. nach Abzug des [nicht angegebenen] H<sub>2</sub>O 74.10 Pb (ber. 73.26). WOOD u. BORDEN.

g) 9PbO, 2PbJ<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O. [Bzw. 7PbO, 2Pb(OH)<sub>2</sub>, PbJ<sub>2</sub>.] — Vielleicht eine Verb. von f) mit h). — Bleihydroxyd wird auf einmal mit nur wenig mehr KJ-Lsg., als für die B. von 6PbO, PbJ<sub>2</sub> [vgl. dieses] erforderlich ist, und dann noch mit so viel KJ-Lsg. versetzt, daß das Pb aus der Lsg. verschwindet. Bei weiterem Zusatz sinkt die Alkaleszenz. — Ziemlich lebhaft gelb, etwas voluminös. — Gef. 76.64% Pb, 16.86 J, 1.37 H<sub>2</sub>O (ber. 76.79, 17.14, 1.22). Pb:J = 2.78:1. STRÖMHOLM (438).

h) 5PbO, PbJ<sub>2</sub>. α) Wasserfrei. — 1. Entwässern von β<sup>2</sup>). DITTE (II, 234). — 2. Erhitzen von 2PbO, Pb(JO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O [s. dieses] im Rohr. LANGLOIS. — Gelb. — Gef. 78.55% Pb, 5.66 O [ber. ?], 15.79 J (ber. 78.88, 5.07, 16.05). DITTE (II, 234).

β) Wasserhaltig. β<sup>1</sup>) Mit unbekannter Menge H<sub>2</sub>O. — 1. Man erhitzt PbJ<sub>2</sub> mit starkem NH<sub>3</sub> 68 Stdn. auf dem Wasserbad. WOOD u. BORDEN (221). — 2. Zers. von 5PbO, Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> [diese Verb. ist wohl gemeint, GMELIN] durch

überschüssiges KJ. — Verhält sich beim Schm. wie b, a). DENOT. — Gef. nach Abzug der [nicht angegebenen] Menge  $H_2O$  78.94%, Pb (ber. 79.31). WOOD u. BORDEN.

$\beta^2$ ) Mit 7 Mol.  $H_2O$ . — Konnte nicht erhalten werden. STRÖMHOLM (438). — Man behandelt  $PbJ_2$  mit w. konz. KOH-Lsg. und läßt erkalten. DITTE (II, 234). Entsteht durch Zers. von  $Pb_2OJ_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$  durch die stark überschüssige KOH. DITTE (I, 1455). — Weiße perlmutterglänzende strahlig vereinigte Nadeln. Erhitzen entwässert und färbt gelb. Säuren scheiden  $PbJ_2$  ab. — Gef. 7.31%  $H_2O$  (ber. 7.37). DITTE (II, 234).

i)  $6PbO, PbJ_2, 2H_2O$ . [*Bzw.*  $4PbO, 2Pb(OH)_2, PbJ_2$ .] — Zu Bleihydroxydschlamm wird [vgl. a.  $6PbO, N_2O_5, H_2O$ , s. 269] 0.05 n. KJ in kleinen Anteilen gesetzt, so lange die Lsg. jodfrei wird. — Schwach lichtgelbe etwas voluminöse M. von mkr. Nadeln. Nach gelindem Erhitzen und Erkalten ähnlich getönt wie die Cl-Verb. Verliert beim Erhitzen leicht Jod. STRÖMHOLM (437).

| STRÖMHOLM.          |        |       |       |
|---------------------|--------|-------|-------|
| Pb                  | 78.96  | 78.66 | 78.80 |
| O                   | 5.24   |       |       |
| J                   | 13.84  | 13.81 | 13.77 |
| $H_2O$              | 1.96   |       | 2.09  |
| <hr/>               |        |       |       |
| $Pb_7O_8J_2, 2H_2O$ | 100.00 |       |       |

k)  $Pb_9O_8J_2$  [?]. — Aus PbO und einem Gemisch von Luft und Joddampf wie d). — Gelbes Pulver. CROSS u. SUGIURA.

| CROSS u. SUGIURA. |        |       |       |
|-------------------|--------|-------|-------|
| Pb                | 82.98  | 82.69 |       |
| O                 | 5.71   |       |       |
| J                 | 11.31  | 11.68 | 11.55 |
| <hr/>             |        |       |       |
| $Pb_9O_8J_2$      | 100.00 |       |       |

A<sup>3</sup>. Blei(2)-oxyjodid mit Jod. a)  $PbO, PbJ_2, J_3$ . Oder  $Pb_2(OH)_2J_5$ . — 1. Man läßt die gemischten Lsgg. von 10 g J in 100 ccm abs. A. und von 50 g  $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$  in 150 ccm W. und 300 ccm abs. A. in einer Stöpsel- flasche gut verschlossen bei Zimmertemp. 14 bis 16 Stdn. stehen, filtriert von etwas Bleioxyjodid schnell durch ein mit A. befeuchtetes Filter ab, vermischt das Filtrat (a) sofort mit 1 l W., saugt den braunroten Nd. ab, wäscht mit k.  $CO_2$ -freiem W., läßt feucht liegen, bis der Jodgeruch verschwunden ist und trocknet über KOH im luftverd. Raum. GRÖGER (415). Mischt man alkoh.  $Pb(C_2H_3O_2)_2$ -Lsg. mit alkoh. J-Lsg. und fällt von Zeit zu Zeit eine filtrierte Probe mit W., so erhält man anfangs nur grauschwarzes J, dann rötlichgraue und braunrote, wie roter P gefärbte Ndd. (die Verb.), deren Menge allmählich abnimmt (Zers. durch das  $Pb(C_2H_3O_2)_2$ ), bis kein Nd. mehr entsteht und durch größere Mengen W. sich wieder J abscheidet. Die Verb. entsteht vielleicht nach  $4Pb(C_2H_3O_2)_2 + 10J + 10C_2H_5.OH = 2Pb_2OJ_3 + 9C_2H_5O.OC_2H_5 + 6H_2O$  oder durch Einw. von W. auf eine Verb. von  $Pb(C_2H_3O_2)_2$  mit  $PbJ_2$  bei Ggw. von J. [S. unter Pb, C und J.] GRÖGER (419). Darst. auch bei WELLS (310). Entsteht unrein unter den verschiedensten Bedingungen beim Verd. alkoh. Lsgg. von  $Pb(C_2H_3O_2)_2$  und J (in einigen Fällen auch KJ) mit W.; aus  $Pb(NO_3)_2$  nicht. Wahrscheinlich bildet sich die Verb. aus einer l., die  $3KJ, 5Pb(C_2H_3O_2)_2, 6J$  [s. unter Pb und K] nahe steht. WELLS. — 2. Zu der  $Pb(C_2H_3O_2)_2$ -Lsg. werden noch 3 ccm Eisessig gesetzt. Man verd. Filtrat (a) mit  $1\frac{1}{2}$  l sd. W., läßt erkalten, filtriert die Kristalle ab, wäscht durch wenig k. A. das J fort, preßt zwischen Fließpapier und trocknet an der Luft. H. L. WELLS (*Z. anorg. Chem.* 9, (1895) 309). — 3. Man mischt konz. wss. Lsgg. von  $Pb(C_2H_3O_2)_2$  und  $KJ_3$ , löst den feuchten Nd. in sd. A., filtriert und dunstet über  $H_2SO_4$  ein. Ausbeute sehr gering. Häufig mit  $Pb(OH)J$  und andern Körpern verunreinigt. J. H. PRATT bei WELLS (308).

Dunkel bräunlich violettrottes Pulver. GRÖGER (417). Nach (1) rötlich-braunes Pulver; nach (2) schwarze stark glänzende Oktaeder, anscheinend tetragonal. WELLS. Bleibt an trockner Luft bei gewöhnlicher Temp. unverändert. Gibt bei 100° sehr langsam, bei 200° lebhaft J ab, wobei die Farbe plötzlich rein chromgelb wird und  $Pb_2OJ_2$  entsteht. GRÖGER (417). Gew.-Verlust beim Erhitzen gef. 36.43% (ber. für  $J_3 + H_2O$  36.84). WELLS (310). — Swl. in k. W. bräunlichgelb; wiederholtes Ausschütteln mit frischem W. macht die Farbe der Verb. blasser, mehr rotbraun. Sd. W. zers. zu gelblich-weißem  $Pb(OH)J$ . L. in  $HNO_3$  unter Austritt von Jod. KJ-Lsg. entzieht J. Swl. in k. abs. A. hellgelb unter Hinterlassen eines braunvioletten Rückstandes. Sd. A. scheidet dunkelgelbes Bleioxyjodid [ $PbOJ_2$ ] ab. GRÖGER (417). Auch aus Mischungen von W. und A. nicht umkristallisierbar. WELLS (310). W. Essigsäure zers. in  $Pb(C_2H_3O_2)_2$ ,  $PbJ_2$  und J. L. in alkoh.  $Pb(C_2H_3O_2)_2$ -Lsg. braun; die gel. Verb. scheint langsam unter Entziehung von J und Abscheidung von unl. Bleioxyjodid zers. zu werden. GRÖGER (418, 417).

|                       |          | GRÖGER. |       |        |       |
|-----------------------|----------|---------|-------|--------|-------|
|                       | Pb       | 38.88   | 38.51 | 38.80  |       |
|                       | O        | 1.50    |       |        |       |
| J fest gebunden       |          | 23.85   | 24.05 | 24.12  |       |
| J lose                | "        | 35.77   | 35.31 | 35.48  |       |
| $PbO, PbJ_2, J_3$     |          | 100.00  |       |        |       |
|                       |          | WELLS.  |       | PRATT. |       |
|                       | nach (1) | (2)     |       | (3)    |       |
| Pb                    | 38.23    | 38.54   | 38.22 | 37.84  | 37.32 |
| O                     | 1.48     |         |       |        |       |
| J fest gebunden       | 23.45    | 23.63   | 58.41 | 58.62  | 57.66 |
| J lose                | 35.18    | 34.78   |       | 57.66  | 58.71 |
| $H_2O$                | 1.66     | 1.80    | 1.83  | 1.82   | 58.62 |
| $Pb_2OJ_2, J_3, H_2O$ |          | 100.00  |       |        |       |

b)  $Pb_{11}O_{10}J_4$  [?]. — 1. Aus  $Pb_3O_4$ , — 2. aus  $PbO_2$  wie A<sup>2</sup>, k). — Gelbes unschmelzbares Pulver. D. 7.81. Sd. W. zieht kein J aus. CROSS u. SUGIURA.

|                    |          | CROSS u. SUGIURA. |       |
|--------------------|----------|-------------------|-------|
|                    | nach (1) | (2)               |       |
| Pb                 | 77.32    | 77.00             | 77.22 |
| O                  | 5.33     |                   | 76.88 |
| J                  | 17.35    | 17.14             | 17.49 |
| $Pb_{11}O_{10}J_4$ |          | 100.00            |       |

Kein J ist als J-O-Säure zugegen. CROSS u. SUGIURA.

B. *Bleijodate.* a) *Basisch.*  $3PbO, Pb(JO_3)_2, 2H_2O$ . — 1. Schütteln von Bleihydroxyd mit 0,05 n.  $NaJO_3$ . [Vgl.  $6PbO, N_2O_5, H_2O$ , S. 269.] Die Lsg. nimmt etwa  $\frac{2}{3}$  der möglichen Alkalität an. — 2. Aus b) und 0,095 n.  $NaOH$ . Die Lsg. hält sich beinahe neutral. Beim Versetzen von  $Pb(JO_3)_2$  mit  $NH_3$  wird  $NH_3 : JO_3 = 0.14$  n. : 0.02 n.; wahrscheinlich scheidet sich kein niederes basisches Salz ab. — Nach (1) weißes Pulver aus mkr. Kristallkörnern; nach (2) außerordentlich voluminöse M. ohne deutliche Kristallstruktur. Beim Erhitzen blaugrau unter Verlust von etwas Sauerstoff. STRÖMHOLM (442).

|                       |          | STRÖMHOLM. |       |
|-----------------------|----------|------------|-------|
|                       | nach (1) | (2)        |       |
| $PbO$                 | 70.68    | 71.38      | 70.83 |
| J                     | 20.13    |            | 20.11 |
| O                     | 6.34     |            |       |
| $H_2O$                | 2.85     | 3.16       | 2.76  |
| $4PbO, J_2O_5, 2H_2O$ |          | 100.00     |       |

b) *Normal.*  $\text{Pb}(\text{JO}_3)_2$ . — Man fällt  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  durch  $\text{HJO}_3$ ,  $\text{KJO}_3$  oder  $\text{NaJO}_3$  (sofort Nd.), PLEISCHL (*Schw.* 45, (1825) 18), und trocknet. RAMMELSBURG (*Pogg.* 44, (1838) 566). Kristalle erhält man nur aus sehr verd. (sodaß 1 l etwa 1 g liefert) sd. Lsgg. in Ggw. freier  $\text{HNO}_3$ . A. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [6] 21, (1890) 168). Man fällt Essigsäure enthaltende  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. mit Alkalijodat. W. K. LEWIS (*Die Komplexbildung zwischen Bleinitrat u. Kaliumnitrat, Dissert., Breslau 1908, 27*). — Weißes amorphes Pulver, PLEISCHL; oder stark glänzende Nadeln. DITTE. Zerfällt bei etwa  $300^\circ$ . DITTE. Gelindes Glühen in der Retorte entwickelt viel J und O und hinterläßt 52.25% eines gelbbraunen Rückstandes aus  $\text{PbO}$  und  $\text{PbJ}_2$ . RAMMELSBURG. — Swl. in W., PLEISCHL; unl. in W., DITTE; l. bei  $19.95^\circ$  18.3 mg/l oder 0.65 mg-Aeq./l oder 1 g in 54700 ccm gesättigter Lsg., die zu 99% dissoziiert ist und die Leitfähigkeit  $6.5 \times 10^{-6}$  hat. W. BÖTTGER (*Z. physik. Chem.* 46, 521; *Habilitationssschr., Leipz. 1903; Jahrb. Elektrochem.* 10, (1903) 245). L. bei  $25^\circ$  0.1102 mg-Aeq./l oder 30.7 mg/l. Aus der el. Leitfähigkeit [vgl. a. S. 116]  $6.2 \times 10^{-6}$  der bei  $18^\circ$  gesättigten Lsg., F. KOHLRAUSCH (*Z. physik. Chem.* 44, (1903) 197), ergibt sich die Löslichkeit 19 mg/l. F. KOHLRAUSCH (*Z. physik. Chem.* 50, (1904) 355). Sie beträgt nach F. KOHLRAUSCH (*Z. physik. Chem.* 64, (1908) 168, 151):

|                              |        |       |        |        |
|------------------------------|--------|-------|--------|--------|
| bei $t^\circ$                | 9.17   | 17.1  | 18     | 25.77  |
| mg/l                         | 13.4   | 17.8  |        | 23.0   |
| $10^6$ g-Aeq./ccm            | 0.0480 | 0.062 | 0.063, | 0.082, |
| nach $\alpha \times 10^{-6}$ | 3.58   | 5.67  | 5.96   | 9.14   |

Die Leitfähigkeit nimmt mit der Zeit ab. KOHLRAUSCH. Die Löslichkeit nimmt zu durch  $\text{KNO}_3$ , ab durch  $\text{KJO}_3$  und durch  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Sie wird durch 0.002 bis 0.200 Milliäq.  $\text{KNO}_3$  in 1 l die 1.039- bis 2.311fache, durch 0.000053 bis 0.00010 Milliäq.  $\text{KJO}_3$  die 0.65- bis 0.493fache, durch 0.0001 bis 0.500 Milliäq.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  die 0.790- bis 0.259fache. Steigt die Konz. des  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  viel über 0.05 n., so tritt eine anormale Erhöhung der Löslichkeit auf. W. D. HARKINS u. W. J. WINNINGHOFF (*J. Am. Chem. Soc.* 33, (1911) 1830). Bis zu 50 Milliäq./l  $\text{KNO}_3$  erhöhen die Löslichkeit bei  $25^\circ$  bis auf 0.2037 Milliäq./l; bis zu 100  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  erniedrigen sie bis auf 0.0160, bis zu 0.106  $\text{KJO}_3$  bis auf 0.0437. W. D. HARKINS u. W. T. PEARCE (*J. Am. Chem. Soc.* 38, (1916) 2705).  $\text{NaClO}_3$ -Lsg. nimmt bei  $100^\circ$  viel mehr  $\text{Pb}(\text{JO}_3)_2$  auf als W. Potential von Pb gegen n.  $\text{NaClO}_3$ -Lsg., die mit  $\text{Pb}(\text{JO}_3)_2$  gesättigt ist, bei  $15^\circ$   $0.588 \pm 0.003$  Volt, bei  $40^\circ$   $0.592 \pm 0.005$ ; gegen mit  $\text{Pb}(\text{JO}_3)_2$  gesättigte 0.1 n.  $\text{KJO}_3$ -Lsg.  $0.570 \pm 0.005$ , ebensolche  $\text{NaJO}_3$ -Lsg.  $0.572 \pm 0.003$  Volt. LEWIS. — Swl. in  $\text{HNO}_3$ , RAMMELSBURG, wenn es frisch gefällt ist, unl. nach dem Erhitzen auf  $100^\circ$ . Unl. in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . DITTE. Konz.  $\text{HCl}$  zers. in  $\text{Cl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , gel.  $\text{JCl}_3$  und krist.  $\text{PbCl}_2$ . FILHOL. Unl. in Essigsäure (bei Zusatz von  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  zur  $\text{HNO}_3$  enthaltenden Lsg. durch Verminderung der Konz. der freien  $\text{H}^+$ -Ionen). E. RUPP (*Arch. Pharm.* 241, (1903) 438). — Gef. 40.12%  $\text{PbO}$  (ber. 40.03), LEWIS; 40.27  $\text{PbO}$ , 59.84  $\text{J}_2\text{O}_5$ , Summe 100.11 (ber. 40.15, 59.85). DITTE.

C. *Bleiperjodate.* C<sup>1</sup>. *Basisch.* a)  $4\text{PbO} \cdot \text{J}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}_8$ . Bzw.  $\text{PbO} \cdot \text{Pb}(\text{OH})\text{JO}_4$ . Bzw.  $\text{Pb}_2\text{HJO}_6$ . — Aus c,  $\beta$ ) bei sorgfältigem Dekantieren und längerem Kochen mit W. — Graubraunes kristallinisches Pulver. Unl. in W. und in verd.  $\text{HNO}_3$ . W. verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zers. F. GIOLITTI (*Gazz. chim. ital.* 32, (1902) II, 346).

|    | Berechnet | GIOLITTI. |       |
|----|-----------|-----------|-------|
|    |           | Gefunden  |       |
| Pb | 64.89     | 64.76     | 64.54 |
| J  | 19.94     | 20.16     | 19.66 |

b)  $3\text{PbO}, \text{J}_2\text{O}_7$ .  $\alpha$ ) *Wasserfrei*. *Bzw.*  $2\text{PbO}, \text{Pb}(\text{JO}_4)_2$ . *Bzw.*  $\text{Pb}_3\text{J}_2\text{O}_{10}$ . — 1. Lösen von  $\gamma$ ) in  $\text{HNO}_3$  und Konz. C. W. KIMMINS (*J. Chem. Soc.* 55, (1889) 149). — 2. Aus  $\gamma$ ) durch 4stündiges Erhitzen auf  $275^\circ$ . KIMMINS. — 3. Kochen von frisch gebildetem  $c, \beta$ ) mit überschüssiger leicht mit Essigsäure angesäuerter  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. GIOLITTI (348). — 4. Man behandelt  $\text{NaJO}_4$  oder  $\text{KJO}_4$  mit  $\text{HNO}_3$  von verschiedenen Graden der Verd. und fügt dann  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  hinzu. KIMMINS. — 5. Fällt aus der schwach salpetersauren Lsg. von  $\text{Na}_2\text{H}_3\text{JO}_6$  durch  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . M. HOEHNEL (*Arch. Pharm.* 232, (1894) 222). — Nach (1) dunkelgelbes, KIMMINS, kräftig rotes, GIOLITTI, Pulver. Nimmt schnell Feuchtigkeit auf. KIMMINS. Unl. in W. und in  $\text{HNO}_3$ . Verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zers. GIOLITTI.

|    | Berechnet |      | KIMMINS.<br>Gefunden |       | Berechnet |  | GIOLITTI.<br>Gefunden |       |
|----|-----------|------|----------------------|-------|-----------|--|-----------------------|-------|
|    |           | nach | (1)                  |       |           |  | (3)                   |       |
| Pb | 59.89     |      | 59.85                | 59.99 | 60.01     |  | 59.75                 | 59.75 |
| J  | 24.61     |      | 23.1                 |       | 24.52     |  | 24.37                 | 24.20 |

$\beta$ ) *Mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . *Bzw.*  $\text{PbO}, \text{Pb}(\text{OH})_2, \text{Pb}(\text{JO}_4)_2$ . — Aus der sd. Lsg. von  $c, \beta$ ) in verd.  $\text{HNO}_3$  durch frisch gefälltes, gewaschenes und in W. aufgeschwemmtes  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ . — Weißes kristallinisches Pulver. Bei  $120^\circ$  bis  $130^\circ$  geht  $\text{H}_2\text{O}$  unter Rotfärbung fort. Unl. in W.; l. in verd.  $\text{HNO}_3$ . GIOLITTI (347).

|                      | Berechnet |       | GIOLITTI.<br>Gefunden |       |
|----------------------|-----------|-------|-----------------------|-------|
|                      | Pb        | 58.97 | 58.32                 | 58.44 |
| J                    | 24.10     | 23.91 | 23.98                 |       |
| $\text{H}_2\text{O}$ | 1.71      | 1.69  | 1.72                  |       |

$\gamma$ ) *Mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . *Bzw.*  $2\text{Pb}(\text{OH})_2, \text{Pb}(\text{JO}_4)_2$ . *Bzw.*  $\text{Pb}_3\text{H}_4(\text{JO}_6)_2$ . — Fällen von  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  durch  $\text{Na}_2\text{O}, 2\text{NaJO}_4, 3\text{H}_2\text{O}$ , KIMMINS, in der kleinsten Menge von w. verd.  $\text{HNO}_3$ , oder durch  $\text{NaJO}_4$ , BENCKISER (*Ann.* 17, (1836) 254), oder durch  $\text{K}_2\text{O}, 2\text{KJO}_4$ . KIMMINS. Aus mit Essigsäure angesäuerter  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. wurde mit wss.  $\text{Na}_2\text{O}, 2\text{NaJO}_4$  nur zweimal, unter nicht festzulegenden Bedingungen, diese Verb., meist  $c, \beta$ ) erhalten. GIOLITTI. — Weißer pulvriger Nd., BENCKISER; u. Mk. kristallinisch, LANGLOIS (*Ann. Chim. Phys.* [3] 34, 257; *C.-B.* 1852, 337); wird bald kristallinisch, und schon in der Kälte etwas gelblich. LAUTSCH (*J. prakt. Chem.* 100, 65; *C.-B.* 1867, 632). Hellgelb amorph. KIMMINS. — Erhitzen färbt sofort gelblich. BENCKISER. Das in der Leere getrocknete verliert bei  $120^\circ$  bis  $130^\circ$ , LANGLOIS, bei  $140^\circ$  nicht an Gew., wird dunkler und rötlich und ist dann schwieriger l. in  $\text{HNO}_3$ . LAUTSCH. Verliert bei  $110^\circ$  1.97%  $\text{H}_2\text{O}$ , bei  $210^\circ$  noch 1.77%, bei höherer Temp. nichts mehr; hinterläßt 73%  $\text{PbO} + \text{PbJ}_2$ . RAMMELSBERG (*Pogg.* 134, (1868) 523). Wasserfrei durch 4stündiges Erhitzen auf  $275^\circ$ . KIMMINS. Das  $\text{H}_2\text{O}$  entweicht erst bei der Zers. Erhitzen im Röhrchen liefert unter Verlust von  $\text{H}_2\text{O}$ , J und O 74.38%  $5\text{PbO}, \text{PbJ}_2$  (ber. 73.53). LANGLOIS. — Zieht keine Feuchtigkeit an. KIMMINS. Unl. in W. und wss.  $\text{HJO}_4$ ; ll. in verd.  $\text{HNO}_3$ . Verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zers. BENCKISER.  $\text{HJO}_4$  verändert die Zus. nicht; Verlust an  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $210^\circ$  bleibt 3.5%. RAMMELSBERG.

|                                                          | LANGLOIS. LAUTSCH. |        |       |       | RAMMELSBERG. | Berechnet |       | KIMMINS.<br>Gefunden |  |
|----------------------------------------------------------|--------------------|--------|-------|-------|--------------|-----------|-------|----------------------|--|
|                                                          |                    |        |       |       |              | Pb        | J     |                      |  |
| $3\text{PbO}$                                            | 669                | 62.47  | 61.83 | 62.23 | 60.61        | 57.86     | 57.86 | 57.51                |  |
| $\text{J}_2\text{O}_7$                                   | 366                | 34.17  | 33.54 |       | 32.87        | 23.78     | 24.01 |                      |  |
| $2\text{H}_2\text{O}$                                    | 36                 | 3.36   |       |       | 3.74         |           |       |                      |  |
| $3\text{PbO}, \text{J}_2\text{O}_7, 2\text{H}_2\text{O}$ | 1071               | 100.00 |       |       | 97.22        |           |       |                      |  |

c) 2PbO, J<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. α) *Wasserfrei.* Bzw. PbO, Pb(JO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Bzw. Pb<sub>2</sub>J<sub>2</sub>O<sub>9</sub>. — Aus β) bei 130° bis 140°. Gef. Verlust an H<sub>2</sub>O 2,22, 2,20% (ber. 2,18). — Rötliches Pulver. Unl. in W.; wl. in verd. HNO<sub>3</sub>. GIOLITTI (345).

β) *Mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O.* Bzw. Pb(OH)JO<sub>4</sub>. Bzw. PbHJO<sub>6</sub>. — Man fällt in der Kälte vollständig K<sub>2</sub>(OH)JO<sub>4</sub> mit schwach mit Essigsäure angesäuerter Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. — Weißer voluminöser kristallinischer Nd. Unl. in W.; l. in verd. HNO<sub>3</sub>. Verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zers. in der Wärme. GIOLITTI (344).

|    | GIOLITTI. |          |
|----|-----------|----------|
|    | Berechnet | Gefunden |
| Pb | 49.89     | 49.80    |
| J  | 30.58     | 30.95    |

γ) *Mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O.* Bzw. Pb(OH)JO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O. Bzw. PbHJO<sub>5</sub>.H<sub>2</sub>O. — Aus mit Essigsäure leicht angesäuerter Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. durch wss. HJO<sub>4</sub>. — Weißes amorphes Pulver. Bei 100° bis 110° geht 1 Mol. H<sub>2</sub>O unter Gelbfärbung fort. Unl. in W.; wl. in verd. HNO<sub>3</sub>. GIOLITTI.

|                  | GIOLITTI. |          |
|------------------|-----------|----------|
|                  | Berechnet | Gefunden |
| Pb               | 47.81     | 47.99    |
| J                | 29.31     | 29.40    |
| H <sub>2</sub> O | 4.16      | 4.10     |

C<sup>2</sup>. *Normal.* Pb(JO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[?]. — Wenn b, α) oder b, γ) einige Zeit mit konz. HNO<sub>3</sub> gekocht wird, erhält man eine kleine Menge eines amorphen roten Salzes, das von dem gelben nur schwer getrennt werden kann. — Die Analysen deuten klar auf die Zus. Pb(JO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. KIMMINS.

**III. Blei, Jod und Stickstoff.** A. Pb(NJ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(?). *Jodstickstoffblei.* — Die Zus. läßt sich wegen der leichten Zersetzlichkeit nicht feststellen. — 1. Aus HNJ<sub>2</sub> und alkal. Pb-Lsg. Die Rk. verläuft ziemlich langsam. Das überschüssige KOH zers. die Verb. — 2. Aus KNJ<sub>2</sub> und Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oder Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Der Nd. ist viel heller als PbJ<sub>2</sub>, wird beim Auswaschen blau, dann wieder immer heller und verwandelt sich schließlich in PbJ<sub>2</sub>. Dieses entsteht sofort beim Erwärmen unter J-Ausscheidung. J. SZUHAY (Ber. 26, (1893) 1944).

B. *Bleijodid-Ammoniak.* a) *Von unbekannter Zusammensetzung.* — PbJ<sub>2</sub> wird unter verd. NH<sub>3</sub> weißlich und verwandelt sich in einigen Tagen in einen weißen Brei, der an der Luft ohne Zers. getrocknet werden kann, aber beim Erhitzen in NH<sub>3</sub> und PbJ<sub>2</sub> zerfällt. LABOURÉ (J. Pharm. Chim. [3] 4, (1843) 328).

b) PbJ<sub>2</sub>.NH<sub>3</sub>. — Durch Abbau aus d) bis zur bleibenden Druckabnahme. Bei weiterem Absaugen entsteht wohl eine ununterbrochene Reihe fester Lsgg. von NH<sub>3</sub> oder von b) in PbJ<sub>2</sub>. — Hell zitronengelb, fast weiß. Dampfspannung 760 mm bei etwa 112°; Dissoziationswärme 13.81 WE. F. EPHRAIM (Z. physik. Chem. 83, (1913) 215, 204).

c) PbJ<sub>2</sub>.2NH<sub>3</sub>. — 1. 100 T. PbJ<sub>2</sub> verschlucken 7.19 T. NH<sub>3</sub> (ber. 7.37). RAMMELSBERG (Pogg. 48, (1839) 166). — 2. Durch Abbau aus d), bis zuerst eine niedrigere Dampfspannung bleibt. EPHRAIM. — Weiß, RAMMELSBERG; chamoisfarben. EPHRAIM. Verliert an der Luft das NH<sub>3</sub> vollständig. RAMMELSBERG. Dampfspannung 760 mm bei 85°; Dissoziationswärme 12.75 WE. EPHRAIM. Bleibt unter W. weiß, zers. sich aber in sich lösender NH<sub>4</sub>J und in mit wenig PbJ<sub>2</sub> vermengtes PbO. RAMMELSBERG.



d)  $\text{PbJ}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ . — Aus festem  $\text{PbJ}_2$  und  $\text{NH}_3$ -Gas bei Zimmertemp. 3.48 g  $\text{PbJ}_2$  nehmen 0.52 g  $\text{NH}_3$  auf (ber. 0.51). — Reinweiß. Dampfspannung 760 mm bei  $32^\circ$ , wenig geändert beim Absaugen von ziemlich viel  $\text{NH}_3$ . Dissoziationswärme 10.69 Kal. EPHRAIM.

C.  $\text{Pb}_2\text{NJ}_2 \cdot x\text{NH}_3$ . Ammonbasische Bleijodide. a) Mit 1 Mol.  $\text{NH}_3$ . Oder  $\text{NH}_2 \cdot \text{Pb} \cdot \text{NH} \cdot \text{Pb} \cdot \text{J}$ . — Aus b) durch Erhitzen in der Leere bei langsam bis  $200^\circ$  steigender Temp., bis weiter kein  $\text{NH}_3$  abgegeben wird.  $\text{NH}_3$ -Verlust gef. 3.4% (ber. 2.9). — Dunkelbraun. — Gef. 72.8% Pb, 4.9 N (ber. 72.4, 4.9). E. C. FRANKLIN (*Z. anorg. Chem.* 46, (1905) 29; *J. Am. Chem. Soc.* 27, (1905) 820).

b) Mit 2 Mol.  $\text{NH}_3$ . Oder  $\text{NH}_2 - \text{Pb} - \text{NH} - \text{Pb} - \text{J}$  oder  $\text{Pb} = \text{N} - \text{Pb} - \text{J} \cdot \text{NH}_3$  oder  $\text{PbNH}_2 \cdot \text{PbNH}_2 \cdot \text{J}$ . — Die weiße Additionsverb., die aus  $\text{PbJ}_2$  und  $\text{NH}_3$ -Gas unter erhöhtem Druck entsteht, löst sich in fl.  $\text{NH}_3$  leicht, mit wenig  $\text{NH}_4\text{J}$  vollkommen klar und farblos. Ohne  $\text{NH}_4\text{J}$  bleibt ein weißer oder schwach gelber Rückstand. — Gießt man auf  $\text{PbJ}_2$ -Lsg.  $\text{KNH}_2$ , so entsteht ein Nd., der oben orangerot [ $\text{PbNH}$ ], unten rein weiß ist. Der untere Teil fällt allmählich durch die  $\text{PbJ}_2$ -Lsg. auf den Boden des Rohrs, der obere löst sich in überschüssigem  $\text{KNH}_2$ . Man schüttelt, so lange  $\text{PbJ}_2$  im Ueberschuß ist, und wäscht durch Dekantieren (schwierig). — Weißer voluminöser Nd. Nicht explosiv. Hebt man den  $\text{NH}_3$ -Druck auf, so bleibt eine weiße M. zurück, die  $\text{NH}_3$  verliert und dabei die Farbe von gelb in dunkelbraun (siehe a) ändert, wenn die Temp. allmählich auf  $200^\circ$  gesteigert wird. Wird bei  $100^\circ$  in der Leere zitronengelb. L. in der Lsg. von  $(\text{NH}_4)$ -Salzen in fl.  $\text{NH}_3$ .  $\text{KNH}_2$  führt in  $\text{PbNH}$  über; weiterer Zusatz löst, wahrscheinlich zu  $\text{PbN}$  oder  $\text{KPbN}_2\text{H}_3$ . FRANKLIN (27, 29).

|    | Berechnet | FRANKLIN. |      |
|----|-----------|-----------|------|
|    |           | Gefunden  |      |
| Pb | 70.3      | 70.8      | 71.7 |
| N  | 7.1       | 5.9       |      |
| J  | 21.6      |           | 20.9 |

Die gef. Zahlen in der letzten senkrechten Reihe beziehen sich auf die durch Trocknen bei Zimmertemp. (wahrscheinlich durch Verlust von  $\text{NH}_3$  oder durch Beimischung von wenig  $\text{PbNH}$ ) gelblich gewordene Verb. FRANKLIN (30).

D. Ammoniumbleijodide. a) Allgemeines und von unbestimmter Zusammensetzung. — Es ließ sich nur b), H. L. WELLS u. W. R. JOHNSTON (*Z. anorg. Chem.* 4, (1893) 122; *Am. J. sci. (Sill.)* [3] 46, (1893) 25; *Sheffield Scient. Studies, Yale Univ.*, 1, 283), aus einem Bleihaloid und  $\text{NH}_4\text{J}$ -Lsg. immer nur c,  $\beta$ ) erhalten. H. FONZES-DIACON (*Bull. soc. chim.* [3] 17, (1897) 353). — Eingießen von  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. in [überschüssige] konz.  $\text{NH}_4\text{J}$ -Lsg. liefert einen weißen Nd., der durch größere Mengen W. zers. wird. P. BOULAY (*Ann. Chim. Phys.* 34, (1827) 366).

b)  $(\text{NH}_4)\text{PbJ}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . — 1. Man löst 100 g  $\text{NH}_4\text{J}$  und 10 g  $\text{PbJ}_2$  in h. W. zu 108 ccm und läßt erkalten. WELLS u. JOHNSTON. — 2. Aus etwas verdünnter Lsg. WELLS u. JOHNSTON. Verfährt man genau wie FIELD bei (1) unter c,  $\alpha$ ), so entsteht b). CH. H. HERTY (*Am. Chem. J.* 18, (1896) 293). — 3. Wenn sich  $\text{PbJ}_2$  aus mäßig konz. h.  $\text{NH}_4\text{J}$ -Lsg. abscheidet, so wird es beim Erkalten durch das Doppelsalz ersetzt. WELLS u. JOHNSTON. — 4. Aus der Mutterlauge von der Darst. des  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ,  $\text{PbJ}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$  [s. unter Pb, C und Halogene]. Beträchtliche Ausbeute. J. WHITE (*Am. Chem. J.* 31, (1904) 17). — Nach (1) und (2) blaßgelbe haarähnliche Kristalle; nach (3) kompakte seidenartige Kristallmasse. Oben in der Lsg.

bildet sich die andere Form. WELLS u. JOHNSTON. Nach (4) in der Mutterlauge rein weiße, lange, schlanke, haarähnliche Nadeln, die um einen Punkt zu Büscheln angeordnet sind; sofort nach dem Herausnehmen und Trocknen hell schwefelgelb. Zerstreutes Sonnenlicht färbt das Pulver über Gelb bräunlichrot, unmittelbares dieses graulichbraun unter Freimachen von Jod. WHITE.

|                                                       | nach   | (1)   |       | WELLS u. JOHNSTON.<br>(2) |       | (3)   | HERTY.<br>(2) | WHITE.<br>(4) |             |
|-------------------------------------------------------|--------|-------|-------|---------------------------|-------|-------|---------------|---------------|-------------|
| NH <sub>4</sub>                                       | 2.80   | 2.40  | 2.25  | 2.97                      | 2.97  |       | 2.68          | 2.67          |             |
| Pb                                                    | 32.24  | 31.68 | 31.46 | 31.36                     | 31.20 | 31.76 | 32.06         |               | 32.38 32.48 |
| J                                                     | 59.36  | 59.76 | 59.70 | 59.85                     | 59.75 | 62.45 | 59.52         |               | 58.27 58.04 |
| H <sub>2</sub> O                                      | 5.60   | 5.60  |       | 5.65                      |       |       | 5.76          |               |             |
| (NH <sub>4</sub> )PbJ <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O | 100.00 | 99.22 |       | 99.70                     |       |       | 100.02        |               |             |

c) (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>Pb<sub>3</sub>J<sub>10</sub>. α) Wasserfrei. — Durch Kochen von 30 g NH<sub>4</sub>J und 1 g — 1. PbJ<sub>2</sub>, — 2. PbCl<sub>2</sub> — mit 75 ccm W. wie die K-Verb. Trocknen bei 100°. Bei andern Verhältnissen entsteht PbClJ [S. 404]. E. FIELD (*J. Chem. Soc.* 63, (1893) 541; *Chem. N.* 67, (1893) 157). So entsteht (NH<sub>4</sub>)PbJ<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O. HERTY (293). — 3. Aus β) bei 105°. — Gelb. Feuchte Luft führt in mehreren Tagen in β) über. MOSNIER (II, 378). Bildungswärme 4(NH<sub>4</sub>)J, 3PbJ<sub>2</sub> = 3.75 WE. A. MOSNIER (*Compt. rend.* 120, (1895) 444; *Ann. Chim. Phys.* [7] 12, (1897) 378, 383 [II]). — Eigenschaften wie die des K-Salzes. FIELD.

|                                                                 |        | (1)   | FIELD.<br>(2) |       | Mittel |
|-----------------------------------------------------------------|--------|-------|---------------|-------|--------|
| NH <sub>4</sub>                                                 | 3.67   | 2.84  | 3.4           |       | 3.4    |
| Pb                                                              | 31.63  | 29.9  | 30.6          | 29.5  | 30.05  |
| J                                                               | 64.70  | 64.05 | 63.2          | 63.19 | 63.2   |
| (NH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> Pb <sub>3</sub> J <sub>10</sub> | 100.00 | 96.79 |               |       | 99.65  |

Ist in den Zahlen für (1) ein Druckfehler im Original? PETERS.

β) Mit 6 Mol. H<sub>2</sub>O. — Aus Bleihaloid und NH<sub>4</sub>J-Lsg. immer. FONZES-DIACON (353). [Siehe a.)] Aus mit krist. PbJ<sub>2</sub> gesättigter sd. konz. NH<sub>4</sub>J-Lsg. [Ueber die Bedingungen der B. s. a. unten die Löslichkeit in NH<sub>4</sub>J.] Bildungswärme (W. fl. oder fest) + 9.51 oder + 0.93 WE. MOSNIER (II, 377, 383). So entsteht eine Kristall-M., in der schon mit bloßem Auge (bestätigt u. Mk.) ziemlich viel freies NH<sub>4</sub>J zu sehen ist. HERTY (292). — Weißliche, kaum gelb getönte kleine, MOSNIER, gelbe lange monokline Nadeln, FONZES-DIACON, die sich in der Mutterlauge verfilzen; u. Mk. doppelbrechend, mit schrägen Endigungen, Streifen und einer Abplattung nach der Achsen-Ebene. Bei 105° wasserfrei. [Siehe α.)] Die B. von α) und Rückbildung von β) läßt sich besonders leicht im zugeschm. Rohr beobachten. MOSNIER (II, 378). Dissoziiert bis 18° schwach, dann folgendermaßen [die eingeklammerten Zahlen geben die beim Abkühlen gef. Dissoziationsdrucke an]:

|    |       |      |     |         |           |      |     |       |     |             |      |
|----|-------|------|-----|---------|-----------|------|-----|-------|-----|-------------|------|
| t° | 19    | 20   | 23  | 25      | 28.5      | 29.5 | 34  | 38    | 46  | 51          | 57   |
| mm | 8 (8) | 12   | 18  | 25 (26) | 33        | 35   | 57  | 70    | 98  | 110 (111)   | 140  |
| t° | 63.5  | 65.5 | 72  | 75.5    | 78        | 82   | 85  | 85.5  | 90  | 95          | 98.5 |
| mm | 175   | 185  | 230 | 250     | 272 (272) | 287  | 331 | (332) | 388 | 492 (492.5) | 501  |

— W. zers.; nicht mehr, wenn 1 l bei 10° 168 g NH<sub>4</sub>J, bei 15° 197, bei 16° 225, MOSNIER (II, 380), bei 18.4° 62.7 g NH<sub>4</sub>J in 1 l FL, FONZES-DIACON, enthält. — Ammoniumhalogenidlsgg. lösen in der Hitze unter Ersatz des NH<sub>4</sub>J; zers. (wie auch Alkalihalogenide) in der Kälte nicht. FONZES-DIACON. Die Löslichkeit in genügend konz. NH<sub>4</sub>J-Lsg. wächst mit deren Konz. und Temp. So sind in 1 l W. x g

|                                                                 |       |       |      |       |       |
|-----------------------------------------------------------------|-------|-------|------|-------|-------|
| bei t°                                                          | 10.5  | 15    | 16   | 28    | 38    |
| NH <sub>4</sub> J, gesamt                                       | 199   | 220   | 260  | 328   | 490   |
| PbJ <sub>2</sub>                                                | 2     | 6     | 9.5  | 26.2  | 48    |
| (NH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> Pb <sub>3</sub> J <sub>10</sub> | 2.8   | 8.4   | 13.5 | 36.6  | 67.2  |
| NH <sub>4</sub> J, frei                                         | 198.2 | 217.6 | 256  | 317.6 | 470.8 |

MOSNIER (II, 380). — Die Lsgg. O-haltiger Salze dissoziieren es in jeder Konz. FONZES-DIACON. — A. (gewöhnlicher und abs.) und Methylalkohol scheiden PbJ<sub>2</sub> ab nach demselben Gesetz wie das W. Es sind in 1000 g der Alkohole:

|                                                                 | abs. A. |      |       | abs. Methylalkohol |      |      |
|-----------------------------------------------------------------|---------|------|-------|--------------------|------|------|
| t°                                                              | 15      | 28   | 38    | 15                 | 28   | 38   |
| NH <sub>4</sub> J, gesamt                                       | 39      | 55.8 | 82.7  | 39.4               | 56.2 | 83.5 |
| PbJ <sub>2</sub>                                                | 0.5     | 0.9  | 1.4   | 0.6                | 1    | 1.5  |
| (NH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> Pb <sub>3</sub> J <sub>10</sub> | 0.70    | 1.26 | 1.96  | 0.84               | 1.4  | 2.10 |
| NH <sub>4</sub> J, frei                                         | 38.8    | 55.4 | 82.14 | 39.16              | 55.8 | 82.9 |

Ae. verändert nicht, wenn er rein und trocken ist; gewöhnlicher färbt durch Ausscheiden von PbJ<sub>2</sub>. (Geeignet zur Prüfung eines Ae. auf A. und W.) Ae., der an der Luft (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>O<sub>8</sub> und daraus durch W. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und A. gebildet hat, färbt sich rotgelb durch J, das unter B. von Bleioxyjodid frei wird. MOSNIER (II, 381).

| MOSNIER.                                                                           |      |      |       |
|------------------------------------------------------------------------------------|------|------|-------|
| NH <sub>4</sub>                                                                    | 3.4  | 3.6  | 3.5   |
| Pb                                                                                 | 30   | 30.1 | 30.3  |
| J                                                                                  | 61   | 60.5 | 61.2  |
| H <sub>2</sub> O                                                                   | 5.5  | 5.5  | 5.5   |
| (NH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> Pb <sub>3</sub> J <sub>10</sub> ·6H <sub>2</sub> O | 99.9 | 99.7 | 100.5 |

d) (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PbJ<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O[?]. — Darst. und Zers. durch W. wie bei K<sub>2</sub>PbJ<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O. A. DITTE (*Compt. rend.* 92, (1881) 134; *Ann. Chim. Phys.* [5] 24, (1881) 230).

**IV. Blei, Jod und Schwefel. A. Bleisulfidjodide.** — Man erhält [wohl aus K<sub>4</sub>PbJ<sub>6</sub> durch H<sub>2</sub>S-Gas] verschieden gefärbte Prodd. mit 50.84 bis 0% J, die aber außer a) unbeständig in der Zus. sind und mehr oder weniger schnell in PbS und PbJ<sub>2</sub> zers. werden. LENHER (I, 512). Bei allen Verff. der Darst. scheint a) zu entstehen. LENHER (II, 681).

a) Pb<sub>5</sub>SJ<sub>8</sub>. — 1. Aus der Lsg. von PJ<sub>2</sub> in starker HJ durch H<sub>2</sub>S-W. Zunächst fällt gelbes PbJ<sub>2</sub>. H<sub>2</sub>S-Gas scheidet weder Sulfidjodid noch PbS ab. V. LENHER (*J. Am. Chem. Soc.* 23, (1901) 681 [II]). — 2. Man fügt zu konz. Lsg. von PbJ<sub>2</sub> in konz. wss. KJ k. mit H<sub>2</sub>S gesättigtes W., saugt schnell ab, wäscht mit konz. KJ-Lsg. zur Entfernung von KPbJ<sub>3</sub>, mit k. W., bis die J-Rk. verschwindet, abs. A., CS<sub>2</sub>, abs. A. und trocknet durch Uebersaugen k. Luft. Auch H<sub>2</sub>S-Gas gibt in konz. K<sub>1</sub>PbJ<sub>6</sub>-Lsg. zunächst die Verb. (gef. 49.9% J), nur in kleinen Bruchteilen von 1%. Sie wird aber, auch bei Ueberschuß von PbJ<sub>2</sub>, schnell durch PbS geschwärzt. V. LENHER (*J. Am. Chem. Soc.* 17, (1895) 511 [I]). — 3. Aus der frischen Lsg. von PbS in starker HJ durch sofortiges Verd. mit viel W., wie Pb<sub>2</sub>SBr<sub>2</sub> [S. 378]. LENHER (II, 682). — Ziegelrot, LENHER (I): stärker gelb getönt als Pb<sub>2</sub>SCL<sub>2</sub> und Pb<sub>2</sub>SBr<sub>2</sub>; sonst mit denselben Eigenschaften; sehr unbeständig. LENHER (II, 680). Zers. durch Licht bei längerer Einw., schnell durch Hitze, Alkalien, Säuren. H<sub>2</sub>S-W. färbt dunkelrot bis braun, schließlich schwarz durch vollständige Umwandlung in PbS. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. zers. beim Erhitzen vollständig zu PbS, PbCO<sub>2</sub> und NaJ. LENHER (I).

|                                               | LENHER. |        |        |       |       |
|-----------------------------------------------|---------|--------|--------|-------|-------|
|                                               | Pb      | 49.70  | 49.06  | 50.16 |       |
| S                                             | 1.53    | 1.51   | 1.98   | 2.21  | 2.17  |
| J                                             | 48.77   | 49.97  | 49.81  | 50.24 | 50.33 |
| Pb <sub>3</sub> S <sub>4</sub> J <sub>2</sub> | 100.00  | 100.54 | 101.95 |       |       |

Die Analysen bei LENHER (I, 512).

b) Pb<sub>2</sub>SJ<sub>2</sub>[?]. — Einw. von H<sub>2</sub>S-Gas auf die Lsg. von PbJ<sub>2</sub> in HJ. [S. aber a.)] Wegen der geringen Löslichkeit des PbJ<sub>2</sub> in HJ und der Schwierigkeit, HJ völlig frei von J darzustellen, nicht rein zu erhalten. F. PARMENTIER (*Compt. rend.* 114, (1892) 300, 802).

c) Pb<sub>3</sub>S<sub>4</sub>J<sub>2</sub>. Oder 2PbS<sub>2</sub>,PbJ<sub>2</sub> = J.Pb.S<sub>2</sub>.Pb.S<sub>2</sub>.Pb.J. — Die kettenförmige Bindung folgt aus Darst. (2). — 1. Man sättigt 10 %ige Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lsg. mit KJ, setzt so lange Lsg. von J in KJ zu wie PbJ<sub>2</sub> sich beim Rühren noch löst, — oder man mischt 100 ccm k. gesättigte PbCl<sub>2</sub>-Lsg. (1:100) mit 400 ccm 4 %ig. Lsg. von Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,5H<sub>2</sub>O und der Lsg. von 2.376 g J in 3 g KJ, — bringt in den Zwischenraum zweier Bechergläser, deren inneres Eis enthält, setzt dem Sonnenlicht aus, wobei sehr bald eine scharlachrote Trübung eintritt, die sich nach wenigen Stunden als prächtig glänzender Beschlag oder als Pulver absetzt, filtriert im direkten Licht, wäscht mit eiskaltem W., abs. A. und Ae. und trocknet in der Leere über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Die Kühlung ist nicht während der ganzen Expositionszeit nötig. Besonders günstig wirkt Licht von kurzer Wellenlänge. Die Rk. wird durch einige mg KClO<sub>3</sub>, noch besser FeCl<sub>3</sub>, beschleunigt. — 2. Man tropft gelbe Ammoniumsulfidlg. (die durch Sättigen von 15 %ig. farbloser mit S, Verd. mit W. auf das zehnfache Vol. und einige Stunden langes Stehen an der Luft erhalten ist) zu einer bei 10° gesättigten PbJ<sub>2</sub>-Lsg. unter ständigem Rühren, bis rötliche Trübung eintritt, schüttelt noch einige Min. und verfährt mit den roten Flocken wie bei (1). — Mkr. kupferrot glänzende dendritisch vereinte Blättchen, die vielfache Aehnlichkeit mit fein kristallinisch abgeschiedenem Cu zeigen. Viel beständiger als Pb<sub>4</sub>S<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub> [s. 365]. Wird bei 100° ohne Gew.-Verlust zu einer schwarzen M., die u. Mk. schwarze glänzende rechteckig prismatische Kristalle zeigt. Stärkeres Erhitzen bewirkt Sublimieren von PbJ<sub>2</sub> mit etwas S und hinterläßt graphitartig glänzendes fein schuppiges PbS. K. A. HOFMANN u. V. WÖLFL (*Ber.* 37, (1904) 250).

|                                               | nach  | HOFMANN u. WÖLFL. |       |       |
|-----------------------------------------------|-------|-------------------|-------|-------|
|                                               |       | (1)               | (2)   | (2)   |
| Pb                                            | 61.91 | 61.54             | 61.80 | 61.44 |
| S                                             | 12.76 |                   | 13.00 | 13.17 |
| J                                             | 25.30 | 25.12             | 25.00 | 25.04 |
| Pb <sub>3</sub> S <sub>4</sub> J <sub>2</sub> | 99.97 | 99.73             |       | 99.65 |

B. Bleijodsulfat. PbSO<sub>4</sub>.J<sub>2</sub>[?]. — Die durch Einw. von viel J auf wss. SO<sub>2</sub> und Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> entstehenden Verb. (Jodschwefelsäure und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.J<sub>2</sub>) fallen Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> weiß. S. ZUNNO (*N. Repert.* 20, (1871) 449). Der weiße Nd. besteht aus PbSO<sub>4</sub> und bildet sich durch Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> + J nur bei wenig J. Bei mehr J fällt gelbes PbJ<sub>2</sub>. A. MICHAELIS u. G. KOETHE (*Ber.* 6, (1873) 999).

V. Blei, Jod und die übrigen Halogene. A. Blei, Jod und Fluor. — Das Erstarrungsdiagramm weist auf die Verb. PbFl<sub>2</sub>.PbJ<sub>2</sub> und 4PbFl<sub>2</sub>.PbJ<sub>2</sub> hin. Die Kurve der primären Kristallisation, die der für PbCl<sub>2</sub>-PbFl<sub>2</sub> und PbBr<sub>2</sub>-PbFl<sub>2</sub> [s. 366 u. 378] unähnlich ist, sinkt vom Schmp. des PbJ<sub>2</sub> (400°) durch Zusatz von PbFl<sub>2</sub> bis zum eutektischen Punkt bei 10 Mol.-% PbFl<sub>2</sub> und 333°, steigt bis zu einem schwachen Knick bei 20 Mol.-% PbFl<sub>2</sub> und 432°, dann weiter bis zu einem ausgesprochenen bei 76.5 Mol.-% PbFl<sub>2</sub>

und  $573^{\circ}$ , sowie schließlich steil bis zum Erstarrungspunkt des  $\text{PbFl}_2$  ( $824^{\circ}$ ). Der zweite Haltepunkt bei  $432^{\circ}$  und 50 Mol.-%  $\text{PbFl}_2$  kommt in Analogie mit den Systemen  $\text{PbCl}_2$ - $\text{PbFl}_2$  und  $\text{PbBr}_2$ - $\text{PbFl}_2$  der beim Schm. zersetzlichen Verb.  $\text{PbFIJ}$  zu. Die Haltedauer des 3. Punktes bei  $573^{\circ}$  und 77.5 bis 85 Mol.-%  $\text{PbFl}_2$  wird bei 80 Mol.-%  $\text{PbFl}_2$ , entsprechend der Verb.  $\text{Pb}_5\text{Fl}_8\text{J}_2$ , am größten. C. SANDONNINI (*Atti dei Linc.* [5] 20, (1911) I, 253; *Gazz. chim. ital.* 41, (1911) II, 152). — Lösen von  $\text{PbFl}_2$  in wss.  $\text{NH}_4\text{J}$  liefert keine Doppelverb. FONZES-DIACON (354). — Konnte wie  $\text{PbClJ}$ , aq. [S. 404] nicht erhalten werden. FIELD.

B. Blei, Jod und Chlor. B<sup>1</sup>. Allein. Normale Bleichloridjodide. a) Das System und Verschiedenes. —  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{PbJ}_2$  sind beim Schm. nur sehr begrenzt mischbar. Die gesättigten Mischkristalle liegen fast bei 0 und 100%  $\text{PbCl}_2$ . Der von 100%  $\text{PbCl}_2$  ausgehende Ast der Erstarrungskurve verläuft etwas gekrümmt steil nach dem eutektischen Punkt bei 77 Mol.-%  $\text{PbJ}_2$  und  $306^{\circ}$ . F. MATTHES (*N. Jahrb. Miner. Beil.* 31, (1911) 342; *Z. Kryst.* 54, (1915) 528). — Behandeln von  $\text{PbJ}_2$  mit sd.  $\text{HCl}$  liefert je nach der Dauer der Einw. und dem Verhältnis der Agentien  $\text{PbClJ}$  rein, mit etwas  $\text{PbJ}_2$  verunreinigt oder im Gemenge mit  $\text{PbCl}_2$ . V. THOMAS (*Compt. rend.* 126, (1898) 1350 [I]; *Bull. soc. chim.* [3] 19, (1898) 491 [II]). — Durch Einw. anderer Metallchloride auf  $\text{PbJ}_2$  [s. a. unter  $\text{PbJ}_2$ , s. 386] bilden sich Kristalle, die J und Cl in wechselnden Verhältnissen enthalten und 2 Reihen angehören, nämlich Körper mit: I. Zus. zwischen  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{PbClJ}$ , die beim Kochen von  $\text{PbCl}_2$  mit  $\text{PbJ}_2$ , auch von  $\text{AgCl}$  oder  $\text{FeCl}_3$  mit überschüssigem  $\text{PbJ}_2$  in schwefelgelben Nadeln entstehen mit höchstens 68.93 und mindestens 59.35% Pb; II. Zus. zwischen  $\text{PbJ}_2$  und  $\text{PbClJ}$ , die sich beim Kochen von  $\text{PbJ}_2$  mit konz. wss. Lsgg. von  $\text{NaCl}$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ , auch von  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$  oder  $\text{CrCl}_3$  als glänzende Nadeln bilden, die dunkler gelb als I. sind, sich am Licht unter Ausscheidung von J, um so leichter, je weniger Pb vorhanden ist, zers., mit W.  $\text{PbJ}_2$  abscheiden und höchstens 54.12, mindestens 50.8% Pb enthalten. ENGELHARDT (*Bull. Acad. Pétersb.* 14, (1856) 145; *J. prakt. Chem.* 67, (1856) 293). — Nach dem Kochen wechselnder Mengen  $\text{PbJ}_2$  mit einem großen Ueberschuß gesättigter  $\text{PbCl}_2$ -Lsg. setzen sich, je nach der Menge des  $\text{PbJ}_2$  und der Dauer des Kochens, gelbe prismatische Nadeln von  $\text{PbClJ}$  in wechselnden Mengen zu einer bestimmten Zeit der Kristallisation allein, nach oder vor  $\text{PbJ}_2$  oder  $\text{PbCl}_2$ , oder im Gemenge mit  $\text{PbCl}_2$  oder  $\text{PbJ}_2$  oder beiden ab. V. THOMAS (*Compt. rend.* 128, (1899) 1329 [III]). Aus h. Lsgg. krist. Mischkristalle mit überwiegendem  $\text{PbCl}_2$ . Die Lsg. von 3.5 g  $\text{PbCl}_2$  und 2.4869 g  $\text{PbJ}_2$  in 350 ccm h. W. scheidet beim Abkühlen große Mengen  $\text{PbJ}_2$  aus. Ueber Nacht zerfallen die hellgelben hexagonalen Platten in Berührung mit der Mutterlauge in gelblichgrüne Prismen. CH. H. HERTY u. T. R. BOGGS (*J. Am. Chem. Soc.* 19, (1897) 822). — Beim Kochen mit W. entsteht aus  $\text{PbJ}_2$  und überwiegendem  $(\text{NH}_4)\text{Cl}$  oder  $\text{KCl}$  die Verb.  $\text{PbClJ}$ , aus überwiegendem  $\text{PbCl}_2$  und  $(\text{NH}_4)\text{J}$  oder  $\text{KJ}$  die Verb. [?]  $\text{Pb}_2\text{Cl}_3\text{J}$  oder  $\text{Pb}_3\text{Cl}_5\text{J}$  und vielleicht noch eine andere. E. FIELD (*Chem. N.* 67, (1893) 157; *J. Chem. Soc.* 63, (1893) 545). So entstehen nicht die Verbb.  $\text{PbClJ}$  und  $\text{Pb}_2\text{Cl}_3\text{J}$ , sondern die mit der Field'schen genau übereinstimmenden Kristalle sind nach den Ergebnissen der Analysen [die nicht angeführt werden] isomorphe Mischungen von  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{PbJ}_2$ . CH. H. HERTY (*Am. Chem. J.* 18, (1896) 293). —  $\text{PbClJ}$  [s. a. dieses] ist als Verb. anzusehen. THOMAS (II, 599). — Wechselnde Mengen  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{KJ}$  liefern Kristalle, deren Zus. zwischen  $\text{PbClJ}$  und  $\text{PbCl}_2$  schwankt. THOMAS (III, 1331). Außer den Eigenschaften widerspricht die Tatsache, daß  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{PbJ}_2$  in verschiedenen Systemen krist. der Annahme, daß  $\text{PbClJ}$  eine isomorphe

Mischung sei. Ob es eine solche mit  $\text{PbCl}_2$  oder mit  $\text{PbJ}_2$  bilden kann, bleibt unentschieden. THOMAS (II, 600, 601). — Die Chloridjodide dissoziieren beim Erhitzen in der Mutterlauge. THOMAS (III, 1330).

b)  $\text{PbClJ}$ .  $\alpha$ ) *Wasserfrei*. — 1. Man löst  $\text{PbJ}_2$  in sd.  $\text{HCl}$  [in einem großen Ueberschuß und kocht lange, weil sich sonst beim Erkalten zunächst  $\text{PbJ}_2$  ausscheidet und dieses sich auch dem  $\text{PbClJ}$  beimengt. THOMAS (II, 492)], läßt die blaß rotgelbe Lsg. erkalten. LABOURÉ (*J. Pharm. Chim.* [3] 4, (1843) 328), und trocknet auf Ziegelsteinen, dann neben  $\text{KOH}$ . DIETZELL (*Dingl.* 190, (1868) 42). Große Kristalle können etwas  $\text{PbCl}_2$  (das den  $\text{Cl}$ -Gehalt um 0.5% erhöht) einschließen. Man pulvert deshalb und trocknet von neuem auf poröser Platte. THOMAS (II, 491). Aus  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{HJ}$  nicht zu erhalten. THOMAS (II, 492). — 2. Aus der sd. Lsg. von 1 g  $\text{PbJ}_2$  und 6 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in 50 ccm W. [wie FIELD unter  $\delta$ ]]. Trocknen bei gewöhnlicher Temp. auf porösem Thon. THOMAS (I, 1351; II, 492). — 3. Man setzt 10 ccm 10%ige  $\text{KJ}$ -Lsg. zu der von 5 g  $\text{PbCl}_2$  in 240 ccm h. W. [wie FIELD unter  $\delta$ ]] (wobei zunächst ein gelber Nd. fällt, der sich aber sofort wieder löst) und läßt bis  $40^\circ$  abkühlen. Bei  $30^\circ$  und darunter scheidet sich ein Gemenge mit  $\text{PbCl}_2$ , bei  $10^\circ$  dieses allein ab. THOMAS (I, 1351; II, 493). — 4. Erhitzen von  $\beta$ ). FONZES-DIACON (394). — Schwefelgelbe Prismen. ENGELHARDT; THOMAS (II, 598). Goldgelb. FONZES-DIACON. — Sehr lichtempfindlich, wird grünlich. (Gegensatz zu trockenem  $\text{PbJ}_2$ .) THOMAS (II, 600). W. zers. ENGELHARDT.  $\text{NO}_2$  greift äußerst leicht an, V. THOMAS (*Bull. soc. chim.* [3] 21, (1899) 532); oxydiert zu  $\text{Pb}_2\text{OCl}_2$  und J schon in der Kälte, vollständig bei der Sublimationstemp. des J. Läge statt der Verb. ein Gemenge vor, so würde nur  $\text{PbO}$  aus  $\text{PbJ}_2$  entstehen. THOMAS (I, 1352). Sd.  $\text{HCl}$  greift nicht an. THOMAS (II, 492). Br führt in  $\text{PbClBr}$  über. THOMAS (III, 1235).

|                | Ber. von<br>THOMAS. | DIETZELL.<br>nach (1) | THOMAS.<br>(1) | THOMAS.<br>(2) |
|----------------|---------------------|-----------------------|----------------|----------------|
| Pb             | 55.90               | 52.23                 | 56.01          | 56.05          |
| Cl             | 9.63                |                       | 9.59           | 9.22           |
| J              | 34.47               |                       | 34.42          | 34.42          |
| $\text{PbClJ}$ | 100.00              |                       | 100.02         | 99.69          |

Gef. 54.07%  $\text{PbJ}_2$ , also mehr als 1 Mol. auf 1 Mol.  $\text{PbCl}_2$ . ENGELHARDT. — FIELD ist geneigt, auch  $\gamma$ ) als wasserfrei zu betrachten.

$\beta$ ) Mit  $\frac{1}{3}$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  [?]. — [S. THOMAS unter  $\delta$ ].] — Bei sehr langsamen Erkalten der Lsg. von  $\text{PbJ}_2$  in  $\text{NH}_4\text{Cl}$  vor  $(\text{NH}_4)\text{PbClJ}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Durch mehrfaches teilweises Wiederlösen zu reinigen. — Schwefelgelbe lange monokline Nadeln. Verliert beim Erhitzen unter Umwandlung der Farbe in Goldgelb sein  $\text{H}_2\text{O}$ , das in feuchter Luft wieder aufgenommen wird. [Keine Analyse.] FONZES-DIACON (349).

$\gamma$ ) Mit  $\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  [?]. — Aus  $\delta$ ) bei  $100^\circ$ . FIELD (II, 544). [Näheres siehe bei  $\delta$ ].]

|    | Berechnet | nach       | FIELD.<br>Gefunden |
|----|-----------|------------|--------------------|
|    |           | (1)        | (2)                |
| Pb | 54.7      | 54.8       | 54.09              |
| Cl | 9.4       | 9.8        | 9.3 10.09          |
| J  | 33.6      | 33.7 33.76 | 33.1               |

Für  $\alpha$ ) ber. 56.0% Pb, 9.6 Cl, 34.4 Jod. FIELD. — (1) und (2) bezeichnen die Darst. unter  $\delta$ ).

$\delta$ ) Mit ungewissem Wassergehalt [?]. — Durch Trocknen bei gewöhnlicher Temp. auf Thon stets wasserfrei. THOMAS (I, 1351; II, 492). — Man kocht die Lsgg. von 1 g  $\text{PbJ}_2$  und — 1.6 g  $\text{KCl}$ , oder — 2.6 g  $(\text{NH}_4)\text{Cl}$  — in 50 ccm W., filtriert

von einem gelblichweißen Pulver ( $\text{PbCl}_2$  und Oxychlorid mit einer Spur J) ab und läßt die klare Lsg. erkalten. Ausbeute weniger als 2 bis 2,5 g. Bei 30 g Alkalichlorid (nnd 75 ccm W.) entsteht  $\text{K}_2\text{Pb}_3\text{J}_{10}$  oder  $(\text{NH}_4)_4\text{Pb}_3\text{J}_{10}$ , bei 5 g Chlorid und 40 g W. die Verb. in noch kleinerer Ausbeute, bei 70 g W. allmählich ans zunächst abgesetztem  $\text{PbJ}_2$ , bei 30 g W. die Verb. im Gemenge mit  $\text{PbJ}_2$ , bei 14 g W.  $\text{PbCl}_2$ . FIELD (II, 543). Nach (1) entstehen isomorphe Gemische mit [wasserfrei] 55,69% Pb, 9,61 Cl, 34,24 J. HERTY (293). — Grüne kleine Kristalle. Trocknen auf poröser Platte und bei 100° färbt tief braun. Diese wasserfreie Verb. [vielmehr  $\gamma$ ] nimmt an der Luft das Kristall- $\text{H}_2\text{O}$  wieder auf und wird wieder grün. — W. zers. sofort. FIELD (II, 543).

c)  $2\text{PbCl}_2, \text{PbJ}_2$ . *Bzw.*  $\text{Pb}_3\text{Cl}_4\text{J}_2$ . — 1. Aus der Lsg. von  $\text{PbJ}_2$  in h.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. beim Erkalten. Ans der Mutterlauge beim Eindampfen  $(\text{NH}_4)_4\text{PbCl}_4\text{J}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ . — 2. Aus  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{NaJ}$ -Lsg. — Gelbliche Nadeln. POGGIALE (*Compt. rend.* 20, (1845) 1184; *J. prakt. Chem.* 35, (1845) 329; *Ann.* 56, (1845) 244).

d)  $3\text{PbCl}_2, \text{PbJ}_2$  [?] und  $5\text{PbCl}_2, \text{PbJ}_2$  [?]. *Bzw.*  $\text{Pb}_2\text{Cl}_3\text{J}$  [?] und  $\text{Pb}_3\text{Cl}_5\text{J}$  [?]. — Vgl. THOMAS, 5, auf S. 386. — Man kocht die Lsg. von je 1 g — 1.  $\text{NH}_4\text{J}$ , — 2.  $\text{KJ}$  — und 5 g  $\text{PbCl}_2$  in 250 ccm W., filtriert und läßt erkalten. Beimischung von Spuren  $\text{PbCl}_2$  oder  $\text{PbJ}_2$  kaum zu vermeiden. Schnell ziemlich große Ausbeute. Bei 30 g Alkalijodid, 1 g  $\text{PbCl}_2$  nnd 75 ccm W. entsteht  $(\text{NH}_4)_4\text{Pb}_3\text{J}_{10}$  oder  $\text{K}_4\text{Pb}_3\text{J}_{10}$ . FIELD. Nach (2) isomorphe Gemische von  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{PbJ}_2$  mit 70,18% Pb, 21,65 Cl, 8,10 J. HERTY. — Blaßgrüne kleine Kristalle. Viel beständiger als b) und  $(\text{NH}_4)_4\text{Pb}_3\text{J}_{10}$  oder  $\text{K}_4\text{Pb}_3\text{J}_{10}$ . Bei 100° ändert sich die Farbe nicht. L. in W. ohne Zers. FIELD.

|    | $\text{Pb}_2\text{Cl}_3\text{J}$ | $\text{Pb}_3\text{Cl}_5\text{J}$ | nach (1) | FIELD. |      | (2)   |       |
|----|----------------------------------|----------------------------------|----------|--------|------|-------|-------|
| Pb | 63.95                            | 67.1                             | 64.01    | 64.04  |      | 66.2  |       |
| Cl | 16.43                            | 19.17                            | 16.6     | 16.0   | 15.3 | 19.45 | 19.4  |
| J  | 19.62                            | 13.73                            | 19.0     | 18.16  |      | 12.8  | 12.75 |
|    | 100.00                           | 100.00                           | 99.76    | 97.85  |      | 98.40 |       |

B<sup>2</sup>. *Mit Sauerstoff.* a) *Bleioxychloridjodide.* *Gemenge*(?). — Fällt man Cl-haltiges KJ in konz. Lsg. mit schwach überschüssigem Bleizucker, verteilt den Nd. in viel w. W. und löst in möglichst wenig Essigsäure, so entstehen beim Abdampfen vor dem  $\text{PbJ}_2$  grünlichgelbe Prismen einer basischen Verb. von wechselnder Zus., bei stärkerem Cl-Gehalt von lichterer Farbe. DIETZELL.

b) *Bleioxychloridjodat.*  $3\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2, \text{Pb}(\text{JO}_3)_2$ . — Früher als Oxychloridjodid  $\text{Pb}_3\text{O}_2(\text{Cl}, \text{J})_2$  betrachtet. — Natürlich als *Schwartzembergite* oder *Jodblei*. — Auf Bleiglanz stroh- bis honiggelbe dichte oder erdige Krusten, in Hohlräumen rhomboedrische Kriställchen. D. 6.2 bis 6.3; Härte 2.5. LIEBE (*N. Jahrb. Miner.* 1867, 159). Pseudotetragonale dünne Kristalle,  $a:c=1:0.43$ ; deutlich spaltbar nach der Basis. D. 7.39. Rötlichbrann, in sehr kleinen Stücken honiggelb, Strich strohgelb; mittleres Lichtbrechungsvermögen 2.35. Säuren entwickeln lebhaft Chlor. G. F. H. SMITH u. G. T. PRIOR (*Miner. Mag.* 16, (1913, 77; *Z. Kryst.* 53, (1913) 584). — Gef. in dem von Atacama 53.2%  $\text{PbO}$ , 25.7  $\text{PbCl}_2$ , 21.1  $\text{PbJ}_2$ , DOMEYKO (*Ann. Min.* [6] 5, (1864) 453); in dem ans der San Rafael-Grube Sierra Gorda, Caracoles, Chile, 75.07 Pb, 7.96 Cl, 8.64 J; neben 0.67 CaO, Spur Cu, 0.47  $\text{SO}_3$  (Differenz 7.19). SMITH u. PRIOR.

B<sup>3</sup>. *Mit Stickstoff.* *Ammoniumchlorid-Bleijodide.* a) *Allgemeines.* — Aus wss.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{PbJ}_2$  entsteht außer  $3\text{PbClJ}, \text{H}_2\text{O}$  nur  $\text{NH}_4\text{Cl}, \text{PbJ}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ . H. FONZES-DIACON (*Bull. soc. chim.* [3] 17, (1897) 349).

b)  $\text{NH}_4\text{Cl}, \text{PbJ}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ . — Vielleicht besser  $(\text{NH}_4)\text{Pb}(\text{Cl}, \text{J})_2, 2\text{H}_2\text{O}$ . WELLS u. JOHNSTON (II, 127). — 1. Aus der Mutterlauge von  $3\text{PbClJ}, \text{H}_2\text{O}$ . Reinigen. FONZES-DIACON (350). — 2. Aus der h. Lsg. von  $\text{PbJ}_2$  in  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. Pressen zwischen Papier. WELLS u. JOHNSTON (II, 126). — 3. Aus der Lsg. von  $(\text{NH}_4)_4\text{Pb}_3\text{J}_{10}, 6\text{H}_2\text{O}$  in h. wss.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  beim Abkühlen. FONZES-

DIACON (354). — Blaßgelbe monokline Nadeln. FONZES-DIACON. Seidenartige Kristalle; wie  $(\text{NH}_4)\text{PbJ}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [s. 399], nur beträchtlich blasser. Verliert 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  in 2 oder 3 Tagen an der Luft, wobei es weit dunkler wird, das zweite Mol. bei  $100^\circ$ . WELLS u. JOHNSTON. Das bei  $100^\circ$  entwässerte und viel dunkler gewordene nimmt das  $\text{H}_2\text{O}$  an feuchter Luft wieder auf. FONZES-DIACON.

|                                                         | WELLS u. JOHNSTON. |             |
|---------------------------------------------------------|--------------------|-------------|
| $\text{NH}_4$                                           | 3.27               | 3.33        |
| Pb                                                      | 37.60              | 34.83 34.68 |
| Cl                                                      | 6.45               | 5.11 5.10   |
| J                                                       | 46.14              | 51.08 50.94 |
| $\text{H}_2\text{O}$                                    | 6.54               | 5.35        |
| $(\text{NH}_4)\text{PbClJ}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 100.00             | 99.55       |

Bei FONZES-DIACON keine Analyse.

c)  $3\text{NH}_4\text{Cl}, \text{PbJ}_2$  (?). — Ist wohl mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  verunreinigtes b). WELLS u. JOHNSTON. — 1. Man versetzt eine sd. konz. Lsg. von KJ und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  mit nicht überschüssigem  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  und läßt erkalten. — 2. Aus der vollständigen Lsg. von  $\text{PbJ}_2$  in sd. konz.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. — Nach (1) gelbliche prächtig seidenglänzende kleine Nadeln, nach (2) kleiner und weniger schön. VÖLCKEL (*Pogg.* 62, (1844) 252). — W. zers. BEHRENS bei VÖLCKEL.

|                                       | VÖLCKEL. |        |
|---------------------------------------|----------|--------|
| $3\text{NH}_4\text{Cl}$               | 160.5    | 25.86  |
| $\text{PbJ}_2$                        | 461      | 74.14  |
| $3\text{NH}_4\text{Cl}, \text{PbJ}_2$ | 621.5    | 100.00 |
|                                       |          | 26.23  |
|                                       |          | 73.77  |
|                                       |          | 100.00 |

d)  $4\text{NH}_4\text{Cl}, \text{PbJ}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (?). — Ist wohl mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  verunreinigtes b). WELLS u. JOHNSTON. — Aus der Mutterlauge von  $\text{Pb}_3\text{Cl}_4\text{J}_2$  [s. 405] beim Abdampfen. — Außerordentlich feine verästelte Nadeln, die um einen Mittelpunkt zu seidenglänzenden Büscheln angeordnet sind. An der Luft und durch W. gelb. [Keine Analyse.] POGGIALE (*Compt. rend.* 20, (1845) 1184).

C. Blei, Jod und Brom.  $\text{C}^1$ . Bleibromidjodide. — S. a. unter  $\text{PbJ}_2$  [S. 386] — a) Das System und Allgemeines. —  $\text{PbBr}_2$  und  $\text{PbJ}_2$  sind nur sehr begrenzt mischbar; die gesättigten Mischkristalle liegen in der Nähe von 0 und 100%  $\text{PbBr}_2$ . Die Erstarrungspunktkurve hat 2 Aeste, die fast geradlinig von den Schmp. von  $\text{PbBr}_2$  und  $\text{PbJ}_2$  zum eutektischen Punkt bei 49 Mol.-%  $\text{PbJ}_2$  und  $256^\circ$  verlaufen. F. MATTHES (*N. Jahrb. Miner. Beil.* 31, 342; *Z. Kryst.* 54, (1915) 528). — Die Bromidjodide entstehen wie die Chloridbromide [s. 379] und teilen die Eigenschaften der Chloridjodide [s. 403]. THOMAS (III, 1235, 1331). Aus h. Lsgg. mit centimol. Verhältnis der Bestandteile und mit größerm Gehalt an  $\text{PbBr}_2$  (bis 3.5 g auf 0.2 g  $\text{PbJ}_2$ ) schießt nur  $\text{PbJ}_2$  an. Die auf  $\frac{2}{3}$  eingedampfte Mutterlauge gibt grünlichgelbe bis hell schwefelgelbe prismatische Mischkristalle mit stark überschüssigem  $\text{PbBr}_2$ , die am Lichte dunkel werden. Ein in k. gesättigte  $\text{PbBr}_2$ -Lsg. gebrachter Kristall von  $\text{PbJ}_2$  ändert sich sehr allmählich in dem Maße, wie die Lsg. freiwillig verdunstet, und verschwindet endlich. Trocken besteht die M. aus hellgelben Prismen. CH. H. HERTY u. T. R. BOGGS (*J. Am. Chem. Soc.* 19, (1897) 821). — S. a. MOSNIER [S. 386].

b)  $\text{PbBrJ}$ . — Krist. zuerst aus der Lsg. von  $\text{PbJ}_2$  in  $\text{HBr}$ . — Tief gelbe, fast orangefarbene Kristalle von ähnlicher Form (wie auch d) und e) wie  $\text{PbBr}_2$ . — Gef. 49.75% Pb (ber. 49.93). B. THORP (*Am. Chem. J.* 10, (1888) 232).

c)  $\text{Pb}_3\text{Br}_4\text{J}_2$ . — Aus der sd. Lsg. von 1 T.  $\text{PbJ}_2$  und 6 T.  $\text{NH}_4\text{Br}$  in 50 T. W. — Grünliche Nadeln. FIELD.



d)  $Pb_2Br_3J$ . — 1. Zweiter Anschuß aus der Lsg. von  $PbJ_2$  in  $HBr$ . THORP. Aus der sd. Lsg. von  $PbJ_2$  in  $HBr$  scheiden sich beim Abkühlen zunächst jodreiche kristallinische Krusten, dann mehr oder weniger dunkle grünlichgelbe Nadeln aus, deren Zus. zwischen  $PbBrJ$  und  $PbBr_2$  schwankt. THOMAS (III, 1236). — 2. Aus einer mit  $PbJ_2$  gesättigten h.  $PbBr_2$ -Lsg. beim Erkalten. Man kann das zunächst ausgeschiedene  $PbJ_2$  abfiltrieren oder die Fl. mit ihm erkalten lassen, wobei es sich in die Verb. umwandelt. Filtriert man, so entstehen vor vollständigem Erkalten immer jodärmere Körper, zuletzt reines  $PbBr_2$ . THOMAS (III, 1236, 1329). — 3. Aus den h. Lsgg. von 5 g  $PbBr_2$  und 1 g  $KJ$  in 250 ccm  $W$ . zwischen  $65^\circ$  und  $50^\circ$ . Bei höherer Temp. scheiden sich Gemenge von d) mit  $PbJ_2$ , bei niedrigerer Kristalle mit bis 0 abnehmenden  $J$ -Gehalt aus. THOMAS (III, 1236). — Strohgelbe Kristalle. THORP. — [Keine Analyse bei THOMAS.]

|             |        | THORP. |       |
|-------------|--------|--------|-------|
| Pb          | 52.94  | 52.99  | 52.57 |
| Br          | 30.77  | 30.61  |       |
| J           | 16.32  | 16.20  |       |
| $Pb_2Br_3J$ | 100.03 | 99.59  |       |

e)  $Pb_7Br_{12}J_2$ . — Dritter Anschuß aus der Lsg. von  $PbJ_2$  in  $HBr$ . Der vierte Anschuß ist fast reines  $PbBr_2$ . — Weiße Kristalle. — Gef. 54.19 u. 54.34%  $Pb$  (ber. 54.34). THORP.

C<sup>2</sup>. *Blei, Jod, Brom und Sauerstoff*. — Verss., in der Verb.  $Pb_2(OH)_2J_6$  [S. 394] einen Teil des  $J$  durch  $Br$  zu ersetzen, mißlingen. WELLS (311).

C<sup>3</sup>. *Ammoniumbromid-Bleijodide*. a)  $NH_4Br, 2PbJ_2$ . — Aus der h. Lsg. von  $PbJ_2$  in 100%ig.  $NH_4Br$ -Lsg. beim Erkalten. — Gelbe perlmutterglänzende Blättchen des tetragonalen Systems. Das Licht zers. etwas.  $W$ . dissoziiert.  $KOH$  und starke Säuren lösen. [Keine Analyse.] FONZES-DIACON (353).

b)  $NH_4Br, PbJ_2, 2H_2O$ . — 1. Aus der Lsg. von  $PbJ_2$  in 30%ig. h.  $NH_4Br$ -Lsg. beim Erkalten. Reinigen. FONZES-DIACON (352). — 2. Abkühlen der Lsg. von  $(NH_4)_3Pb_3J_{10}, 6H_2O$  in h. wss.  $NH_4Br$ . FONZES-DIACON (354). — Kaum gelb gefärbte lange verfilzte Nadeln. Wird leicht wasserfrei und goldgelb; nimmt das  $H_2O$  sehr leicht wieder auf.  $W$ . dissoziiert in hexagonale Blättchen von  $PbJ_2$ .  $L$ . in  $KOH$  und in starken Säuren. [Keine Analyse.] FONZES-DIACON (352).

C<sup>4</sup>. *Bleichloridbromidjodid*. — Im System  $PbCl_2$ - $PbBr_2$ - $PbJ_2$  steigt die Erstarrungspunktkurve von dem Eutektikum bei  $306^\circ$  steil bis zu  $325^\circ$  und sinkt dann nach dem andern Eutektikum bei  $256^\circ$ . Das von der  $PbCl_2$ - $PbBr_2$ -Seite ausgehende Flächenstück verläuft ziemlich gleichmäßig nach der ternären Erstarrungskurve hin; das andere ist stark gewölbt. Ternäre Mischkristalle treten nicht auf. Ueber  $495^\circ$  (Schmp. des  $PbCl_2$ ) sind alle Mischungen fl. Bei  $495^\circ$  bis  $256^\circ$  sind ternäre Schmelzen einerseits mit binären Mischkristallen ( $PbCl_2, PbBr_2$ ), andererseits mit festem  $PbJ_2$  und schließlich mit diesen beiden festen Phasen im Gleichgewicht. Unter  $296^\circ$  erstarrt jede Schmelze zu einem Aggregat von binären Mischkristallen und  $PbJ_2$ . MATTHES. — Aus einer h. Lsg. von  $PbCl_2$ ,  $PbBr_2$  (überschüssig) und  $PbJ_2$  in h.  $W$ . krist. zunächst reichlich  $PbJ_2$ , dann bei verschiedenen Fraktionen anscheinend nur eine Verb. in gelblichweißen seidigen zusammengeläuft Nadeln. — Gef. in 4 Fraktionen 60.34 (wohl falsch), 61.48, 61.32, 61.57%  $Pb$ . B. THORP (*Am. Chem. J.* 10, (1888) 232).

## Blei und Phosphor.

**I. Bleiphosphide.** A. *Von verschiedener Zusammensetzung.* — a) *Auf trockenem Wege.* — 1. Aufwerfen von P auf geschm. Pb. Bei der Darst. von rotem krist. P aus dem Bleibade erhält man im günstigsten Falle einen P mit 1.5% Blei. A. STOCK u. FR. GOMOLKA (*Ber.* 42, (1809) 4510). Es lassen sich schwarze metallglänzende meist nadelförmige kleine Kristalle mit 62% Pb und 23 P gewinnen, die monoklin sind und  $a:b:c = 1.651:1:1.46$ ,  $\beta = 72^\circ 40'$  haben. D. größer als 3.2. Vollkommen l. in verd.  $\text{HNO}_3$ , wenn auch etwas schwieriger als Blei. G. LINCK u. P. MÖLLER (*Ber.* 41, (1908) 1404). Wohl, entsprechend  $\text{PbNa}_2$ , darstellbar durch Zuführen von Pb zu P, der unter Paraffin geschm. ist. A. C. VOURNASOS (*Ber.* 44, (1911) 3269). — 2. Man glüht Bleifeile mit der gleichen Menge Phosphorglas oder  $\text{PbCl}_2$  mit P. — Nach (1) und (2) bleifarben, mit höchstens 15% P. Mit dem Messer schneidbar, zerfällt beim Hämmern in Blättchen. Läuft an der Luft bald an. Gibt vor dem Lötrohr eine P-Flamme und läßt ein Pb-Korn zurück. PELLETIER (*Ann. Chim.* 13, (1792) 114).

b) *Auf nassem Wege.* — Einleiten von  $\text{PH}_3$  in  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. Man erhält in 2 Stdn. einen braunen Nd., der vor dem Lötrohr mit P-Flamme zu schön krist. Bleiphosphat verbrennt. H. ROSE (*Pogg.* 24, (1832) 326). [S. a.  $\text{PbHPO}_3$ .]

B.  $\text{PbP}_5$ . — Man fällt in Lsgg. in fl.  $\text{NH}_3$  Bleinitrat durch  $\text{Rb}_2\text{P}_5$ , wäscht mit fl.  $\text{NH}_3$  im geschlossenen Gefäß bei niedriger Temp. und trocknet in CO. — Schwarz, amorph. An der Luft selbstentzündlich. Gibt in der Leere ohne zu schm. bei  $400^\circ$ , im H-Strom viel früher P ab, sämtlichen in beiden Fällen erst bei  $500^\circ$ . W. greift sehr langsam an.  $\text{HNO}_3$  liefert  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ; verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und HCl geben festen  $\text{P}_5\text{H}_2$  und  $\text{PbSO}_4$  bzw.  $\text{PbCl}_2$ . R. BOSSUET u. É. HACKSPILL (*Compt. rend.* 157, (1913) 721).

|                | BOSSUET u. HACKSPILL. |       |       |
|----------------|-----------------------|-------|-------|
| Pb             | 57.19                 | 57.91 | 57.57 |
| P              | 42.81                 | 41.27 | 41.31 |
| $\text{PbP}_5$ | 100.00                | 99.18 | 98.88 |

Eine Weichmetalllegierung enthält 89% Pb und 0.25 Phosphor. P. S. BRAUCHER (*Am. P.* 1304849, 4. 2. 1919). [Ein anderer Bestandteil ist *J. Soc. Chem. Ind.* 39, (1919) A. 586 nicht angeben.]

**II. Blei, Phosphor und Sauerstoff.** A. *Bleihypophosphite.* a) *Verschiedenes.* — Bewahrt man die durch Sättigung der wss.  $\text{H}_3\text{PO}_2$  mit PbO erhaltene alkal. Fl. [vgl. unter b)] in verschlossener Flasche längere Zeit kalt auf, so setzt sie ein sandartiges Pulver [Bleiphosphit] ab und wird sauer. H. ROSE. — Ueber ein basisches Bleihypophosphit in Lsg. s. H. ROSE (*ds. Handb.* I, 3, 104). — WURTZ vermochte kein basisches Salz darzustellen. Alkalihypophosphit fällt Bleiessig nicht. Das Gemisch trübt sich schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen, unter Entw. von reuem H und Fällung von Bleiphosphit. — Ueber eine eigentümliche Verb. s. VON GROTHUSS (*Physisch-chem. Forsch., Nürnberg.* 1820, I, 100).

b) *Normal.*  $\text{Pb}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ . — 1. Man behandelt überschüssiges PbO mit h. wss.  $\text{H}_3\text{PO}_2$  und neutralisiert die alkal. reagierende Lsg. mit  $\text{H}_3\text{PO}_2$ . Beim Erhitzen wird PbO unter B. von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  zu Pb reduziert. H. ROSE (*Pogg.* 12, (1828) 288). — 2. Digerieren von verd. wss.  $\text{H}_3\text{PO}_2$  mit frisch gefälltem  $\text{PbCO}_3$ , Filtrieren und Abdampfen. WURTZ (*Ann.* 43, (1848) 327). — 3. Man versetzt sd. gesättigte Lsg. von 170 g  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  mit h. gesättigter Lsg. von 331 g krist.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , rührt lebhaft um und kühlt schnell ab. E. v. HERZ (*Z. ges. Schieß.* 11, (1916) 365; *C.-B.* 1919, I, 271). — Weiße Kristallblätter von schwach saurer Rk. H. ROSE. Kleine schwach rhombische Säulen, mit zwei Flächen zugeschärft. Rötet Lackmus. Verliert bei  $100^\circ$  kein W. WURTZ.

Kristallinischer fettglänzender Nd. VON HERZ. Beim Glühen in der Retorte entwickelt sich leicht entzündlicher  $\text{PH}_3$ , und es bleibt Bleiphosphat zurück, dem sehr wenig  $\text{P}_2\text{O}_5$  beigemischt ist. Swl. in k. W., leichter l. in h. Unl. in A., der es aus der wss. Lsg. in perlglänzenden Schuppen fällt. Die wss. Lsg. zers. sich nicht beim Kochen.  $\text{NH}_3$  im Ueberschuß fällt daraus ein Pulver mit 91.29% PbO, 1.57  $\text{P}_2\text{O}$  und 7.14  $\text{H}_2\text{O}$ . Die davon abfiltrierte Fl. setzt beim Kochen Flocken ab, die nach dem Trocknen 86.63% PbO, 4.58  $\text{P}_2\text{O}$  und 8.79  $\text{H}_2\text{O}$  enthalten. In der Fl. bleibt noch PbO gel. H. ROSE.

|                                      |     | WURTZ. |        |
|--------------------------------------|-----|--------|--------|
| PbO                                  | 223 | 66.17  | 66.05  |
| $\text{P}_2\text{O}$                 | 78  | 23.15  | 23.15  |
| $2\text{H}_2\text{O}$                | 36  | 10.78  | 10.80  |
| $\text{Pb}(\text{H}_2\text{PO}_3)_2$ | 337 | 100.00 | 100.00 |

B. *Bleiphosphite*. a) *Basisch*.  $\alpha$ )  $4\text{PbO}, \text{P}_2\text{O}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ . — Man digeriert einige Wochen das frisch gefällte Salz b) mit wss.  $\text{NH}_3$  und wäscht mit A. — Glühen in der Retorte schwärzt unter Entw. von H, der frei von P ist, und Hinterlassung eines Rückstandes, der 87.03% PbO und 12.97  $\text{P}_2\text{O}_5$  enthält. Beim Abdampfen mit  $\text{HNO}_3$  und Glühen werden 99.92% des Salzes in Bleiphosphat übergeführt, das 85.80 T. PbO enthält. H. ROSE (*Pogg.* 9, (1837) 222).

|                                                          | H. ROSE. |        |       |
|----------------------------------------------------------|----------|--------|-------|
| $4\text{PbO}$                                            | 892      | 85.93  | 85.81 |
| $\text{P}_2\text{O}_3$                                   | 110      | 10.59  | 10.05 |
| $2\text{H}_2\text{O}$                                    | 36       | 3.48   |       |
| $4\text{PbO}, \text{P}_2\text{O}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ | 1038     | 100.00 |       |

$\beta$ )  $3\text{PbO}, \text{P}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$  [?]. — Von nicht völlig unveränderlicher Zus. — Aus basischem Bleiacetat und Ammoniumphosphit. — Gef. 82% PbO, 2.7 bis 3.0  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 83.94, 2.39). WURTZ (*Ann. Chim. Phys.* [3] 16, (1846) 214).

b) *Normal*.  $\text{PbHPO}_3$ . — 1. Man fällt  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  mit  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3$ , H. ROSE (*Pogg.* 9, (1837) 240);  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  mit  $\text{Na}_2\text{HPO}_3$  (+ 0.65 Cal.),  $\text{NaH}_2\text{PO}_3$  oder  $\text{H}_3\text{PO}_3$ . Durch  $\text{NaH}_2\text{PO}_3$  wird Pb unvollständig gefällt und entsteht bei überschüssigem  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  in der Kälte  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2, \text{PbHPO}_3$ . L. AMAT (*Compt. rend.* 110, (1890) 901 [I]; *Ann. Chim. Phys.* [6] 24, (1891) 315 [II]). — 2. Man fällt mit  $\text{NH}_3$  unvollständig neutralisierte  $\text{PbCl}_2$ -Lsg. mit h.  $\text{PbCl}_2$ -Lsg. BERZELIUS. Das  $\text{PbCl}_2$  läßt sich nicht entfernen. ROSE. — 3.  $\text{PbO} + \text{H}_3\text{PO}_3$  (beide fest) = + 18.4 Cal. AMAT (II, 316). — 4. Unvollständiges Neutralisieren von  $\text{H}_3\text{PO}_3$  mit  $\text{PbCO}_3$ . RAMMELBERG (*Pogg.* 132, (1867) 489). — 5. Zers. von  $\text{Pb}(\text{H}_2\text{PO}_3)_2, \text{PbH}_2\text{P}_2\text{O}_5$  oder  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2, \text{PbHPO}_3$  [s. 419] durch Wasser. AMAT. — 6. Aus  $\text{PbO}_2$  und  $\text{H}_3\text{PO}_3$ . WURTZ. — Weißes lockeres Pulver, das nach dem Trocknen neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  noch 2.7%  $\text{H}_2\text{O}$  in der Wärme verliert. Erhitzen entwickelt H [nach H. ROSE (221) mit viel schwer entzündlichem  $\text{PH}_3$ ], liefert ein Sublimat von P (durch Einw. von H auf  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) und hinterläßt ein graues geschm. Gemenge von  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$  und Bleiphosphid. RAMMELBERG. L. in k.  $\text{HNO}_3$  ohne Zers.; Abdampfen und Erhitzen liefert 102.2% (ber. 102.44)  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . BERZELIUS. W.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entwickelt  $\text{SO}_2$ . WURTZ. Swl. in wss.  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , H. ROSE; aus der Lsg. fällt  $\text{NH}_3$  weiße Flocken. WURTZ. — Gef. 72.17% Pb, BERZELIUS, 72.14, RAMMELBERG (ber. 72.12).

c) *Sauer*.  $\text{Pb}(\text{H}_2\text{PO}_3)_2$ . — Lösen von b) in w. sehr konz.  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , Trocknen auf Thon, Waschen mit abs. Ae., Trocknen in der Leere, besser bei 100°. — Farblose durchscheinende Kristalle. Von 100° ab entsteht  $\text{PbH}_2\text{P}_2\text{O}_5$ . W. macht sofort undurchsichtig durch Zers. in b) und  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , die einen Teil des Pb in Lsg. hält. Gegen 15° zers. eine mehr als 33%ige  $\text{H}_3\text{PO}_3$  (bei höherer Temp. stärkere) nicht; eine schwächere zers. umso

schneller, je verdünnter die Lsg. ist. Ein Teil des Pb bleibt in Lsg. In 10 ccm Lsg. mit 3 g H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> sind 0.103 g b), d. h. eine etwa dem Gehalt an H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> proportionale Menge. AMAT (I, 903; II, 314, 354).

|                                                        |     |        |       | AMAT. |
|--------------------------------------------------------|-----|--------|-------|-------|
| PbO                                                    | 223 | 60.43  | 60.50 |       |
| 2P                                                     | 62  | 16.80  | 16.83 |       |
| 30                                                     | 48  | 13.01  |       |       |
| 2H <sub>2</sub> O                                      | 36  | 9.76   | 10.04 | 10.88 |
| PbO, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 2H <sub>2</sub> O | 369 | 100.00 |       |       |

C. *Bleipyrophosphit*. PbH<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. — Aus Pb(H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bei 140° in trockner Leere oder im gewöhnlichen Trockenschrank bei 150° unter Pulvern und nochmaligen Trocknen. Gef. Gew.-Verlust 5.66, zu hoch (ber. 4.88) weil Pb(H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> nicht trocken war. Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> liefert mit Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in der Kälte Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, PbHPO<sub>3</sub>, weil es durch das Lösungswasser in NaH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub> übergeht. — Weiß. Bei weiterem Erhitzen schwarz. W. zers. in PbHPO<sub>3</sub> und H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>. — Gef. 5.16% H<sub>2</sub>O (ber. 5.13). AMAT (I, 903; II, 354).

D. *Bleisubphosphat*. Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. — Aus Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>6</sub> und normalem oder basischem Bleiacetat; auch durch einen großen Ueberschuß von Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Trocknen an der Luft. TH. SALZER (*Ann.* 187, (1877) 338). Man versetzt eine Lsg. von Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.6H<sub>2</sub>O mit mäßig konz. Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lsg., bis eben kein weiterer Nd. mehr entsteht, filtriert und wäscht mit h. W., H. SCHUB (*Beiträge z. Kenntn. der Unterphosphors.*, *Dissert.*, München [Techn. Hochsch.] (Cassel) 1911, 49), versetzt in der Wärme mit der ber. Menge Bleiacetat-Lsg., läßt den voluminösen weißen Nd. sich absetzen, filtriert und wäscht aus. F. TAUCHERT (*Unterss. über Unterphosphors.*, *Dissert.*, München [Techn. Hochsch.] 1913, 26). — Weißer pulvriger Nd. Bis 120° unverändert; verglimmt in dünner Schicht (ohne daß H<sub>2</sub>O entweicht) bei etwas höherer Temp. zu einem schwarzen Pulver. Dabei macht sich ein schwacher P-Geruch bemerkbar. Deshalb stimmt auch die Gew.-Zunahme nicht mit der Rechnung genau überein. Sie beträgt für 1.705 g der Verb. 0.035 g, während Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>6</sub> + O = Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 0.047 g verlangen würde. — Unl. in W., verd. Essigsäure und H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>6</sub>; l. in verd. HNO<sub>3</sub>. Trotzdem kann [PO<sub>2</sub>]“ durch Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> aus Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>6</sub> gefällt werden. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zers. leicht. SALZER.

|                   |     |        | SALZER. |
|-------------------|-----|--------|---------|
| PbO               | 223 | 77.97  | 77.14   |
| PO <sub>2</sub>   | 63  | 22.03  | 21.49   |
| PbPO <sub>2</sub> | 286 | 100.00 | 98.63   |

E. *Bleiphosphate*. E<sup>1</sup>. *Das System PbO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*. — Die Schmelzen von PbO mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> weisen mit Sicherheit Salze von vier neuen Phosphorsäuren und die hochbasische Verb. 8PbO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> auf. V. A. KROLL (*Z. anorg. Chem.* 78, (1912) 114 [III]). Chemische Verb. sind in der Nähe sehr starker Unterkühlungen vorhanden. Die eutektische Kristallisation zeigt sich deutlicher als durch thermische Haltepunkte durch ein Erglühen, das mit der Tiefe der Unterkühlung lebhafter wird. Schmelzen nahe 4PbO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> erfahren nach völligem Erkalten eine von sehr erheblicher Zunahme des Vol. begleitete innere Umwandlung in allotrope Verb., wodurch die harte M. mürbe wird (zerrieselt) und der Schmp. sich ändert. Letzteres findet auch bei langsamem Abkühlen statt. Die inneren Veränderungen lassen sich erst durch sehr starkes Ueberhitzen der Schmelze beseitigen, bei dem viel PbO entweicht. Im P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-reichen Abschnitt bricht die Erweichungskurve für die glasig erstarrenden Phosphate („Glaskurve“) nach oben ab in einem ausgeprägten Winkel, den 5PbO, 3P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> verursacht. Die ersten Spuren dieser Verb., die hinter der glasigen 4PbO, 3P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> auftritt, beginnen die „Entglasungskurve“, die bis zum Pyrophosphat 2PbO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> reicht, bei dem die Schmelzen annähernd glasfrei zu erhalten sind, und die einem wirklichen Gleichgewicht zwischen fl., glasiger und kristallinischer M. zu entsprechen scheint. Dann folgen die rein kristallinisch erstarrenden Schmelzen mit

gut ausgeprägten Höchstpunkten der Erstarrung für die einzelnen Verb. und dazwischen liegenden eutektischen Tiefpunkten; auf  $2\text{PbO}, \text{P}_2\text{O}_5$  zunächst  $5\text{PbO}, 2\text{P}_2\text{O}_5$  (*Anorthophosphat*), später das normale Orthophosphat  $3\text{PbO}, \text{P}_2\text{O}_5$  mit besonders starkem Höchstpunkt. Hierauf geht die Schmp.-Kurve in das Gebiet der basischen Salze über. Einem Maximum, das weniger ausgeprägt als für  $3\text{PbO}, \text{P}_2\text{O}_5$  ist, entspricht etwa die Verb.  $4\text{PbO}, \text{P}_2\text{O}_5$ , einem andern, gut ausgeprägten  $8\text{PbO}, \text{P}_2\text{O}_5$ . Zwischen der ersten und der zweiten Verb. liegt ein weit angedehntes Eutektikum; jenseits der zweiten beginnt ein neues. Die zweite eutektische Linie hat sichere Pnkte. Außerdem spricht die erhebliche Unterkühlung bei der Primärausscheidung in der Nähe von  $8\text{PbO}, \text{P}_2\text{O}_5$  für das Vorhandensein der Verb. KROLL (III, 100).

*E<sup>2</sup>. Blei(2)-orthophosphate, Plumboorthophosphate.* 1. *Basisch.* a) *Von unbestimmter Zusammensetzung.* — Aus bas. Bleisulfat [s. 291] oder Bleioxychlorid durch Phosphatls. F. M. LYTE (*Engl. P.* 2920, 27. 2. 1888); W. E. B. BLENKINSOP u. F. M. LYTE (*Engl. P.* 11926, 17. 8. 1888).

b)  $8\text{PbO}, \text{P}_2\text{O}_5$ . — S. unter *E<sup>1</sup>*.

c)  $6\text{PbO}, \text{P}_2\text{O}_5$  (?). — Entsteht wahrscheinlich (wenn keine komplexe Verb. sich bildet) beim Versetzen von frisch gefälltem Bleihydroxyd mit 0.05 n.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , bis die Lsg. eben bleifrei wird und die Hälfte der möglichen Alkalität erreicht hat. [Vgl.  $6\text{PbO}, \text{N}_2\text{O}_6, \text{H}_2\text{O}$ , S. 269.] D. STRÖMHOLM (*Z. anorg. Chem.* 38, (1904) 445).

d)  $5\text{PbO}, \text{P}_2\text{O}_5$  (?). — Scheint in Schmelzen durch Aufnahme von PbO aus der „zerrieselten“ Verb. e) [vgl. unter *E<sup>1</sup>*] zu entstehen. KROLL (III, 112, 125).

e)  $4\text{PbO}, \text{P}_2\text{O}_5$ . — S. a. unter *E<sup>1</sup>*. — Ist [in Schmelzen] unbeständiger als b). KROLL (III, 110). — Glühen von  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2, \text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ . — In der Hitze blaßgelb, beim Erkalten vollkommen weiß. — Gef. 79.8% Pb, 6.4 P (ber. 80.08, 6.00). GERHARDT (*Compt. chim.* 1849, 234; *Ann.* 72, (1849) 85).

2. *Normal.* — Vgl. S. 147, 164, 168.

a) *Tertiär. Gesättigt.*  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ .  $\alpha$  *Wasserfrei.* — 1. Man digeriert b) mit  $\text{NH}_3$ . BERZELIUS (*Ann. Chim. Phys.* 2, (1816) 161). — 2. Aus k. gefälltem b) (1.15 g) durch 5- bis 6-stündiges Kochen mit viel W. (250 ccm) am Rückflußkühler. Waschen durch Dekantieren mit k. W., Abschleudern unter wiederholtem Waschen, Trocknen in der Leere. H. ALDERS u. A. STÄHLER (*Ber.* 42, (1909) 2263). — 3. Langes Schm. von  $\text{PbCl}_2, 3\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$  (Pyromorphit). K. HAUSHOFER (*Z. Kryst.* 7, (1883) 264). — 4. Man fällt  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  durch  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , wobei Essigsäure frei wird, BERZELIUS; überschüssiges  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ , HEINTZ (*Pogg.* 73, 119; *J. B.* 1847/48, 343), in der Siedhitze. Sonst entsteht überwiegend b). MITSCHERLICH (*Ann. Chim. Phys.* 19, (1821) 359). [Vgl. a. STÄHLER u. W. SCHARFENBERG (*Ber.* 38, (1905) 3869).] Man glüht, wobei der bei  $130^\circ$  getrocknete Nd. noch etwas an Gewicht verliert. HEINTZ. Man trägt die sd. Lsg. von 6 g  $\text{NO}_2\text{HPO}_4$  in 300 ccm W. in sd. Lsg. von 15 g  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  in 500 ccm W., die zur Klärung mit 2 bis 3 Tropfen Essigsäure versetzt ist, langsam ein, wäscht den sich schnell absetzenden Nd. mit h. W. durch Dekantieren, saugt und trocknet über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in der Leere. Der Nd., nicht der durch überschüssiges  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  ans  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , ist alkalifrei. ALDERS u. STÄHLER. — 5. Ans  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  bei Ueberschuß des letztern. GERHARDT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 22, (1848) 505; *J. B.* 1847/48, 345). Wechselnde Mengen von  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2, \text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$  sind durch sd. W. zu entfernen. Bei Ueberschuß an  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  entsteht  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2, \text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$  [S. 419]. GERHARDT (*Compt. chim.* 1849, 234). In verd. Lsg., die keine konz.  $\text{HNO}_3$  enthalten, entsteht ein von  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  freier Nd., der ein

Gemenge von a) mit b) ist und umso mehr a) enthält, je größer der Ueberschuß an  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  ist. HEINTZ. — 6. Bleihydroxyd wird allmählich unter Schütteln mit überschüssigem 0.05 n.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  versetzt. [Vgl. 1, c.) STRÖMHOLM (445).

Weißer pulvrig-amorpher Nd. U. Mkr. nicht kristallinisch. ALDERS u. STÄHLER. Die Schmelze liefert zwei Modifikationen ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) mit einem Umwandlungspunkt bei  $782^\circ$ . M. AMADORI (*Atti dei Linc.* [5] 21, (1912) II, 768). Weniger leicht schmelzbar als das geglühte Salz b). Wird auf Kohle vor dem Lötrohr in dieses umgewandelt, während das dritte Mol.  $\text{PbO}$  reduziert wird. BERZELIUS; MITSCHERLICH. Tropfengew. des geschm. beim Schmp.  $275^\circ$  (W. von  $0^\circ = 100$ ). MOTYLEWSKY (*Z. anorg. Chem.* 38, (1904) 410). — L. bei  $19.95^\circ$  in W.  $1.35 \times 10^{-4}$  g/l oder  $1.0 \times 10^{-6}$  Aeq. l oder 1 g Salz in 7400 l gesättigter Lsg. Diese hat den Dissoziationsgrad 98% und das Leitvermögen  $0.14 \times 10^{-6}$ . W. BÖTTGER (*Z. physik. Chem.* 46, 521; *Habilitationsschr.*, Leipz. 1903; *Jahrb. Elektrochem.* 10, (1903) 245). H. W. hydrolysiert sehr langsam, k. nicht. L. in  $\text{NH}_3$ , noch leichter in KOH. R. M. CAVEN u. A. HILL (*J. Soc. Chem. Ind.* 16, (1877) 29). Aus  $\text{HNO}_3$ -Lsg. durch  $\text{NH}_3$  unverändert fällbar. ALDERS u. STÄHLER. Unl. in  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. CAVEN u. HILL. Ueberschüssiges KJ führt leicht in  $\text{PbJ}_2$  oder  $\text{K}_2\text{PbJ}_4$  über. G. CAMPANI (*Gazz. chim. ital.* 6, 461; *J. B.* 1876, 257). — Ist nur bei sehr geringer  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Konz. beständig. Schon bei einem Gehalt der Lsg. von 0.0469%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (= 0.0340%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) beginnt sich b) zu bilden. [Gleichgewichtskurve im Original.] ALDERS u. STÄHLER (2267, 2269). — L. in  $782.9^\circ$  T. Essigsäure (38.94% Monohydrat). A. BERTRAND (*Monit. scient.* [3] 10, 477; *J. B.* 1880, 329). Wl. in Anilin. HJ. MANDAL (*Ber.* 54, (1921) 704).

|                                     |     | BERZELIUS. | HEINTZ. |        | ALDERS u.<br>STÄHLER | HEINTZ. | ALDERS u.<br>STÄHLER. |
|-------------------------------------|-----|------------|---------|--------|----------------------|---------|-----------------------|
|                                     |     | nach       | (1)     | (2)    | (4)                  | (4)     |                       |
| $3\text{PbO}$                       | 669 | 82.49      | 82.52   | 82.82  | 82.99                | 82.41   |                       |
| $\text{P}_2\text{O}_5$              | 142 | 17.51      | 17.48   | 17.18  | 17.01                | 17.49*) |                       |
| $3\text{PbO}, \text{P}_2\text{O}_5$ | 811 | 100.00     | 100.00  | 100.00 | 99.72                | 100.00  | 99.99                 |

\*) Außerdem 0.09%  $\text{H}_2\text{O}$ . — Gef. nach (2) bei einer andern Darst. 80.55%  $\text{PbO}$ . 18.38  $\text{P}_2\text{O}_5$ , ALDERS u. STÄHLER (2266); nach (3) aus Pyromorphit von Ems 81.8 und 82.0  $\text{Pb}[\text{PbO}]$  (ber. 82.4). HAUSHOFER.

$\beta$ ) Mit 3 bis 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — Diese Zus. haben die lufttrocknen Ndd., die durch fraktionierte Fällung einer viel Essigsäure enthaltenden  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ -Lsg. durch überschüssiges  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  entstehen. J. H. FISCHER (*Pharm. Viertelj.* 15, 179; *J. B.* 1866, 238).

b) Sekundär.  $\frac{2}{3}$ -gesättigt.  $\text{PbHPO}_4$ . Bleimonohydrophosphat. Bleimonetit. — Wasserfrei nach dem Glühen, sonst mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — 1. Man fällt sd.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. durch wss.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , HEINTZ; setzt zur sd. etwas verd.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. h. etwa 25% ig.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in geringem Ueberschuß. ALDERS u. STÄHLER (2264). Man tropft zu der auf dem Wasserbad erwärmten Lsg. von 15 g  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  und 10 ccm  $\text{HNO}_3$ , D. 1.2, in 1.5 l W. eine Lsg. von 16 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  in 2 l W. und läßt 7 Tage stehen. A. DE SCHULTEN (*Bull. soc. franç. minér.* 27, (1904) 111). — 2. Bildet sich überwiegend (neben sehr wenig a) bei Zimmertemp. aus überschüssigem schwach essigsauren  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . ALDERS u. STÄHLER (2263). Der durch Zutropfen von ungenügendem  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  zu h. wss.  $\text{PbCl}_2$ , BERZELIUS, MITSCHERLICH, entstehende Nd. ist eine Verb. von a) mit  $\text{PbCl}_2$ , ebenso der durch überschüssiges  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  gebildete, in dem BERZELIUS nach dem Glühen 4 Mol.  $\text{PbO}$  auf 3 Mol.  $\text{P}_2\text{O}_5$  fand. Auch der aus h.  $\text{PbCl}_2$ -Lsg. durch  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  fallende Nd. enthält Cl und ist ein Gemenge von b) und der Verb. von a) mit  $\text{PbCl}_2$ . HEINTZ. Ebenso fand GERHARDT Cl in der nach dem Verf. von BERZELIUS und MITSCHERLICH erhaltenen Verb. — 3. Erhitzen von  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$  mit W. auf  $250^\circ$ . DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 61, (1861) 444).

Nach (1) glänzend weißer kristallinischer Nd. aus mkr. dünnen Blättchen, HEINTZ; feine Kristalle, u. Mkr. rhombische Blättchen und Prismen.

ALDERS u. STÄHLER. Durchsichtige und glänzende monokline, nach der a-Achse gestreckte Kristalle, bis 15 mm lang und 4 mm dick; mit {010}, {110}, {011}, {111}, {122}, {403}; a:b:c = 0.7096:1:0.8715;  $\beta = 97^\circ 40'$ .  $D^{16}$ . 5.661. Ebene der optischen Achsen parallel (010); eine Auslöschungsrichtung auf (010) bildet im stumpfen Achsenwinkel (c:a) einen Winkel von  $37^\circ$  mit der c-Achse. DE SCHULTEN. Nach (3) Nadeln. DEBRAY. — Bleibt beim Glühen vollkommen weiß, gibt  $H_2O$  ab, und verwandelt sich in  $Pb_2P_2O_7$  [S. 415]. Schm. vor dem Lötrohr, HEINTZ, auf Kohle ohne Reduktion zu Metall. H. ROSE. Beim Erkalten nimmt, FUCHS (*Schw.* 18, (1816) 292), die Perle kristallinisch-eckige Gestalt an, doch nicht so vollkommen wie bei den Verbb. von a) mit  $PbCl_2$ . Auch zeigt sich keine Feuererscheinung. HEINTZ. Starkes Glühen mit c liefert Pb und sich verflüchtigenden P. — Unl. in W. und in Essigsäure [auch P. BAYRAC (*J. Pharm. Chim.* [5] 28, (1893) 500)]; l. in  $HNO_3$  sowie in wss. KOH und NaOH, nach BRETT in k.  $NH_4Cl$ -Lsg. Wird aus der Lsg. durch einen großen Ueberschuß von  $NH_3$  vollständig gefällt. HEINTZ. — Aus verd.  $H_3PO_4$  (bis 15 %ig.) leicht umzukristallisieren. Löslichkeit:

|             |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| % $H_3PO_4$ | 1     | 5     | 10    | 20    | 50    | 65    | 70    | 75    | 85    | 90    |
| D.          | 1.005 | 1.029 | 1.055 | 1.125 | 1.342 | 1.480 | 1.535 | 1.589 | 1.709 | 1.758 |
| % PbO       | 73.19 | 73.49 | 73.14 | 73.23 | 72.18 | 72.16 | 58.51 | 55.71 | 55.87 | 55.97 |

Erreicht die Konz. der  $H_3PO_4$  70 %, so fängt die B. von c) an. Aus  $HNO_3$ -Lsg. fällt  $NH_3$  Salz a). ALDERS u. STÄHLER (2267, 2268).  $H_2SO_4$  und HCl zers. HEINTZ.

|                                    | HEINTZ.  |        | ALDERS u. STÄHLER. |       | DE SCHULTEN. |  | DEBRAY. |  |
|------------------------------------|----------|--------|--------------------|-------|--------------|--|---------|--|
|                                    | nach (1) |        | (1)                |       | (1)          |  | (3)     |  |
| 2PbO                               | 446      | 73.60  | 73.50              | 73.64 | 73.52        |  | 71.5    |  |
| $P_2O_5$                           | 142      | 23.43  | 23.62              | 23.22 | 23.27        |  |         |  |
| $H_2O$                             | 18       | 2.97   | 2.97               | 3.08  | 3.01         |  | 3.4     |  |
| 2PbO $_2$ .P $_2$ O $_5$ .H $_2$ O | 606      | 100.00 | 100.00             | 99.94 | 99.80        |  |         |  |

c) Primär.  $\frac{1}{3}$  gesättigt. Bleidihydrophosphat.  $Pb(H_2PO_4)_2$ . — Unreines saures Salz: Pb löst sich in wss.  $H_3PO_4$  unter Mitwirkung der Luft langsam an. a) und b) lösen sich wenig darin. Die Lsg. gibt beim Abdampfen einige körnige Kristalle. [Ältere Angaben.] [S. a. unter b).] Kocht man nach BERZELIUS b) mit 33 %ig.  $H_3PO_4$ , bis bei etwa 220° Lsg. eingetreten ist, so scheiden sich aus der beim Erkalten zunächst klar bleibenden Fl. schließlich vereinzelt körnige Kristalle, vielleicht ein Pyrophosphat, ab. — Rein: Man löst b) in h. 90 %ig.  $H_3PO_4$ , läßt kristallisieren, wäscht mit A. und Ae., krist. aus konz.  $H_3PO_4$  um, entfernt die Mutterlange auf Pt-Trichtern durch Zentrifugieren so gut wie möglich, schüttet die feuchten Kristalle in kleinen Mengen in überschüssigen frisch dest. abs. Ae., digeriert und wäscht mit neuen Mengen Ae. — Feine ziemlich luftbeständige Nadeln. Dunkle Rotglut vertreibt  $H_2O$  und führt in  $Pb(PO_3)_2$  über. W. zers. in der Kälte, leichter beim Kochen, und führt zunächst in b), dann in a) über. Ll. in KOH und in NaOH-Lsg.  $NH_3$  verwandelt bei längerem Digerieren in a). Ll. in verd.  $HNO_3$ ; konz.  $HNO_3$  zers. vollständig, wobei sich anscheinend  $Pb(NO_3)_2$  abscheidet (vgl. DEVILLIER (*Compt. rend.* 81, (1875) 1251)). Aus  $HNO_3$ -Lsg. fällt  $NH_3$  das Salz a).  $H_2S$  und Alkalisulfide zers. leicht zu PbS. Konz. HCl löst erst beim Kochen vollständig; beim Erkalten scheidet sich ein Doppelsalz von a) mit  $PbCl_2$  ab. Nur in sehr konz.  $H_3PO_4$  beständig, wandelt sich bei geringen Konz.-Änderungen sehr leicht in b) um. Unl. in 50 %ig. Essigsäure. ALDERS u. STÄHLER (2265).

| ALDERS u. STÄHLER.           |        |       |
|------------------------------|--------|-------|
| PbO                          | 55.61  | 55.97 |
| $P_2O_5$                     | 35.41  | 35.03 |
| $H_2O$                       | 8.98   | 8.96  |
| PbO.P $_2$ O $_5$ .2H $_2$ O | 100.00 | 99.96 |

E<sup>5</sup>. Blei(A)-orthophosphate. Plumbiphosphate. a) Von nicht angegebener

*Zusammensetzung.* — 1. Elektrolyse von verd.  $H_2PO_4$ , z. B. 1.02, an Bleianode (vorteilhaft Bleiflz) mit 0.05 Amp./qdm liefert in 24 Stdn. eine kräftig goldgelbe bis weinrote Plumbi-Lsg., ans der durch Säure- oder Salzlsgg. eine zitronen- bis orangefelbe voluminöse Verb. ansatzbar ist. Diese löst sich nach dem Dekantieren wieder in  $H_2PO_4$ . — W. hydrolysiert nicht sofort; häufigeres Dekantieren führt zu  $PbO_2$ , aq., das ll. in  $H_3PO_4$ , namentlich in starker, ist und eine wie vor gefärbte und wie jene zum Gelatinieren neigende Lsg. liefert.  $H_2O_2$  entwickelt aus der Lsg. O, scheidet Plumbophosphat ab und macht die Lsg. wasserhell.  $NH_3$  und Alkalihydroxyde fallen zunächst, zers. dann das ausgeschiedene Salz und lösen schließlich alles wieder. HCl entwickelt Cl. KJ-Lsg. scheidet J und  $PbJ_2$  aus.  $FeSO_4$  entfärbt sofort unter B. von  $Fe^{+++}$ -Salzlsg. und Ausfällen von Plumbosalz. F. FISCHER (*Z. Elektrochem.* 8, (1902) 398). — 2. Durch Schütteln von Mennige mit mäßig konz.  $H_3PO_4$  erhält man eine farblose stark oxydierende Fl., ans der Pb durch  $H_2SO_4$  gefällt werden kann. Sie verliert in der kalte stark langsam, in der Siedhitze schneller unter Entw. von O, aber ohne Abscheidung von  $PbO_2$ , ihre oxydierenden Eigenschaften. SCHÖNBEIN (*Verh. Naturforsch. Ges. Basel* 1; *J. B.* 1858, 189). — 3.  $Pb(C_2H_3O_2)_4$  liefert durch Doppelzers. mit Phosphaten eine sehr unbeständige Verb. J. HUSKIN bei B. BRAUNER (*Z. anorg. Chem.* 7, (1894) 2). [Vgl. aber die Einw. von  $H_3PO_4$  auf  $Pb(C_2H_3O_2)_4$  bei diesem.]

b)  $Pb(H_2PO_4)_4$ . — 1. Man elektrolysiert in einem einen Bleiblechhalbzylinder aufnehmenden Anodenraum konz.  $H_3PO_4$  (D. 1.75), wobei W.-Kühlung die Temp. nicht über Zimmerwärme steigen läßt, mit 1 Amp./qdm (Kathode Bleiblech in verd.  $H_3PO_4$ ), wobei unter geringer, langsam sich verstärkender Entw. von  $O_2$  die Anode sich mit einer schmierigen brannen Schicht überzieht, nnter der teils die blanke Pb-Oberfläche, teils ein  $PbO_2$ -Ueberzug liegt, läßt die von gelb tief gelbbraun gewordene Anodenfl. mehrere Tage stehen, gießt den braungelben Schlamm, den sie unter Entfärbung und fast gänzlichem Verlust ihrer Oxydationswrkg. und ihres Pb-Gehalts absondert, auf einen Tonteller, überträgt auf einen frischen und trocknet die zähe bräunliche M. bei 70°. — Weißes Pulver. Verträgt mäßige Erwärmung und vorübergehende Behandlung mit W. Oxydiert kräftig, aber langsam. — Gef. 34.2% Pb, 21.4 P (ber. 34.8, 20.8). Ans 0.1121 g gef. mit KJ 0.0444 g J (ber. 0.0478), d. h. 93% des ber. Wertes. Ist also noch durch geringe Mengen Plumbophosphat und  $H_3PO_4$  verunreinigt. K. ELBS u. R. NÜBLING (*Z. Elektrochem.* 9, (1903) 781).

c)  $Pb(HPO_4)_2$ . — Noch nicht rein erhalten. — Aus  $Pb(C_2H_3O_2)_4$ . — 1. Man gießt die Lsg. von 5 g  $Pb(C_2H_3O_2)_4$ , das vorher mit Eisessig befeuchtet ist, in 75 g Chloroform langsam in 14.75 g einer 30%ig. alkoh.  $H_2PO_4$ -Lsg. (4 Mol.  $H_2PO_4$ : 1 Mol.  $PbAc_4$ ), wobei der sich znnächst wieder lösende Nd. gegen Schnß bleibend wird, behandelt den Nd. mit A., der etwas löst und den Rest in eine gelbe halb durchsichtige Gallerte verwandelt, saugt diese möglichst ab und trocknet sie in der Leere und bei 150° (zur Analyse). Bei dieser Temp. wohl etwas zers. [Aus dem Original ist nicht deutlich ersichtlich, ob der Behandlung mit A. eine mit Ae. vorhergehen soll. Dieser scheidet viel M. ab, deren braune Lsg. in W. beim Kochen  $PbO_2$  fallen läßt.] — 2. Man setzt eine Lsg. von  $Pb(C_2H_3O_2)_4$  in Eisessig zu konz. wss.  $H_3PO_4$ , die mit 2 bis 3 Vol. Eisessig gemischt ist, saugt den Nd. ab, wäscht schnell mit Eisessig und trocknet möglichst vollkommen in der Leere über  $H_2SO_4$  und NaOH. Mit  $H_3PO_4$  vernreinigt. Außerdem ist  $Pb^{II}$  beigemischt, wenn man zu der essigsanren  $Pb(C_2H_3O_2)_4$ -Lsg. überschüssige  $H_3PO_4$  fügt, den weißen gallertartigen Nd. mit Eisessig und abs. A. wäscht und in der Leere über  $H_2SO_4$  bis zum Verschwinden des Essigsäure-Geruchs stehen läßt. — Weiß. Glühen führt in  $Pb(PO_3)_2$  über. Gef. 5.07% Gew.-Verlust (ber. 7.39); Zus. des Rückstandes 56.2% Pb, 16.61 P (ber. 56.71, 16.98). — Gef. nach (1) bei einer Darst. (Mittel ans 3 Best.) 52.9% Pb, 15.63 P, Pb: P = 1:1.99 (ber. 51.88, 15.54; vom Pb nnr 65%  $Pb^{IV}$ , vielleicht wegen teilweiser Reduktion bei der Darst. und nicht vollständiger Entfernung des A. Bei einer andern Darst. gef. 80%  $Pb^{IV}$ , Pb: P = 1:2.605; im Glührückstand 50.45% Pb, 19.68 P. Gef. nach (2) kein  $Pb^{II}$ ;  $Pb^{IV}$ : P = 1:2.36. A. HUTCHINSON u. W. POLLARD (*J. Chem. Soc.* 69, (1896) 221).

d) *Plumbiphosphorsäure(?)*. — Es ist fraglich, ob sie in der frischen tief gelbbraunen Anodenfl. nach b) vorkommt. Diese enthält reichlich Pb, oxydiert stark, gibt



auf vorsichtigen Zusatz von W. eine klare gelbe Lsg., scheidet bei weiterem Verd. ganz allmählich, schnell durch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{PbO}_2$  ab. Salze konnten nicht dargestellt werden. ELBS u. NÜBLING.

E<sup>4</sup>. *Bleianorthophosphat*.  $5\text{PbO}, 2\text{P}_2\text{O}_5$ . — B. s. unter E<sup>1</sup>. [S. 411]. — Steht der Basizität nach in der Mitte zwischen Ortho- und Pyrophosphat. KROLL (III, 104).

E<sup>5</sup>. *Bleipyrophosphate*. a) *Basisch*.  $\text{Pb}(\text{OH})_2, 3\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7, \text{H}_2\text{O}$ . — Ist, bei 100° getrocknet, eins der basischen Salze, die sofort aus  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. durch  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  fallen. — Schm. leicht und erstarrt kristallinisch. C. N. PAHL (*Ark. Kem. Min.* 2, (1905) No. 6, 8).

|                                                           | PAHL. |      |      |
|-----------------------------------------------------------|-------|------|------|
| PbO                                                       | 77.1  | 77.0 | 76.9 |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                             | 21.1  | 21.0 | 21.3 |
| H <sub>2</sub> O                                          | 1.8   |      | 1.4  |
| $7\text{PbO}, 3\text{P}_2\text{O}_5, 2\text{H}_2\text{O}$ | 100.0 |      | 99.6 |

b) *Normal*.  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . — *Wasserfrei* nach dem Glühen; bei 100° mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  oder weniger. — 1. Fällen eines Pb-Salzes mit  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . STROMEYER; SCHWARZENBERG (*Ann.* 65, (1848) 133); WINKLER (*Jahrb. prakt. Pharm.* 5, (1831) 304). Bei Ueberschuß von  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , enthält der Nd. Na. Rein aus überschüssigem  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  durch  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , GERHARDT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 25, (1849) 305); durch dieses oder  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  sofort; auch bei Zusatz von  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  oder  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  zu  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -Lsg. Nach dem Waschen und Abpressen wird geglüht. PAHL (5). Setzt man zu  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -Lsg. ein Gemenge von  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , bis der Nd. sich schwer zu lösen beginnt, so fallen in kurzem Ndd. von stark wechselndem Pb-Gehalt, die  $\text{NH}_4$  aufweisen oder nicht. Die letztern Körper setzen sich aus der Lsg. in mkr. Nadeln ab, aus der klaren Mutterlauge auf Zugabe von  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  [und  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ?] in mkr. vielseitigen Körnern und aus der hiervon nach derselben Behandlung in mkr. runden Kugeln. Die drei Ndd. enthielten wasserfrei 71.5, 74.1, 74.6% PbO und 27.0, 26.0, 25.4 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Bei andern Darstt. sank der PbO-Gehalt bis auf 63.8%. PAHL (8). — 2. Man verrührt sehr lange bei 50° bis 60° a) unl.  $\text{NaPO}_3$  (37 Tage) oder b)  $\text{KPO}_3$  (5 Tage) mit konz.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. J. MÜLLER (*Beiträge z. Kenntnis d. Metaphosphate, Dissert., Berlin [Techn. Hochsch.] 1906*, 17, 34, 39). — 3. Man löst PbO in geschm.  $\text{KPO}_3$  (leicht), zieht die erkaltete perlmutterglänzende M. mit sd. W. aus und läßt kristallisieren. Auch aus der Lsg. von viel PbO in  $\text{NaPO}_3$  bei lebhafter Rotglut. Bei weniger PbO und Dunkelrotglut entsteht  $8\text{Na}_2\text{O}, 10\text{PbO}, 9\text{P}_2\text{O}_5$ , während  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , die Verb.  $\text{Na}_2\text{O}, 2\text{PbO}, \text{P}_2\text{O}_5$  gibt. Das Pyro- und Orthophosphat des K liefern  $\text{K}_2\text{O}, 2\text{PbO}, \text{P}_2\text{O}_5$ . L. OUVRARD (*Compt. rend.* 110, (1890) 1334). — 4. Glühen von  $\text{PbHPO}_4$ . BERZELIUS; BERTHIER. — Erhitzen von PbO mit  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$  und  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  liefert  $\text{KPbPO}_4$  und  $\text{NaPbPO}_4$ .

Weißes amorphes Pulver. SCHWARZENBERG. Rhombische Prismen, isomorph mit den Ba- und Sr-Salzen. D.<sup>20</sup> 5.8. Schmelzbar. OUVRARD. Schm. unter geringer Veränderung bei 806°. TH. CARNELLEY (*J. Chem. Soc.* 33, (1878) 280). — Ll. in verd. Säuren. OUVRARD. L. in KOH und  $\text{HNO}_3$ ; unl. in  $\text{NH}_3$ , Essigsäure und  $\text{H}_2\text{SO}_3$ . SCHWARZENBERG. L. in  $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . STROMEYER. — Erhitzen mit W. in verschlossenen Röhren auf 230° bis 300° zers. in  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$  und in saures Salz, das selbst teilweise in  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$  und  $\text{H}_3\text{PO}_4$  zerfällt. REYNOSO (*Compt. rend.* 34, (1852) 795; 36, (1853) 511).  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  zers. beim Kochen in Bleiphosphat und  $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . STROMEYER.

|                                     | SCHWARZENBERG. WINKLER. BERZELIUS. BERTHIER. |        |        |        |     |       |
|-------------------------------------|----------------------------------------------|--------|--------|--------|-----|-------|
| 2PbO                                | 446                                          | 75.85  | 76.29  | 74.66  | 76  | 77.5  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>       | 142                                          | 14.15  | 24.17  | 25.34  | 24  | 22.5  |
| $2\text{PbO}, \text{P}_2\text{O}_5$ | 588                                          | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100 | 100.0 |

|                                     | PAHL. |       |      |      |      |       |
|-------------------------------------|-------|-------|------|------|------|-------|
|                                     | I.    | II.   | III. | IV.  | V.   | VI.   |
| PbO                                 | 75.8  | 75.6  | 75.1 | 75.5 | 74.3 | 75.5  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>       | 24.2  | 24.4  | 24.6 | 23.8 | 25.2 | 24.9  |
| 2PbO, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 100.0 | 100.0 | 99.7 | 99.3 | 99.5 | 101.2 |

I. Aus überschüssigem Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> durch Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; II. und III. ebenso durch Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; IV. und V. aus überschüssigem Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> durch Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; VI. ebenso durch Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. PAHL (6).

Das bei 100° getrocknete Salz verliert beim Glühen 2.92% H<sub>2</sub>O (ber. für 1 Mol. 2.95), SCHWARZENBERG; 0.9 bis 1.5% (ber. für 1/3 Mol. 1.1). PAHL (6). — Gef. nach (2, a), 70.4 u 70.8% Pb, (2, b) 70.42 (ber. 70.4). MÜLLER.

E<sup>6</sup>. *Bleimetaphosphate*. a) *Allgemeines und von unbestimmter Art*. — PbO liefert mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> bis 400° das Tetrametaphosphat (Dimetaphosphat von FLEITMANN) über 400° mit nachfolgendem Schmelzen Hexametaphosphat (Tetrametaphosphat von FLEITMANN). FR. WARSCHAUER (*Beiträge z. Kenntn. der Metaphosphate, Dissert., Berlin (Leipzig) 1903*, 63; *Z. anorg. Chem.* 36, (1903) 137). — Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lsg., die mit HPO<sub>3</sub> dann mit NH<sub>3</sub> versetzt wird, gibt einen in überschüssigem NH<sub>3</sub> unl. Nd. BERSOZ. — Bleimetaphosphat entsteht [S. 223] neben PbCl<sub>2</sub> aus PbO und PCl<sub>5</sub>. MICHAELIS. — Schm. unter geringer Veränderung bei 800°. TH. CARNELLEY (*J. Chem. Soc.* 33, (1878) 280). Tropfengew. des geschm. beim Schmp. 256 (W. von 0° = 100). MOTYLEWSKI.

b) *Bleidimetaphosphat*. Pb(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. α) *Wasserfrei* [?]. — Aus Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> bei starkem Erhitzen nicht zu erhalten. GLATZEL (40). — Vermischen von stark verd. (NaPO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. mit überschüssigem Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> liefert kleine ziemlich deutliche Kristalle, die stets mit geringen Mengen Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> verunreinigt sind. (NH<sub>4</sub>PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> gibt mit Pb-Salzen augenblicklich einen amorphen Nd. [Vgl. S. 421.] — Schm. in der Glühhitze ohne Aufblähen und erstarrt zum durchsichtigen Glase. — Gef. 60.3% PbO (ber. 61.09). TH. FLEITMANN (*Pogg.* 78, (1849) 253).

β) *Mit 1.5 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Aus sehr verd. Lsgg. von (NaPO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Ein schwacher Nd. entsteht schon bei fünfhundertfacher Verd. beider Fl. — Kristallinischer Nd. Bei 150° wasserfrei. Schm. bei 350° und liefert bei langsamem Erkalten Tetrametaphosphat, bei schnellem gewöhnliches [?] Metaphosphat. — Fast unl. in W. — Sd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zers. leicht. — Gef. 52.63% Pb, 15.57 und 15.69 P, 6.91 H<sub>2</sub>O (ber. 52.81, 15.82, 6.89). A. GLATZEL (*Ueber dimetaphosphors. u. tetrametaphosphors. Salze, Dissert., Würzburg 1880*, 39).

c) *Bleitrimetaphosphate*. 1. *Basisch*. 2PbO<sub>3</sub>Pb<sub>3</sub>[(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (?). — Ist vielleicht in dem aus Na<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub> und überschüssigem Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oder Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> in stärkern Lsgg. bei längerer Eiw. entstehenden klebrigen Nd. enthalten, der von Na nicht zu befreien ist, und schnell, namentlich beim Verd., in Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> übergeht. M. STANGE (*Ueber einige Metallverb. der Triphosphorsäure, Dissert., Rostock 1896*, 29; *Z. anorg. Chem.* 12, (1896) 460).

2. *Normal*. Pb<sub>3</sub>[(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O. — Man mischt in mäßig konz. Lsg. (NaPO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> mit der äq. Menge [überschüssigem, G. VON KNORRE (*Z. anorg. Chem.* 24, (1900) 380)] Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (nicht mit Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> oder PbCl<sub>2</sub>) [bei Zimmertemp. rührt oder schüttelt gut, v. KNORRE] und überläßt die wenn nötig filtrierte Lsg. sich selbst. TH. FLEITMANN u. W. HENNEBERG (*Ann.* 65, (1848) 304). Das Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> fällt das (NaPO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> verunreinigendes Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und (NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> aus. Der Nd. ist sofort abzufiltrieren. Reagiert die Lsg. des (NaPO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> stark auf Phenolphthalein, so neutralisiert man sie zuerst. Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> liefert auch mit reinem (NaPO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> einen Nd. v. KNORRE. Selbst aus beträchtlich verd. Lsgg. Pressen zwischen Papier. C. G. LINDBOM (*Acta Lund.* 10, (1873/74), *Några undersökningar öfver Trimetaphosforsyran*, 12). — Kristalle, anscheinend monoklin. FLEITMANN u. HENNEBERG. Mkr. schiefe Prismen. LINDBOM. Verliert das H<sub>2</sub>O beim Erhitzen unter Aufschäumen, auch HNO<sub>3</sub>, die stets in geringer Menge eingeschlossen ist. Schm. bei Rotglut zu einem farblosen Glase, das unl. in W., ll. in HNO<sub>3</sub> ist. Ist das schwerst l. der Trimetaphosphate. LINDBOM.

|                                                        | FLEITMANN u.<br>HENNEBERG. |        |        | v. KNORRE. |       |       |       |       |
|--------------------------------------------------------|----------------------------|--------|--------|------------|-------|-------|-------|-------|
|                                                        |                            |        |        | I.         | II.   | III.  | IV.   |       |
| 3PbO                                                   | 669                        | 58.23  | 58.10  | 57.75      | 58.35 | 58.55 | 57.99 | 58.25 |
| 3P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                         | 426                        | 37.07  | 36.83  | 37.30      |       |       | 36.92 | 37.20 |
| 3H <sub>2</sub> O                                      | 54                         | 4.70   | 5.07   | 4.56       | 5.00  | 4.97  | 4.91  | 5.02  |
| 6PbO,3P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ,3H <sub>2</sub> O | 1149                       | 100.00 | 100.00 | 99.61      |       |       | 99.82 |       |

LINDBOM.  
Gefunden.

|                               |       |       |       |
|-------------------------------|-------|-------|-------|
| PbO                           | 57.71 | 57.63 |       |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |       | 37.38 | 36.81 |
| H <sub>2</sub> O              | 4.91  |       | 5.21  |

d) *Bleitrametaphosphate*. d<sup>1</sup>) *Basisch*. [PbO,Pb<sub>2</sub>(PO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>. — 1. Ueber Pb wird im Verbrennungsrohr unter starkem Erhitzen P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Dampf in nicht zu großer Menge im O-Strom geleitet, ähnlich wie bei Ag<sub>2</sub>O,3P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [ds. Handb. V, 2, 1446], die klare Schmelze langsam erstarren lassen und das Glas von den erstarrten Kristallen der Verb. abgegossen. A. V. KROLL (*Z. anorg. Chem.* 76, (1912) 399, 410 [I]). [S. a. unter f<sup>2</sup>]. — 2. Man fällt Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in geringem Ueberschuß (2 g) mit 2(Na<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>,8H<sub>2</sub>O) (etwa 58% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) und erhitzt den wechselnde Mengen H<sub>2</sub>O enthaltenden Nd. mit der Spitze der Flamme im Pt-Tiegel. F. SCHWARZ (*Ueber eine neue Polyphosphorsäure H<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub> u. einige Verb. derselben, Dissert., Rostock 1895, 31; Z. anorg. Chem.* 9, (1895) 263). Konnte so nicht erhalten werden. [S. c<sup>1</sup>]. STANGR. — 3. B. s. a. bei e, β). LÜDERT. — Nach (1) weiße undurchsichtige fein kristallinische M. KROLL (I, 399). Nach (2) klebrige weiße M., die bei hoher Temp. zu einem weißen Glase schm. SCHWARZ. Sd. W. führt in Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> über. LÜDERT (30).

|                                     | KROLL.   |       | SCHWARZ. |       |
|-------------------------------------|----------|-------|----------|-------|
|                                     | nach (1) | (1)   | (2)      | (2)   |
| PbO                                 | 70.14    | 71.71 | 70.08    | 70.19 |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>       | 29.86    |       | 28.29    | 29.24 |
| 6PbO,4P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 100.00   |       | 98.37    | 99.43 |
|                                     |          |       |          | 70.98 |
|                                     |          |       |          | 31.34 |

Ber. 72.35% PbO nnd als Triphosphat bezeichnet. KROLL (I). — Das erste Präparat enthielt anscheinend etwas Na. Wasserhaltig analysiert und auf die wasserfreie Verb. ber. SCHWARZ.

d<sup>2</sup>) *Normal*. Pb<sub>2</sub>(PO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. α) *Wasserfrei*. — 1. Man erhitzt PbO mit überschüssiger H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, wobei die anfängliche Ausscheidung sich bald löst, und läßt die Schmelze allmählich abkühlen. FLEITMANN (357). [Vgl. S. 196.] — 2. Man schm. PbO oder Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (1% Ueberschuß genügt) bei Rotglut, läßt sehr langsam erkalten, zerstößt grob und laugt mit etwas HNO<sub>3</sub> enthaltendem k. Wasser. A. GLATZEL (*Ueber di- u. tetrametaphosphors. Salze, Dissert., Würzburg 1880, 72*). — Nach (1) und (2) entsteht über 400° Hexametaphosphat. WARSCHAUER (22, 51). — 3. Man läßt Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. in überschüssige H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (nicht mehr als 5% der ber. Menge), die abgedampft wird, nach und nach einfließen und erhitzt dann allmählich auf dem Sandbade bis höchstens 400°. WARSCHAUER (23).

Große säulenförmige Kristalle. Gewöhnlich eine durch die glasige M. der überschüssigen H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> zusammengekittete verworrene Kristallmasse, die einen Teil des PbO gel. enthält nnd nur schwierig mit k. W. ausgewaschen werden kann. FLEITMANN. Kleine glänzende Nadeln. Läßt sich leicht zerkleinern und zu einem Pulver zerreiben sowie verhältnismäßig schnell vollständig auswaschen. WARSCHAUER (23). Weiße durchscheinende prismatische Kristalle. Das geschm. liefert bei schnellem Erkalten ein durchsichtiges Glas, bei langsamem wieder die Kristalle. GLATZEL (80). — Schm. in starker Glühhitze

und erstarrt bei schnellem Erkalten zu einer amorphen M. Unl. in W., FLEITMANN, GLATZEL; nachweisbar löslich. WARSCHAUER. — Kochen mit Säuren zers. leichter als die übrigen unl. Metaphosphate, FLEITMANN; als die des Ba, Al, Cu. WARSCHAUER. [Teilweise auch GLATZEL.] Alkalihydrosulfide [besonders  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , GLATZEL] zers. leicht schon in der Kälte, FLEITMANN; liefern sehr leicht die Alkalitetraphosphate. WARSCHAUER (23, 49). Schm.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  schließt auf. GLATZEL. — Gef. 40.19%  $\text{P}_2\text{O}_5$  (ber. 38.91), FLEITMANN; 56.39 Pb, 16.34 u. 16.50 P (ber. 56.75, 16.99). GLATZEL (80).

$\beta$ ) *Mit 8 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* — Aus den Lsgg. von  $(\text{NaPO}_3)_4$  und überschüssigem  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ . — Weiße Kriställchen. Wird bei schwachem Glühen wasserfrei, schm. bei Rotglut. Die Schmelze erstarrt bei langsamem Abkühlen kristallinisch, sonst amorph. L. in sd. Säuren; nach dem Erhitzen nur von h. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vollständig zers. unter Umwandlung der Tetrametaphosphorsäure in die gewöhnliche Modifikation. — Gef. 47.19 u. 47.10% Pb. 14.09 P, 16.59  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 47.37, 14.19, 16.47). GLATZEL (102).

e) *Blei hexametaphosphat.*  $\text{Pb}_3(\text{PO}_3)_6$ .  $\alpha$ ) *Wasserfrei.* — S. die Darstt. (1 und 2) unter d<sup>2</sup>). — Man verfährt wie bei d<sup>2</sup>), erhitzt aber über 400°, bis eine völlig klare Schmelze entstanden ist, und läßt ganz allmählich erkalten. — Asbestähnlich, faserig; von kristallinisch-strahliger Struktur. Setzt sich sehr leicht mit  $\text{Na}_2\text{S}$  beim allmählichen Einrühren in die Lsg. um. WARSCHAUER (22, 51).

$\beta$ ) *Wasserhaltig.* — Man setzt zu überschüssigem  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  in Lsg. langsam unter Rühren reines  $(\text{NaPO}_3)_6$  (aus  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ), wäscht den starken flockigen Nd., der auch aus verd. Lsgg. fällt, lange mit k. W. und trocknet auf Porzellan, danach bei 60°. Unreines  $(\text{NaPO}_3)_6$  (aus  $(\text{NH}_4)\text{NaHPO}_4$ ) liefert ein Prod., dessen Zus. sich mehr  $\text{Pb}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$  nähert. — Weißes amorphes Pulver. Schm. zu einem farblosen Glase. Fast unl. in W.; l. in Säuren.  $\text{H}_2\text{S}$  macht aus dem feuchten Metaphosphorsäure frei. H. LÜDERT (*Z. anorg. Chem.* 5, (1894) 31).

| Wasserfrei.                          | LÜDERT. |       |       |        |  |
|--------------------------------------|---------|-------|-------|--------|--|
|                                      | I.      | II.   | III.  | IV.    |  |
| PbO                                  | 60.99   | 56.96 | 64.80 | 63.29  |  |
| $\text{P}_2\text{O}_5$               | 39.01   | 32.91 | 35.20 | 36.71  |  |
| $3\text{PbO}, 3\text{P}_2\text{O}_5$ | 100.00  | 93.50 | 90.00 | 100.00 |  |

I, II. unmittelbar gef.; III, IV. auf wasserfreies Salz umgerechnet. Wohl durch überschüssiges  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , das sich nicht auswaschen läßt, verunreinigt.  $\text{PbO} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1.17 : 1$  und  $1.09 : 1$ . LÜDERT.

f) *Bleiultraphosphate.* — Salze einer über die GRAHAM'sche Metaphosphorsäure hinaus entwässerten Phosphorsäure, die ein echtes Anhydrid der Metaphosphorsäure ist.

f<sup>1</sup>) *Allgemeines.* — Erweicht man glasiges  $\text{P}_2\text{O}_5$  im Pt-Tiegel, rührt steigende Mengen PbO ein, wobei heftiges Erglimmen auftritt, zieht aus der Glasmasse Fäden heraus und bestimmt ihre Zerreißfestigkeit beim Erweichungspunkt [Näheres a. a. O., 6 ff.], so wechselt die Kurve der Punkte gleicher Erweichung fünfmal ihre Richtung. Der erste Knickpunkt liegt bei  $\text{PbO}, 3\text{P}_2\text{O}_5$  (Ultraphosphat I), der zweite bei  $2\text{PbO}, 3\text{P}_2\text{O}_5$  (Ultraphosphat II), der dritte unscharfe bei  $7\text{PbO}, 6\text{P}_2\text{O}_5$ , in der Nähe des sog. Dekaphosphats, der vierte undeutliche bei  $4\text{PbO}, 3\text{P}_2\text{O}_5$  (Ultraphosphat III) und der fünfte bei  $5\text{PbO}, 3\text{P}_2\text{O}_5$  [s. d<sup>4</sup>)]. Zwischen dem zweiten und dritten ist anscheinend der dem Metaphosphat  $3\text{PbO}, 3\text{P}_2\text{O}_5$  zukommende verdeckt, das sich durch seine besonders ausgeprägte Glasnatur auszeichnet und weitgehend dissoziiert wird. Nicht völlig ausgeschlossen ist eine andere Deutung, nach der die Depressionen in der Kurve Folgen einer auf längerem Zwischenraum unterdrückten Kristallisation eines Ultraphosphats  $\text{PbO}, 2\text{P}_2\text{O}_5$  sind. Die Annahme von

Verbb. bei den Knickpunkten wird gestützt durch die Natur der Schmelzen, besonders die gleichzeitig auftretende Entglasung (Kristallisation), die beim Erhitzen wieder verschwindet. Die Schmelzen mit mehr als 3 Mol.  $P_2O_5$  auf 1 Mol.  $PbO$  qualmen schon in mäßiger Hitze stark, sind sehr zerfließlich und klebrig. Diese Erscheinungen verschwinden in der  $PbO_3P_2O_5$  entsprechenden Schmelze, die schwerer zu Fäden ziehbar ist. Mit zunehmender  $PbO$ -Menge wird das Fadenziehen leichter, dann wieder schwerer mit einem Höchstpunkt bei  $2PbO_3P_2O_5$ . Kurz vor dieser Verb. geht die Zersetzbarkeit in W. unter allmählichem Lösen verloren. Die Entglasbarkeit verschwindet mit zunehmender Basizität sehr schnell, tritt aber bei  $6PbO_5P_2O_5$  wieder auf und wird bei  $4PbO_3P_2O_5$  besonders ausgeprägt (scheinbar Täfelchen, die sich als feine Schuppen überlagern). Die Ausscheidung von Kristallen, die ohne oder unter Zers. erfolgt, nimmt mit der Basizität langsam zu und tritt bei Temp. ein, die mehrere Hundert Grad höher liegen als die der festen Erstarrung als reines Glas. Zunächst erstarren noch Glas und Kristall gleichzeitig. Entsprechend bleibt die Zähigkeit bei einer Temp. annähernd ungeändert, während die Haltepunkte mit zunehmendem Basengehalt steil ansteigen. Die Verb.  $5PbO_3P_2O_5$  trachtet rückweise in Blättern zu krist. Darüber hinaus versagt das Fadenziehen, das bisher schwer gelang, vollständig. Die Gläser sind aufzufassen als „Kryosole“, d. h. in Schmelzen sich lösende und aus ihnen herstammende kolloid-amorphe Sole. A. V. KROLL (*Z. anorg. Chem.* 77, (1912) 26).

f<sup>2</sup>) *Ultraposphat*  $PbO_3P_2O_5$ . — Aus  $PbO$  und  $P_2O_5$ -Dampf. [Vgl. d<sup>1</sup>.] — Aehnelt der Ag-Verb. L. in W. unter Zers. und Zerbrechen in einzelne Stücke. In der Lsg. gibt  $AgNO_3$  kräftige Fällung. — Gef. 33.12%  $PbO$  (ber. 34.25). KROLL (411).

III. Blei, Phosphor und Stickstoff. A.  $Pb(NO_3)_2(H_2PO_4)_2$ . *Bleinitrat-hypophosphit*. — Aus der Lsg. von 250 g  $Pb(H_2PO_4)_2$  in der von 500 g krist.  $Pb(NO_3)_2$  in 1½ l W. Trocknen bei 40° bis 50°. — Körniges Kristallpulver, Nadeln oder voluminöse M. Stark explosiv. Detonationsgeschwindigkeit größer als die des Knallquecksilbers, etwa gleich der des  $PbN_3$ . Empfindlichkeitsgrad wie bei Knallquecksilber. Sehr heiße Explosionsflamme. Entwickelt beim Zerfall 117 l/kg Gas. Geeignet für Perkussionszündsätze, nicht als Initialsprengstoff. E. v. HERZ (*Z. ges. Schieß.* 11, (1916) 365, 388; *C.-B.* 1919, I, 271).

B.  $Pb_2(NO_3)_2(HPO_3)_2$ . *Bleinitratphosphit*. *Bleinitrophosphit*. — 1. Aus überschüssigem  $Pb(NO_3)_2$  und  $NaH_2PO_3$  in der Kälte. Die Ggw. einer kleinen Menge Säure ( $HNO_3$ ,  $H_3PO_3$ ) beschleunigt die B. des kristallinischen Nd. — 2. Er entsteht auch nach und nach aus  $Pb(NO_3)_2$  und  $Na_2H_2P_2O_5$  in der Kälte, weil dieses in  $NaH_2PO_3$  übergeht. — 3. Aus seiner w. Lsg. oder aus der gleicher Mengen von  $PbHPO_3$  und  $Pb(C_2H_3O_2)_2$  in verd.  $HNO_3$  (1:10) beim Erkalten in schönen Kristallen. — 4. Beim Schütteln von  $PbHPO_3$  mit  $HNO_3$  oder beim Abkühlen einer Lsg. von  $PbHPO_3$  in verd.  $HNO_3$ ; allgemein, wenn  $PbHPO_3$  in Ggw. freier  $HNO_3$  ist. — An der Luft und bis 110° beständig. Stärkeres Erwärmen zers. unter Explosion und Hinterlassung eines weißen Rückstandes. [s. dagegen  $PbHPO_3$ , S. 409.] W. löst  $Pb(NO_3)_2$  und hinterläßt  $PbHPO_3$ , schnell und vollständig beim Kochen (gef. 52.8%  $Pb(NO_3)_2$ , ber. 53.6). Verdampfen mit konz.  $HNO_3$  und Glühen liefert ein Gemenge von  $Pb_3(PO_4)_2$  und  $PbO$  (gef. Gew.-Verlust 16.60 und 16.34%, ber. 16.34). 3.33% ig.  $Pb(NO_3)_2$ -Lsg. löst gegen 15° etwa 1 g ohne Zers.; 3.2% ige Lsg. und schwächere zers., in der Wärme auch stärkere. — Gef. nach (3) 71.71%  $PbO$ , 5.29 P (ber. 72.17, 5.01). L. AMAT (*Compt. rend.* 110, (1890) 902; *Ann. Chim. Phys.* [6] 24, (1891) 316).

C. *Bleinitratphosphate*. a)  $Pb(NO_3)_2, Pb_3(PO_4)_2, 2H_2O$ . — Man gießt  $Na_2HPO_4$  in überschüssiges  $Pb(NO_3)_2$ . [S. a.  $Pb_3(PO_4)_2$ , S. 411.] — Kristallinischer Nd., der sich sehr schnell absetzt. Beim Glühen unter Entw. von  $H_2O$  und roten Dämpfen zers. zu blaßgelben, beim Erkalten

weißen Pseudomorphosen von  $4\text{PbO}, \text{P}_2\text{O}_5$ . Unl. in k. W.; sd. zers. in  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  und in  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ . L. in wenig sd. konz.  $\text{HNO}_3$  fast vollständig bis auf  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ; scheidet sich beim Erkalten wieder in kleinen sechseckigen monoklinen Tafeln ab. GERHARDT (*Compt. chim.* 1849, 234; *Ann.* 72, (1849) 83). B. s. a. bei  $\text{PbCl}_2, 3\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$  [S. 425].

|                                                                  |      |        | GERHARDT |
|------------------------------------------------------------------|------|--------|----------|
| 4Pb                                                              | 828  | 70.29  | 70.02    |
| 2N                                                               | 28   | 2.38   | 2.40     |
| 2P                                                               | 62   | 5.26   | 5.42     |
| 4H                                                               | 4    | 0.34   | 0.36     |
| 16O                                                              | 256  | 21.73  |          |
| $\text{Pb}_4(\text{NO}_3)_2(\text{PO}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}$ | 1178 | 100.00 |          |

b)  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2, 2\text{Pb}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ . — Man gießt  $\text{H}_2\text{PO}_4$  in  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg., oder man dampft die Lsg. von  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$  in  $\text{HNO}_3$  ab. BERZELIUS. — Aus der Lsg. des  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$  in w.  $\text{HNO}_3$  schießt beim Erkalten reines  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  an. DUJARDIN (*J. prakt. Chem.* 15, (1838) 309). — Erhitzen verwandelt unter Entw. von  $\text{NO}_2$  in  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ . Das  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  wird wenig an k., fast vollständig an sd. W. abgegeben. BERZELIUS (*Ann. Chim. Phys.* 2, (1816) 161).

D. *Bleiamidophosphate*. D<sup>1</sup>. *Orthophosphatverbindungen*. a) *Normal* [?]. — Weißer voluminöser, in  $\text{NH}_3$  unl. Nd. SCHIFF.

b) *Sauer* (?). —  $\text{KO}, \text{OH}, \text{NH}_2, \text{PO}$  und  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  geben einen aus radial angeordneten Platten bestehenden Nd. Etwas l. in Wasser. H. N. STOKES (*Am. Chem. J.* 15, (1893) 210).

D<sup>2</sup>. *Pyrophosphatverbindungen*. a) *Bleidiamidopyrophosphat*. — Durch Doppelzers. — Weißes körniges Pulver. Erhitzen zers. allmählich wie das Fe-Salz.  $\text{NH}_3$  zers. GLADSTONE (*Chem. Soc. Quart. J.* 3, (1851) 149). Vgl. GLADSTONE u. HOLMES (*J. Chem. Soc.* [2] 2, (1864) 225).

b) *Bleitriamidopyrophosphate*. b<sup>1</sup>)  $\text{Pb}_3(\text{H}_4\text{P}_2\text{N}_3\text{O}_4)_2$ . *Triplumboditriamidopyrophosphat*;  $\frac{1}{4}$ -gesättigtes. — Man erwärmt die Säure mit basischem Bleiacetat. GLADSTONE u. HOLMES (*J. Chem. Soc.* [2] 4, (1866) 1).

|                                                       |     |        | GLADSTONE u. HOLMES. |
|-------------------------------------------------------|-----|--------|----------------------|
| 3Pb                                                   | 621 | 64.35  | 64.40                |
| 8H                                                    | 8   | 0.83   |                      |
| 4P                                                    | 124 | 12.85  | 12.59                |
| 6N                                                    | 84  | 8.70   | 8.39                 |
| 8O                                                    | 128 | 13.27  |                      |
| $\text{Pb}_3\text{H}_5\text{P}_4\text{N}_6\text{O}_8$ | 965 | 100.00 |                      |

b<sup>2</sup>)  $\text{PbH}_5\text{P}_2\text{N}_3\text{O}_4$ . *Monoplumbotriamidopyrophosphat*;  $\frac{1}{2}$ -gesättigtes. — Man verteilt die Säure in W. und fügt im Ueberschuß konz. mit Essigsäure schwach angesäuerte  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. hinzu. — Sogleich weißer dichter körniger Nd. — Gef. 53.95% Pb, 16.05 P (ber. 54.47, 16.32). GLADSTONE u. HOLMES.

b<sup>3</sup>)  $\text{Pb}(\text{H}_6\text{P}_2\text{N}_3\text{O}_4)_2$ . *Monoplumboditriamidopyrophosphat*;  $\frac{1}{4}$ -gesättigt. — Man behandelt die Säure mit einer durch freie  $\text{HNO}_3$  deutlich sauer gemachten  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. — Sonst mischen sich  $\alpha$ ) und  $\beta$ ) bei. GLADSTONE u. HOLMES.

E. *Bleipentazotetraphosphate*. — Durch Behandeln der Säure mit  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  entstehen Salze mit 30.3, 34.6 und 38.0% Pb. — Das letzte Salz enthält 11.86% N (ber. für  $\text{PbH}_7\text{P}_4\text{N}_5\text{O}_8$  39.31 Pb, 13.58 N). GLADSTONE (*J. Chem. Soc.* [2] 6, (1868) 261).

F. *Bleitriätriltrimetaphosphat*. — Aus stark saurer Lsg. von  $\text{H}_2\text{P}_3\text{NO}_7$  durch  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . — Weißer pulveriger Nd. Unl. in  $\text{NH}_3$  und verd. Säuren;

l. in wss. NaOH und in rauchender HNO<sub>3</sub>. Schm. leicht unter starkem Schäumen. — Enthält kein H<sub>2</sub>O. [Sonst keine Analyse.] A. MENTE (*Ann.* 248, (1888) 260).

G. *Ammoniumbleiphosphate*. a) *Pyrophosphat* [?]. — G. PAHL unter Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [S. 415].

b) *Dimetaphosphat*. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Pb(PO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. — Aus den Lsgg. gleicher Mol. Pb(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und NH<sub>4</sub>Cl krist. nur Pb(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. GLATZEL (64). — 1. Aus Pb(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und überschüssigem (NH<sub>4</sub>PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. — 2. Aus den gemischten Lsgg. von Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und (NH<sub>4</sub>PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sofort flimmerndes Kristallpulver. [Vgl. b), S. 416.] — Bei 150° kein Gew.-Verlust. Glühen treibt das NH<sub>3</sub> schwierig aus. Wl. in W. Säuren greifen schwer an. — Gef. 9.65% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, 39.73 PbO (ber. 9.30, 39.89). FLEITMANN (*Pogg.* 78, (1849) 343).

IV. Blei, Phosphor und Schwefel. A. *Bleisulfidphosphid* (?). — Entsteht aus PbS in P-Dampf nicht. A. GRANGER (*Bull. soc. chim.* [3] 15, (1896) 474).

B. *Bleiverbindungen geschwefelter Phosphorsäuren*. a) Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>. *Bleithiosubphosphat*. — Aus Pb und P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> bei hoher Temp. Man erhitzt im zugeschm. Hartglasrohr, das in einem längeren Eisenrohr in Sand eingebettet ist, auf Rotglut einige Stdn. Gemenge aus — 1. 2 g Pb, 5 S und 2 rotem P (mit W. und A. gewaschen), — 2. 4.14 g Pb, 1.92 S und 0.62 P, C. FRIEDEL (*Compt. rend.* 119, (1894) 260; *Bull. soc. chim.* [3] 11, (1894) 1061), — 3. 20 Stdn. ein Gemisch aus 3.096 T. Pb, 0.96 S und 0.31 P, wobei ein Teil des Pb nicht angegriffen wird, L. FERRAND (*Ann. Chim. Phys.* [7] 17, (1899) 429 [II]), — und beseitigt aus der nach (1) erhaltenen orangefarbenen kristallinischen M. das überschüssige P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> durch Kochen mit W. Benutzt man statt des P-S-Gemenges P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, so bietet die Trennung der Verb. einige Schwierigkeiten. FRIEDEL. — Erhitzen von PbS in einem Strom von P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>-Dampf liefert eine nicht einheitliche Schmelze. FERRAND. — Orangegelbes, FRIEDEL, hellgelbes, FERRAND, kristallinisches Pulver, dessen Körner vielfache glänzende Flächen zeigen (ein Winkel 76° 50' bis 77°). Wirkt stark auf polarisiertes Licht. W. greift nicht an. FRIEDEL.

|                   | Berechnet von |          | FRIEDEL. |       | FERRAND. |
|-------------------|---------------|----------|----------|-------|----------|
|                   | FRIEDEL.      | FERRAND. | nach (1) | (2)   | (3)      |
| Pb                | 61.90         | 61.96    | 59.35    | 61.37 | 59.82    |
| P                 | 9.29          | 9.29     | 9.35     | 8.84  | 10.80    |
| S                 | 28.79         | 28.75    | 30.01    | 28.42 | 28.98    |
| PbPS <sub>3</sub> | 99.98         | 100.00   | 98.71    | 98.63 | 99.60    |

b) *Bleithiooxyphosphite*. 3(2)PbO, P<sub>2</sub>OS<sub>2</sub>, 3H<sub>2</sub>S, xH<sub>2</sub>O. — Aus dem NH<sub>4</sub>- oder Na-Salz und Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. — Gelb bis rot. Zerfallen bald in PbS und H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>. G. LEMOINE (*Compt. rend.* 93, (1881) 491). — S. a. ds. Hdb. I, 3, 282; II, 1, 412.

c) *Bleisulfoorthosphat*. Pb<sub>3</sub>(PS<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. — Man erhitzt [z. B. wie bei Cn<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>, ds. Handb. V, 1, 980] zur Darst. von 50 g der Verb. 44.37 g PbCl<sub>2</sub> (frisch geschm. und gepulvert) mit 25 g P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> (völlig trocken; etwas mehr als der ber. Menge) in einer Retorte, wobei reichlich PSCl<sub>3</sub> und etwas P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> entweichen, pulvert die sandige gelbgrüne M., die in den am heißesten gewesenen Teilen halb geschm. ist und an einzelnen Stellen braune, teilweise auch violette Kriställchen zeigt, erhitzt, nach dem Pulvern, über dem Gebläse im bedeckten Biskuittiegel, bis die Schmelze nicht mehr raucht, und läßt langsam erkalten. — Radialfaserige metallglänzende M., die etwa wie Antimonium crudum aussieht; von grünlichgelbem Pulver. Schm. schwer über dem Einbrenner, leicht über dem Gebläse und färbt hierbei die Flamme,

unter gleichzeitiger B. von  $\text{SO}_2$ , fahlweiß. — Unl. in W., A., Ae.,  $\text{CS}_2$ , Bzl. und Eisessig.  $\text{NH}_3$  greift nicht an; konz. KOH schwärzt. W. HCl zers. unter  $\text{H}_2\text{S}$ -Entw., w.  $\text{HNO}_3$  unter S-Abscheidung, sd. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter B. von  $\text{SO}_3$ . Völlig l. in Königswasser. E. GLATZEL (*Z. anorg. Chem.* 4, (1893) 205).

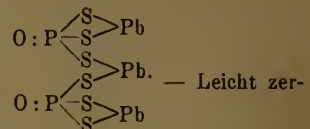
| GLATZEL.                          |        |       |       |
|-----------------------------------|--------|-------|-------|
| Pb                                | 66.09  | 66.53 | 66.72 |
| P                                 | 6.61   | 6.92  | 6.81  |
| S                                 | 27.30  |       |       |
| $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_3$ | 100.00 |       |       |

d) *Bleithiopyrophosphat*.  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_7$ . — Man erhitzt im geschlossenen Rohr 24 Stdn. ein Gemenge von 2 g Pb, 0.31 P und 1.12 S oder von 4.768 g  $\text{PbS}$ , 0.62 P und 1.60 S. — Rotes kristallinisches Pulver aus Oktaedern. Ziemlich beständig in feuchter Luft. K.  $\text{HNO}_3$  greift nicht an, w. zers. vollständig. L. FERRAND (*Compt. rend.* 122, (1896) 888; II, 430).

| FERRAND.                          |        |       |
|-----------------------------------|--------|-------|
| Pb                                | 59.13  | 59.88 |
| P                                 | 8.87   | 7.94  |
| S                                 | 32.00  | 32.00 |
| $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_7$ | 100.00 | 99.82 |

C. Mit Sauerstoff und mit Stickstoff.

a) *Triplumbotrihioorthophosphat*.  $\text{Pb}_3(\text{POS}_3)_2$ .



setzlicher Nd. C. KUBIERSCHKY (*J. prakt. Chem.* [2] 31, (1885) 111). — Aus  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  und wss.  $(\text{NH}_4)_3\text{POS}_3$  oder  $(\text{NH}_4)_3\text{P}(\text{NH})\text{S}_3$ . Man versetzt frisch bereitete wss. Lsg. von  $(\text{NH}_4)_3\text{P}(\text{NH})\text{S}_3$  mit überschüssiger  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg., erwärmt mit dem zunächst entstehenden hellgelben schleimigen Nd. kurze Zeit auf  $50^\circ$  bis  $60^\circ$  (bei wesentlich höherer Temp. entsteht  $\text{PbS}$ ), zentrifugiert die schnell zu Boden sinkenden Flocken, wäscht durch Dekantieren mit etwas Essigsäure enthaltendem w. W. und trocknet (a) in der Leere über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder (b) bei  $100^\circ$ . Im letztern Falle bildet sich etwas  $\text{PbS}$ . Der zunächst entstehende helle Nd. wird aus  $(\text{NH}_4)_3\text{POS}_3$  und  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  bei  $0^\circ$  weiß erhalten, ohne daß es gelingt, ihn in dieser Reinheit zu isolieren; er ist entweder ein Hydrat oder wahrscheinlicher  $(\text{S}:\text{P})_2\text{PbO}_2, (\text{PbS}_2)_2$ . — Gelbe Flocken. Färbt sich bei  $300^\circ$  bis  $400^\circ$  dunkel; schm. ohne Zers. bei Rotglut. L. in HCl und  $\text{HNO}_3$ , namentlich bei leichtem Erwärmen. Die Lsg. läßt bald  $\text{PbS}$  fallen. — Gef. nach (a) 68.70% Pb, 7.02 P, 21.69 S; nach (b) 68.76 Pb, 20.26 S (ber. 68.42, 6.84, 21.21). A. STOCK (*Ber.* 39, (1906) 1987).

b) *Bleinitrilodithiophosphat*.  $\text{PbPNS}_2$ . (?) — Läßt sich rein nicht darstellen. — Der aus  $(\text{NH}_4)_2\text{PNS}_2$  und Bleisalzen, z. B. mit  $\text{Pb}(\text{ONa})_2$  ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  mit einem kleinen Ueberschuß NaOH) erhaltene hellgelbe Nd., der durch Dekantieren mit W., mit A. und Ae. gewaschen und über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet ist, enthält nur  $\frac{1}{5}$  bis  $\frac{3}{4}$  des ber. Pb und erhebliche Mengen  $\text{H}_2\text{O}$ . Vielleicht liegt ein saures Salz vor. Wird bei längerem Aufbewahren oder bei  $100^\circ$  kräftig gelb. Anscheinend l. in fl.  $\text{NH}_3$ . Die Lsg. scheidet schnell  $\text{PbS}$  ab. STOCK (2002).

c) *Bleiamidothiophosphate*. c<sup>1</sup>)  $\text{Pb}(\text{NH}_2)\text{PO}_2\text{S}$ . — Aus dem  $\text{NH}_4$ -Salz und  $\text{PbCl}_2$ -Lsg. — Weißer Nd., getrocknet blaßgelb. L. in verd.  $\text{HNO}_3$ . GLADSTONE u. HOLMES (*J. Chem. Soc.* [2] 3, (1865) 1).



|                                     |     | GLADSTONE U. HOLMES. |       |
|-------------------------------------|-----|----------------------|-------|
| Pb                                  | 207 | 65.09                | 65.02 |
| N                                   | 14  | 4.40                 | 4.30  |
| 2H                                  | 2   | 0.62                 | 0.68  |
| P                                   | 31  | 9.75                 | 9.52  |
| 2O                                  | 32  | 10.07                |       |
| S                                   | 32  | 10.07                |       |
| PbNH <sub>4</sub> PO <sub>3</sub> S | 318 | 100.00               |       |

c<sup>2</sup>) *Bleidiamidothiophosphat*. — Aus der neutralisierten Säure durch PbCl<sub>2</sub>-Lsg. — Weißer Nd. Erhitzen mit W. schwärzt. L. in verd. HNO<sub>3</sub>. GLADSTONE U. HOLMES.

V. Blei, Phosphor und Halogene. A. *Bleifluoridphosphat*. PbFl<sub>2</sub>, 3Pb<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. — Aus der Schmelze der Bestandteile. — Schmp. 1046°. Sicher zwei, wahrscheinlich 3 Modifikationen (α, β, γ). Unmittelbar nur ein Umwandlungspunkt (696°) nachweisbar. Die α-Verb. ist mit α-Pb<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> vollständig mischbar. Sie und PbFl<sub>2</sub> bilden in ausgedehntem Maße feste Lsgg., γ-Verb. und β-Pb<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> nicht oder in sehr beschränktem Maße, γ-Verb. und PbFl<sub>2</sub> nicht. M. AMADORI (*Atti dei Linc.* [5] 21, (1912) II, 768). — Auf nassem Wege konnten die komplexe Phosphorflußsäure und infolgedessen auch ihr Bleisalz nicht erhalten werden. F. FISCHER U. K. THIELE (*Z. anorg. Chem.* 67, (1910) 313).

B. *Bleichloridphosphit*. — Man fällt in W. gel. und mit einem Alkali neutralisiertes PCl<sub>3</sub> durch Bleisalze. — Sd. W. nimmt PbCl<sub>2</sub> auf. BERZELIUS.

C. *Bleichloridphosphate*. a) PbCl<sub>2</sub>, 3Pb<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. α) *Wasserfrei*. — Natürlich als *Pyromorphit* oder *Grünbleierz*; als Hüttenprod. von NÖGGERATH (*Jahrb. Miner.* 1847, H. 1; *J. B.* 1847/48, 1214) beobachtet. — 1. Erhitzen von β) oder b). HEINTZ. — 2. Man schm. 7 T. PbCl<sub>2</sub> mit 1 T. Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> im verschlossenen Tiegel, läßt bis fast zum Erstarrungspunkte des PbCl<sub>2</sub> erkalten und gießt den fl. Teil ab. MANROSS (*Ann.* 82, (1852) 348). — 3. Man erhitzt 1.4 T. PbCl<sub>2</sub> und 12.2 T. Pb<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> mit überschüssigem NaCl bis zu dessen Schmelzen. SAINTE-CLAIRE-DEVILLE U. CARON (*Compt. rend.* 47, (1858) 985; *Ann. Chim. Phys.* [3] 67, (1863) 451). Die so entstehenden sehr kleinen Kristalle eignen sich schlecht für optische Unterss. Man schm. das ber. Gemenge der Bestandteile, das mit etwa 1/4 der ber. Menge PbCl<sub>2</sub> bedeckt ist, bei etwa 1060° in einem dicht verschlossenen Porzellantiegel, der unter Ausfütterung mit MgO in einen verschlossenen Thontiegel eingesetzt ist, und läßt langsam erkalten. L. MICHEL (*Bull. soc. franç. minér.* 10, (1887) 134). — 4. Mehrstündiges Erhitzen von PbCl<sub>2</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> und überschüssigem NH<sub>4</sub>Cl auf 150° bis 180° im zugeschm. Rohr. Man erhält äußerst schwer einzelne schlecht ausgebildete Kristalle. Besser: Das (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> wird in einer dünnwandigen Glasröhre in das weitere dickwandige Rohr eingeführt, sodaß es erst bei hoher Temp. wirken kann. E. WEINSCHENK (*Z. Kryst.* 17, (1890) 490, 491). — 5. Schm. von PbO mit Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und überschüssigem NaCl. Bei mäßiger Menge NaCl entsteht Na<sub>2</sub>O, 2PbO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. L. OUVRARD (*Compt. rend.* 110, (1890) 1334). — 6. Erhitzen von PbCl<sub>2</sub> mit Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und W. auf 250°. H. DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 61, (1861) 419). — 7. Erhitzen von PbCl<sub>2</sub>-Lsg. mit CaHPO<sub>4</sub> liefert ein Gemenge mit Apatit. Die Fl. wird sauer. DEBRAY.

Nach (3) feines Kristallpulver, DEBRAY; nach (2) lichtgelbe stark glänzende durchsichtige lange Kristalle, hexagonal bipyramidal; 1:0.7362; m {10ī0} mit x {10ī1}; (10ī1):(10ī0) = 49° 37'. MANROSS. Nach (3) in Drusen der erstarrten Schmelze lange verfilzte Kristalle, von derselben stabförmigen Struktur wie die natürlichen aus der Bretagne. MICHEL (134, 136). Nach (4) lebhaft

licht- und doppelbrechende Nadeln von der Form des Apatits. WEIN-SCHENK. — *Natürliche* Kristalle zeigen meist nur  $m\{10\bar{1}0\}$  mit  $\{0001\}$ , selten  $x\{10\bar{1}1\}$  und andere Bipyramiden;  $\{0001\}:\{10\bar{1}1\}=40^\circ 22'$ . HAIDINGER. Vgl. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig, 1908, II, 826). Pyromorphit von Sarsabas hat  $\{0001\}$ ,  $\{10\bar{1}0\}$ ,  $\{11\bar{2}0\}$ ,  $\{10\bar{1}1\}$ ,  $\{11\bar{2}1\}$ , E TACCONI (*Atti dei Linc.* [5] 9, (1900) 72; *N. Jahrb. Miner.* 1901, II, 31); von Britisch Columbien prismatisch nach  $m\{10\bar{1}0\}$  entwickelt, außerdem  $a\{11\bar{2}0\}$ ,  $c\{0001\}$ ,  $x\{10\bar{1}1\}$ ,  $y\{20\bar{2}1\}$ ,  $\alpha\{40\bar{4}1\}$  und  $\varepsilon\{30\bar{3}4\}$ . O. BOWLES (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 28, 40; *C.-B.* 1909, II, 858; *N. Jahrb. Miner.* 1911, I, 370); von Neu-Caledonien, oft hohle Kristalle, mit  $\{10\bar{1}0\}$ ,  $\{11\bar{2}0\}$ ,  $\{0001\}$ . [15. 15. 14],  $\{20\bar{2}1\}$ ,  $\{90\bar{9}1\}$ . A. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* 17, (1894) 120; *N. Jahrb. Miner.* 1896, I, 400). Kristallographisches über goldgelben aus Mindouli (franz Congo): A. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* 31, (1908) 256). Härte 3.5 bis 4. D. 6.5 bis 7.1; des gelben aus Britisch Columbien 7.013, des grünen 7.051. BOWLES. Negative Doppelbrechung. M. KIRPATIC (*Miner. Mitt.* [2] 28, (1909) 297). Optisch einachsigt, wenn die Kristalle nicht aus Gruppen kleiner Prismen bestehen. E. JANNETTAZ u. L. MICHEL (*Bull. soc. franç. minér.* 4, (1881) 198). Brechungsexponenten nach H. L. BOWMAN (*Miner. Mag.* 13, (1903) 324; *N. Jahrb. Miner.* 1905, I, 39):

| rot           |          | gelb          |          | hlan          |          |
|---------------|----------|---------------|----------|---------------|----------|
| $\varepsilon$ | $\omega$ | $\varepsilon$ | $\omega$ | $\varepsilon$ | $\omega$ |
| 2.042         | 2.0504   | 2.0494        | 2.0614   | 2.0832        | 2.0964   |

Farbe und Gestalt der natürlichen Verbindung: [s. a. bei den Analysen.] Pyromorphit von Miers in Böhmen ist grün, sehr häufig brann, bisweilen mit Wechsel von Dunkelbraun bis Hellgelb an demselben Kristall; auch tropfsteinartig in braunen Zapfen, J. GERSTENDORFER (*Ber. Wien. Akad.* [I] 99, (1890) 422; *N. Jahrb. Miner.* 1893, I, 11); von Turkoicza im Komitat Bihar gelblichgrün, z. T. nnr im Kern, außen licht-grünlichgrün; manchmal spitze Pyramiden zu bündel- oder garbenförmigen Gruppen verwachsen, K. ZIMANYI (*Z. Kryst.* 36, (1902) 252); von Sarsabas (Sardinien) in Nadeln, Prismen und Efflorescenzen. G. R. TRAVERSO (*Sarsabas e suoi minerali, Alba* 1898; *N. Jahrb. Miner.* 1899, II, 218). Kleinere Kristalle von Broken Hill sind zuweilen vollständig oder fast farblos und durchscheinend, größere (1 cm) blaßgrün und fast undurchsichtig. L. J. SPENCER (*Miner. Mag.* 15, (1908) 1; *N. Jahrb. Miner.* 1909, II, 36). Im westlichen Ural sekundär, A. KARPINSKY (*Verh. miner. Ges. Petersb.* 42, (1904) 20; *N. Jahrb. Miner.* 1907, II, 188); in Britisch Columbien als Zers.-Prod. von Bleiglanz in wachsgelben oder grünen zerbrechlichen Prismen und Nadeln, die meist zu Bündeln vereinigt sind. BOWLES. — Fettglänzend. Manchmal radioaktiv. So kleine grüne und gelbe Kristalle von Issy l'Évêque (Saône et Loire), die kein As enthalten. P. GAUBERT (*Bull. soc. franç. minér.* 29, (1906) 56; *N. Jahrb. Miner.* 1907, I, 356); J. DANNE (*Compt. rend.* 140, (1905) 241). Wärmeleitung 0.933. ED. JANNETTAZ (*Compt. rend.* 114, (1892) 1352; *N. Jahrb. Miner.* 1894, I, 5). — Künstliches schm. über  $1100^\circ$ . AMADORI. Natürliches leicht schmelzbar; die Schmelze erstarrt unter lebhaften Erglügen zu einer Kristallmasse. Ueber ihre Natur s. G. ROSE (*Pogg.* 85 (1852) 294); KENNIGOTT (*Ber. Wien. Akad.* 10, 180; *J. B.* 1853, 841). Bei der Lötrohrprobe liefert die Borax-PbO-Perle die  $H_2PO_4$ -Rk. W. FLORENCE (*N. Jahrb. Miner.* 1898, II, 141). — Dielektrizitätskonstante 47.5 ( $\lambda = 75$  cm). W. SCHMIDT (*Ann. Phys.* [4] 11, (1903) 114). —  $COCl_2$  greift Pyromorphit bei  $350^\circ$  an; bei  $500^\circ$  geht fast augenblicklich das Pb in  $PbCl_2$  über, das sich teilweise verflüchtigt. J. BARLOT u. E. CHAUVENET (*Compt. rend.* 157, (1913) 1153). Citronensäure (konz. Lsg.) greift Pyromorphit in der Kälte schwach an. H. C. BOLTON (*Ber.* 13, (1880) 732).

|                         | MANROSS. MICHEL. KERSTEN. WÖHLER. |        |        |        |        | JANNETTAZ u. MICHEL. |       |       |
|-------------------------|-----------------------------------|--------|--------|--------|--------|----------------------|-------|-------|
|                         | 1.                                | 2.     | 3.     | 4.     | 5.     |                      |       |       |
| $PbCl_2$                | 278                               | 10.25  | 11.89  | 10.14  | 10.09  | 9.91                 | 10.26 | 10.67 |
| $3Pb_3(PO_4)_2$         | 2433                              | 89.75  | 88.23  | 89.87  | 89.91  | 90.09                | 89.62 | 88.72 |
| $PbCl_2, 3Pb_3(PO_4)_2$ | 2711                              | 100.00 | 100.12 | 100.01 | 100.00 | 100.00               | 99.88 | 99.39 |

1. künstlich. — 2. bis 5. Pyromorphit. — 2. KERSTEN (*Schw.* 61, (1831) 1; *Pogg.* 26 (1832) 489). — 3. WÖHLER (*Pogg.* 4, (1825) 161). — 4. Aus Ems, mit einer Spur CaO. — 5. Aus Emmendingen (Baden). JANNETTAZ u. MICHEL.

|                                                        | JANNETTAZ u. MICHEL. |       |        | RIVOT. |  |
|--------------------------------------------------------|----------------------|-------|--------|--------|--|
|                                                        | 6.                   | 7.    | 8.     | 9.     |  |
| PbCl <sub>2</sub>                                      | 9.612                | 9.68  | 9.50   | 5.5    |  |
| PbO                                                    | 69.155               | 72.13 | 70.25  |        |  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                          | 16.594               | 17.12 | 18.10  |        |  |
| PbCl <sub>2</sub> .9PbO.3P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 98.361               | 99.80 | 100.45 |        |  |

6. bis 8. Pyromorphit. Die Smmen einschließlich der nachfolgend angegebenen Nebenbestandteile. — 6. Aus Joachimthal, 3% FeO (äq. 9.29 PbO). — 7. Aus Hofgrund bei Freiburg (Breisgan), 0.87 FeO (äq. 2.69 PbO). — 8. Aus Hnelgoet (Finistère), 1.25 CaO, 1.20 CaFl<sub>2</sub>, 0.15 FeO. — 9. Aus Mies mit 1.5 CaFl<sub>2</sub> (äq. 5.34 PbCl<sub>2</sub>). — Rivot bei JANNETTAZ u. MICHEL.

|                               | 10.   | 11.   | 12.   | 13.   | 14.   | 15.   |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| PbO                           | 80.20 | 80.13 | 80.80 | 80.85 | 81.88 | 80.97 |
| Cl                            | 2.52  | 2.59  | 2.65  | 2.57  | 2.53  | 2.54  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 16.12 | 15.65 | 15.58 | 15.01 | 15.80 | 15.94 |

10. bis 15. Pyromorphit aus — 10. British Columbien, gelbe Art; außerdem 0.59% CaO, 0.86 FeO, 0.41 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Spur CaFl<sub>2</sub>, 0.08 Unl.; Summe 100.78. BOWLES. — 11. ebendaher, graue Art; außerdem 0.56% CaO, 0.46 FeO, 0.90 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.05 Unl.; Smmme 100.34. BOWLES. — 12. grünlichgelber Pyromorphit aus der Broken Hill-Gegend; außerdem 0.38 CaO, Spur Fe, 0.28 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. J. C. H. MINGAYE, H. P. WHITE u. W. A. GREIG (*Records Geol. Surv. N. S. Wales* 8, 182; *Z. Kryst.* 43, 623; *C.-B.* 1907, II, 1109). — 13. glänzend hellbraune blumenkohlartige Anfüllungen der Höhlungen und Ueberwachnungen von Dolomitkristallen von Cusiñiriatic in Mexiko; außerdem 1.11 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.58 CaO, 0.22 MgO, H. UNGEMACH (*Bull. soc. franç. minér.* 33, (1910) 401). — 14. Reiner aus dem Anrep-Zachaeus Erbstollen bei Aegidienberg (Umgebung von Rheinbreitbach). R. BRAUNS (*C.-B. Miner.* 1909, 257; *C.-B.* 1909, I, 1829). — 15. Aus Schemnitz, mit 0.25 CaO Summe 99.70. C. HIDEGH (*Mathem. és term. tud. közlemények, Kiadja a magy. tud. Akadémia* 17, (1883?) 97; *Z. Kryst.* 8, (1884) 535). — Gef. in wasserhellen Kristallen von Dernbach bei Montabaur in Nassau 75.07% Pb, (0.30 Ca), 2.13 Cl, 21.27 PO<sub>4</sub>, (0.31 in HNO<sub>3</sub> Unl.), zusammen 99.08. A. HILGER (*N. Jahrb. Miner.* 1879, 129). — Gef. in dem von Broken Hill 6.57% Pb, 69.40 PbO, 2.26 Cl, 15.22 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, (Spnr P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0.62 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Spur CaO, 4.67 Gestein. 0.86 Feuchtigkeit), zusammen 99.60. J. C. H. MINGAYE (*Records Geol. Surv. N. S. Wales* 6, (1898) 116; *Z. Kryst.* 32, (1900) 300). — Licht orangefarbene hexagonale Kristalle (Färbung vielleicht durch Eisenphosphat) des sog. chromo-phosphate of lead von Leadhills mit 10.48% PbCl<sub>2</sub>, 89.04 Pb<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, samt 0.45 Eisenphosphat Summe 99.97. F. HEDDLE (*Miner. Mag.* 5, (1882) 1; *Z. Kryst.* 7, (1883) 199). — Hoch apfelgrüner Ueberzug aus dem Friedrich-Christian-Gang bei Schabbach nach PETERSEN mit 7.95% Pb, 68.60 PbO, 2.62 Cl, 16.25 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; samt 3.28 CaO, 0.61 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Spureh Cu und Fl) Smmme 99.31. F. SANDBERGER (*Unterss. über Erzgänge, 1. Heft, Wiesbaden* 1882; *Z. Kryst.* 7, (1883) 415). — Schalg-faseriger Pyromorphit aus Zähringen (Baden), fälschlich als *Eusynchit* bezeichnet, grüngelb, mit braunem (Zn.Pb<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) überzogen und mit SiO<sub>2</sub> sowie (Ca,Pb)<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> gemengt, ergab 76.39% PbO, 1.40 Cl, 11.24 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und mit 0.21 CaO, 1.93 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1.39 ZnO, 3.70 SiO<sub>2</sub>, 3.05 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> die Summe 99.31. C. BAERWALD (*Z. Kryst.* 7, (1883) 172). — Andere Analysen bei C. F. RAMMELSBERG (*Handb. Mineralchem., 2. Aufl., Leipzig* 1875, II, 299; *1. Ergänz.* 1886, 193; *2. Ergänz.* 1895, 141).

In einigen Pyromorphiten ist PbCl<sub>2</sub> durch CaCl<sub>2</sub> vertreten, Pb<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> durch Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Pb<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [s. dieses] oder Bleivanadat. Die kalkhaltigen Erze kann man mit FUCHS (*N. Jahrb. Miner.* 1867, 824; *J. B.* 1867, 1001) als Gemische von Apatit und Pyromorphit betrachten. Die As enthaltenden schm. auf der Kohle vor dem Lötrohr unter Reduktion zu Blei. H. ROSE. — Ein Mineral von Roure in der Umgegend von Pontgibaud (Dept. Pnyde-Dôme) tritt in braunen traubigen MM. auf und hat eine gewisse Aehnlichkeit mit Miesit [s. unter Pb, Ca, P]. Ein anderes aus der Brousse-Grube bildet auf Quarz oder Bleiglanz zu Bändern vereinigte grauliche Warzen und ist auf der Oberfläche durch kleine Prismen von hellbraunem Pyromorphit genarbt. Beide schm. vor dem Lötrohr zu dem für Pyromorphit charakteristischen weißlichen polyedrischen Korn. F. GONNARD (*Bull. soc. franç. minér.* 5, (1882) 44).

β) Mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O. — Man gießt in sd. PbCl<sub>2</sub>-Lsg. einen Ueberschuß von sd. Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>-Lsg., kocht noch einige Zeit und wäscht mit sd. W. — Beim Glühen im Glasrohr entweichen etwas PbCl<sub>2</sub> und das H<sub>2</sub>O. Krist. und erglüht nach dem Glühen vor dem Lötrohr beim Erkalten. — Unl. in W.; ll. in verd. HNO<sub>3</sub>. Konz. HNO<sub>3</sub> verwandelt in wl. Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.Pb<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. HEINTZ (*Pogg.* 73, (1848) 119).

|                                                                                   |      |        | HEINTZ. |
|-----------------------------------------------------------------------------------|------|--------|---------|
| 10Pb                                                                              | 2070 | 75.85  | 75.17   |
| 2Cl                                                                               | 71   | 2.60   | 2.70    |
| 3P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                                    | 426  | 15.61  | 15.46   |
| 90                                                                                | 144  | 5.28   | } 5.94  |
| H <sub>2</sub> O                                                                  | 18   | 0.66   |         |
| Pb <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> H <sub>2</sub> O | 2729 | 100.00 | 100.00  |

b) PbCl<sub>2</sub>, 2Pb<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. — Man gießt in PbCl<sub>2</sub>-Lsg. eine zum Ausfällen des Pb ungenügende Menge Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, kocht den Nd. mit W. aus und wäscht mit h. W. — Erhitzen färbt gelb unter Verflüchtigung von PbCl<sub>2</sub>. Der Rest scheint in a, α) übergegangen zu sein und wird in der Hitze nicht mehr gelb. Kristallisiert und erglüht nach dem Glühen vor dem Lötrohr beim Erkalten. HEINTZ.

|                                                                 |      |        | HEINTZ. |
|-----------------------------------------------------------------|------|--------|---------|
| 7Pb                                                             | 1449 | 76.26  | 75.34   |
| 2Cl                                                             | 71   | 3.74   | 3.56    |
| 2P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                  | 284  | 14.95  | 15.03   |
| 60                                                              | 96   | 5.05   | 6.07    |
| Pb <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> | 1900 | 100.00 | 100.00  |

c) PbCl<sub>2</sub>, 2PbHPO<sub>4</sub> [2?]. — Dies ist die Zus. des kristallinischen Nd. nach b). — Bei 100° sehr langsam wasserfrei. [Keine Analyse.] GERHARDT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 22, (1848) 505).

D. *Bleibromidphosphat*. PbBr<sub>2</sub>, 3Pb<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. — *Bleibromapatit*. — Schm. von 12 T. Pb<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> mit 5 T. PbBr<sub>2</sub> sowie einem großen Ueberschuß von NaBr, und Waschen. — Gelblichweißes kristallinisches Pulver aus durchsichtigen hexagonalen Blättern oder sehr kurzen kleinen Prismen. Ll. in verd. HNO<sub>3</sub>. — Gef. [welcher Bestandteil aus der Differenz?] 13.12% PbBr<sub>2</sub>, 86.88 Pb<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (ber. 13.09, 86.91). A. DITTE (*Compt. rend.* 96, (1883) 846; *Ann. Chim. Phys.* [6] 8, (1886) 521 [II]).

E. *Bleiphosphorjodid*. 3PbJ<sub>2</sub>, PJ<sub>3</sub>, xH<sub>2</sub>O. α) *Wasserfrei*. — Aus β) bei etwa 45°. Bildungswärme PJ<sub>3</sub>, 3PbJ<sub>2</sub> = +4.7 WE. — Lösungswärme (in 40 T. W. von 15°) +27.6 WE. A. MOSNIER (*Ann. Chim. Phys.* [7] 12, (1897) 420).

β) *Mit 12 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Aus der mit PbJ<sub>2</sub> gesättigten sd. konz. Lsg. von PJ<sub>3</sub> in rauchender HJ. Bildungswärme +8 WE. — Gelbliche Nadeln. Gegen 45° wasserfrei. Lösungswärme +2.5 WE. — W. und A. zers. MOSNIER.

|                                                      |       | MOSNIER. |       |
|------------------------------------------------------|-------|----------|-------|
| Pb                                                   | 30.88 | 30.77    | 30.72 |
| P                                                    | 1.54  | 1.61     | 1.62  |
| J                                                    | 56.83 | 56.67    | 56.70 |
| H <sub>2</sub> O                                     | 10.74 | 10.75    | 10.76 |
| Pb <sub>3</sub> PJ <sub>3</sub> , 12H <sub>2</sub> O | 99.99 | 99.80    | 99.80 |

F. *Bleijodidphosphat*. PbJ<sub>2</sub>, Pb<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. — *Jodbleiwagnerit*. — Bei Luftabschluß möglichst kurzes Schm. von überschüssigem NaJ mit einem Gemisch aus 2 T. Pb<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und 1 T. PbJ<sub>2</sub>; Auswaschen der erkalteten Schmelze. — Goldgelbe kleine Prismen, oft in Bündeln. — Gef. 37.62% PbJ<sub>2</sub>, 62.38 Pb<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [welcher Bestandteil aus der Differenz?] (ber. 36.21, 63.79). DITTE (II, 532).

## Blei und Bor.

A. *Bleiborid* [?]. — B (amorph) löst sich nicht merklich in geschm. Blei. H. GIEBELHAUSEN (*Z. anorg. Chem.* 91, (1915) 251).

B. *Bleiborate*. a) *Allgemeines und Verschiedenes*. — PbO und B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind unterhalb etwa 620° im Schmelzfluß begrenzt mischbar. Schmelzen mit 0 bis 0.0725 Aeq. PbO auf 1 Aeq. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erstarren beim Abkühlen als Emulsionen. W. GUERTLER (*Z. anorg. Chem.* 40, (1904) 225). — 112 T. PbO und 24 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> liefern beim Schm. ein gelbes sehr weiches Glas. Dieses isoliert vollständig; erweicht schon unter sd. Oel und läuft in H<sub>2</sub>S durch B. von PbS stark an. Bei 48 T. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist das Glas weniger gefärbt und härter, bei 72 T. fast farblos und so hart wie Flintglas, aber von viel stärkerem Brechnungsvermögen. FARADAY (*Pogg.* 18, (1830) 561). — Bestimmte chem. Verbb. sind nur PbO, 3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Pb(BO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O. H. V. THOMPSON (*Trans. Ceram. Soc.* 18, (1918/19) 510; *J. Soc. Chem. Ind.* 39, (1920) A. 230).

b) *Basisch*. b<sup>1</sup>) 8PbO, 3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 8H<sub>2</sub>O. — Auswaschen von b<sup>2</sup>) mit h. Wasser. H. ROSE (*Pogg.* 87, 470; *J. B.* 1852, 315).

b<sup>2</sup>) 2PbO, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2H<sub>2</sub>O. — 1. Aus h. sehr verd. Lsgg. von Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. ROSE. — 2. Auswaschen von b<sup>4</sup>) mit k. Wasser. ROSE.

b<sup>3</sup>) 9PbO, 5B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 9H<sub>2</sub>O. — Aus k. sehr verd. Lsgg. von Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> und Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. ROSE.

b<sup>4</sup>) 4PbO, 3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5H<sub>2</sub>O. — 1. Aus gleichen Mol. Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> und Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in der Kälte. ROSE. K. Lsgg. liefern Ndd. von unbestimmter Zus. THOMPSON. — 2. Auswaschen von b<sup>5</sup>) mit h. Wasser. ROSE.

b<sup>5</sup>) 6PbO, 5B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 6H<sub>2</sub>O. — Aus h. konz. Lsgg. von Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> und Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. ROSE.

c) *Normal*. PbO, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O. *Bleimetaborat*. Pb(BO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O. — 1. Fällen eines normalen Pb-Salzes mit Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-Lsg., 12- bis 14-stündiges Digerieren mit starkem NH<sub>3</sub> und Trocknen bei 100°. TH. J. HERAPATH (*Phil. Mag.* [3] 34, 375; *J. B.* 1849, 227; *Pharm. C.-B.* 1849, 581). [S. a. d<sup>2</sup>)] — 2. Vermischen k. konz. Lsgg. von Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> und Auswaschen des Niederschlags. H. ROSE. Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> muß im Ueberschuß sein. THOMPSON. — 3. Scheint sich auch zu bilden bei unvollständiger Fällung von basischem Bleiacetat durch Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-Lsg. oder durch eine Lsg. von 2PbO, 3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4H<sub>2</sub>O oder PbO, 2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4H<sub>2</sub>O in Säure und Uebersättigen mit NH<sub>3</sub>. HERAPATH. — Weißes Pulver. Bei 120° bis 150° beginnt H<sub>2</sub>O-Abgabe; vollständig ohne Farbenänderung bei anhaltendem Erhitzen auf 230° bis 260°. Schm. vor dem Lötrohr zu einem farblosen Glase von D. 5.5984, das weicher als Flintglas ist. HERAPATH. Tropfengew. des geschm. beim Schmp.: 185 (W. bei 0°=100). S. MOTYLEWSKI (*Z. anorg. Chem.* 38, (1904) 410). Das geschm. hat die magnetische Drehung der Polarisationssebene des Lichtes 1.405 (1.439), Brechungsindex 1.7800 (1.7800). H. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* [5] 12, 5; *J. B.* 1873, 190). — Das zu Stücken gepreßte Pulver leitet el. bis etwa 340° fast gar nicht, vorzüglich, wenn es plastisch zu werden beginnt. J. ROSENTHAL (*Wied. Ann.* 43, (1891) 720). — Unl. in W. und in A. Ll. in verd. HNO<sub>3</sub> und in sd. Essigsäure. Aus den Lsgg. durch viel überschüssiges NH<sub>3</sub> wieder fällbar. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, sd. KOH und NaOH zers. HERAPATH. L. in wasserfreiem Hydrazin (0.02 g in 1 ccm). Die schlecht elektrisch leitende Lsg. scheidet an der Kathode einen schwarzen Nd, l. in HCl, ab. T. W. B. WELSH u. H. J. BRODERSON (*J. Am. Chem. Soc.* 37, (1915) 819). — Von ZnO lösen sich in 100 g wasserfreiem Bleiborat bei 1000° 60 bis 70 g, bei 850° 50 bis 60. A. D.

HOLDCROFT (*Trans. Engl. Ceram. Soc.* 9, 37; *Sprechsaal* 44, 85; *C.-B.* 1911, I, 1039). — [S. a. die Verwendung auf S. 161.]

|                                                       |     | HERAPATH. |        |
|-------------------------------------------------------|-----|-----------|--------|
| PbO                                                   | 223 | 71.70     | 71.66  |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                         | 70  | 22.51     | 21.83  |
| H <sub>2</sub> O                                      | 18  | 5.79      | 6.51   |
| PbO, B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O | 311 | 100.00    | 100.00 |

d) *Sauer. Bleipolyborate.* d<sup>1</sup>) 3PbO, 4B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, xH<sub>2</sub>O. — Aus Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> durch überschüssiges Na<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O in der Kälte oder Hitze. TÜNNERMANN (*Kastn. Arch.* 20, (1830) 8). [S. unter d<sup>2</sup>.]

d<sup>2</sup>) 2PbO, 3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4H<sub>2</sub>O. — Fällen von Bleisalzlg. mit überschüssigem Na<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, SOUBEIRAN (*J. Pharm.* 11, (1826) 31), mit reichlich überschüssigem in der Siedhitze (Trocknen bei 100°), HERAPATH, mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, 4B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In Lsg. bleibt B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit sehr wenig Blei. SOUBEIRAN. Auf die zuerst erwähnten Weisen entsteht Pb(BO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O. THOMPSON. — Weißes Pulver. Verliert bei 180° bis 200° 2 Mol. H<sub>2</sub>O. Schm. vor dem Lötrohr zu einem Glase von D. 5.2352, das fast ebenso hart wie Flintglas ist. HERAPATH.

|                                                          |     | HERAPATH. |        |
|----------------------------------------------------------|-----|-----------|--------|
| 2PbO                                                     | 446 | 61.25     | 62.31  |
| 3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                           | 210 | 28.85     | 28.29  |
| 4H <sub>2</sub> O                                        | 72  | 9.90      | 9.40   |
| 2PbO, 3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 4H <sub>2</sub> O | 728 | 100.00    | 100.00 |

d<sup>3</sup>) PbO, 2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4H<sub>2</sub>O. — Kochen von PbO, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O oder feuchtem 2PbO, 3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4H<sub>2</sub>O mit konz. Borsäurelg. Trocknen bei 100°. — Leichtes amorphes Pulver. Verliert bei 200° bis 230° 3 Mol. H<sub>2</sub>O. Schm. vor dem Lötrohr zu einem blasigen Glase, das etwas härter als Flintglas ist. HERAPATH.

|                                                         |     | HERAPATH. |        |
|---------------------------------------------------------|-----|-----------|--------|
| PbO                                                     | 223 | 51.26     | 52.25  |
| 2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                          | 140 | 32.19     | 31.81  |
| 4H <sub>2</sub> O                                       | 72  | 16.55     | 15.94  |
| PbO, 2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 4H <sub>2</sub> O | 435 | 100.00    | 100.00 |

d<sup>4</sup>) 3PbO, 8B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, xH<sub>2</sub>O. — Aus Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. durch schwach sauer gemachte Na<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Lsg. TÜNNERMANN.

d<sup>5</sup>) PbO, 3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — Ist sicher eine Verb. THOMPSON. — Zusammenschm. von B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit PbCO<sub>3</sub> und Behandeln der erkalteten Schmelze mit Wasser. LE CHATELIER (*Bull. soc. chim.* [3] 21, (1899) 35).

C. *Borbleifluoride. Bleifluorborate.* a) *Normal.* 2BF<sub>3</sub>, PbF<sub>2</sub>. — FISCHER u. THIELE geben keine Formel an. — Man fügt zu Fluorborsäure, BERZELIUS, die von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und freier HFl durch etwas PbCO<sub>2</sub> befreit ist, F. FISCHER u. K. THIELE (*Z. anorg. Chem.* 67, (1910) 304), so lange in kleinen Anteilen PbCO<sub>3</sub>, bis ein Nd. entsteht, BERZELIUS, bis Kongorot nicht mehr gebläut wird, FISCHER u. THIELE (304), dampft bis zur Sirupdicke ein und läßt abkühlen, BERZELIUS, oder verdunstet im Exsikkator über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oder kühlt die konz. Lsg. auf 0° ab. FISCHER u. THIELE (305). — Lange Nadeln; durch langsames Verdunsten kurze vierseitige Säulen oder Tafeln. BERZELIUS. Läßt sich wegen der außergewöhnlichen Zerfließlichkeit nicht von der Mutterlauge befreien und trocknen. FISCHER u. THIELE (305). Schmeckt süß zusammenziehend, hinterher säuerlich. BERZELIUS. W. löst teilweise zu einer sauer reagierenden Fl. unter Hinterlassung eines basischen Salzes. FISCHER u. THIELE (305). Längeres Kochen mit W. oder A. zers. auf diese Art. BERZELIUS.

b) *Sauer*. — S. unter a). Ueber die Darst. in Lsg. und die Elektrolyse s. S. 125 u. 126.

c) *Basisch*. — 1. An der Bleianode bei Elektrolyse der fast neutralen Lsg. von  $\text{PbCO}_3$  in Fluorborsäure. FISCHER u. THIELE (309). — 2. Kochen von a) mit W. oder Alkohol. BERZELIUS. A. in Mengen, die von der Menge freier Säure abhängig sind, fällt aus Lsgg. von b) basisches Salz, das organischen Stoff enthält und kein einheitlicher Körper zu sein scheint. FISCHER u. THIELE (305). — 3. Von anderer Zus. durch Erhitzen von a) mit  $\text{PbO}$ . — Leicht schmelzbar. BERZELIUS. Der weiße Nd. nach (1) ist stark hygroskopisch. FISCHER u. THIELE. W. nimmt ein basisches Pb-Salz auf. Seine Lsg. wird durch  $\text{CO}_2$  zers. BERZELIUS.

D. *Bleichloridborat*.  $\text{PbCl}_2, \text{PbO}, \text{B}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$ . — Einmal erhalten. — Man mischt sd. konz. Lsgg. von  $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_5$  und  $\text{PbCl}_2$ , wäscht mit lauwarmem W. und trocknet neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . K. W. wirkt nicht, h. zers. langsam in die Bestandteile. — Nd. aus mkr. Nadeln. Verliert sein  $\text{H}_2\text{O}$  gegen  $200^\circ$ . Schm. bei schwacher Rotglut zu einer hell bernsteingelben Perle, die k. fast farblos und etwas opalisierend ist; bei Rotglut auf Kohle oder Platin ohne Dampf, wird nach und nach dunkler und dicker wie geschmolzener S und erstarrt beim Erkalten schnell zu einer strohgelben undurchsichtigen zerbrechlichen strahlig-kristallinischen M., die der Molybdänsäure sehr ähnelt. HERAPATH.

|                                                                  |        | HERAPATH. |
|------------------------------------------------------------------|--------|-----------|
| Pb                                                               | 70.28  | 72.45     |
| Cl                                                               | 12.05  | 13.17     |
| $\text{B}_2\text{O}_3$                                           | 14.62  | 10.79     |
| $\text{H}_2\text{O}$                                             | 3.05   | 3.59      |
| <hr/>                                                            |        |           |
| $\text{Pb}_2\text{Cl}_2\text{B}_2\text{O}_4, \text{H}_2\text{O}$ | 100.00 | 100.00    |

## Blei und Kohlenstoff.

I. **Blei und Kohlenstoff allein.** *Bleicarbonid* (?). — 1. Pb löst 0,094% C bei  $1555^\circ$ . O. RUFF u. B. BERGDAHL (*Z. anorg. Chem.* 106, (1919) 76). Pb verflüchtigt sich beim Glühen mit C; Bleicarbonid sublimiert in schwarzen metallglänzenden Flitterchen. JOHN (*Berl. Jahrb.* 1820, 320). — 2. Durch Glühen des Bleitartrats oder -acetats bei Luftabschluß erhält man eine kohlige M., die sich an der Luft entzündet unter B. von  $\text{PbO}$ . PROUST. — 3.  $\text{Pb}(\text{CN})_2$  oder ein feines Gemenge von  $\text{PbO}$  und C gibt beim Glühen ein schwarzes Pulver, das erst beim Erhitzen an der Luft verbrennt, wobei sich Pb-Kügelchen ausscheiden. BERZELIUS.

## II. Blei, Kohlenstoff und Wasserstoff. *Bleitri- und -tetraalkyle*. —

Sind aus  $\text{Pb}^{\text{II}}$ -Verbb. darstellbar; z. B.  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  aus Nb-Na und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ ,  $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$  entsprechend oder aus  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ . — Auf diese Verbb. kann hier nicht näher eingegangen werden. — Dasselbe gilt von den *Trialkylbleichloriden*, von denen z. B.  $\text{Pb C}_2\text{H}_5_3\text{Cl}$  durch Kochen der Lsg. von Mg in abs. äther. Aethyljodid mit festem  $\text{PbCl}_2$ , P. PFEIFFER u. P. TRUSKIER (*Ber.* 37, (1904) 1125), entsteht. Aehnlich bildet sich aus Benzolbromid das *Tetraphenylblei*  $\text{Pb C}_6\text{H}_5_4$ . Ans ihm und sd.  $\text{HNO}_3$  ist *Diphenylbleinitrat*  $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{NO}_3)_2$ , aus der Lsg. von  $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  in  $\text{CS}_2$  durch Cl das *Diphenylbleichlorid*  $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ , durch Br in  $\text{CS}_2$ -Lsg. *Diphenylbleibromid*  $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ , POLIS (*Ber.* 20, (1887) 721, 3332), darstellbar. Diese Verbb. liefern *Additionsverbb.* mit  $\text{NH}_3$ , z. B.  $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_2, 2\text{NH}_3$  bzw.  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PbCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ , und mit Pyridin, wie  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$  allein oder noch mit 2 Mol. Py., entsprechend das Chlorid und Bromid. P. DISSELKAMP (*Beiträge zur Kenntnis der Molekülverbb. der organ. Zinn- u. Bleihalogenide*, Dissert., Zürich [Borna-Leipzig] 1908, 53).

III. **Blei, Kohlenstoff und Sauerstoff.** A. *Bleicarbonate*. A<sup>1</sup>. *Allgemeines über Kristalloide*. — Die basischen und das normale können als Abkömmlinge der hypothetischen Orthokohlensäure  $\text{C}(\text{OH})_4$  betrachtet werden. L. FALK (*Chem. Ztg.* 34, (1910) 567). [Vgl. dazu J. F. SACHER (*Chem. Ztg.* 34, (1910) 737, 833).] Das trifft für Blei-

weiß [s. dieses] nach seinem Verhalten gegen  $MgCl_2$ -Lsg. nicht zu. H. HOR (*Chem. Ztg.* 34, (1910) 784).

1. In der Natur findet sich das basische Carbonat  $2PbO, Pb(OH)_2, PbCO_3$  als *Plumbonakrit*,  $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$  als *Hydrocerussit*, das normale  $PbCO_3$  als *Cerussit*. Dieses bildet Doppelverbb. mit  $PbSO_4$  als *Leadhillit*, mit  $PbCl_2$  als *Phosgenit*, Gemenge mit  $CaCO_3$  als *Plumbocalcit*. Von den techn. dargestellten Farben wird dem *Bleiweiß* gewöhnlich die Formel  $Pb(OH)_2, 2PbCO_3$  gegeben; russisches oder hebräisches besteht nach FALK (567) der Hauptmenge nach aus  $PbO, 2Pb(OH)_2, 5PbCO_3$ . Auch  $PbCO_3$  wird als *Bleiweiß* (Niederschlagsbleiweiß) bezeichnet. — 2. Fälln von Bleisgg. mit Alkalicarbonat liefert in der Kälte normales, in der Hitze basisches Bleicarbonat. LEFORT (*J. Pharm. Chim.* [3] 15, (1849) 26). [S. a. S. 144, 164, 168, sowie unter A<sup>2</sup>, a) und e, β]. Enthält (gegenüber 0.1 Aeq.  $PbO$ ) die fällende  $Na_2CO_3$ -Lsg. 0.02 Aeq./l  $CO_2$ , so bildet sich bei längerem Stehen in gewöhnlicher Temp.  $3PbO, H_2O$ ; bei 0.09 bis 0.12  $CO_2$  die Verb.  $5PbO, 3CO_2$ ; bei 0.15 die Verb.  $3PbO, 2CO_2$ ; bei 0.2  $CO_2$  das normale  $PbCO_3$ . Bei den dazwischen liegenden  $CO_2$ -Konz. sind die Bodenkörper Gemenge. D. STRÖMHOLM (*Ark. Kem. Min.* 2, (1906) Nr. 16, 6 [II]). Gleiche Mol.  $Pb(NO_3)_2$  (gel. in 10 T. k. W.) und  $Na_2CO_3$  liefern einen Nd. von  $7PbO, 6CO_2, 2H_2O$ , der bei 100° bis 150°  $H_2O$  abgibt und  $CO_2$  aufnimmt, sodaß seine Zus. sehr nahe  $PbCO_3$  wird. Sd. oder verdünntere k. Lsgg. geben  $4PbO, 3CO_2, H_2O$ , das sich bei 150° in  $5PbO, 4CO_2, H_2O$  verwandelt. Das dabei aufgenommene  $CO_2$  geht bei 200° wieder fort. H. ROSK (*Pogg.* 84, (1851) 59; *J. prakt. Chem.* 54, (1854) 24). Vermutlich bilden sich Gemische verschiedener Verb., deren prozentische Zus. bisweilen zufällig auf eine Formel stimmen kann. M. PLEISSNER (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 26, (1907) 414). In sd. Lsgg. entsteht, wenn wenig  $Na_2CO_3$  zu einem großen Ueberschuß von  $Pb(NO_3)_2$  gesetzt wird, ein Nd. mit 11.23%  $PbO$ , 87.69  $PbCO_3$ , 1.10  $H_2O$ ; bei Zusatz von so viel  $Na_2CO_3$ , daß die  $Pb(NO_3)_2$ -Lsg. gerade alkal. ist, ein Nd. mit 5.15  $PbO$ , 94.33  $PbCO_3$ , 0.59  $H_2O$ ; bei Zufügen von überschüssigem  $Pb(NO_3)_2$  zu  $Na_2CO_3$  ein Nd. mit 0.69  $PbO$ , 99.12  $PbCO_3$ , 0.29  $H_2O$ . PHILLIPS (*Chem. Soc. Quart. J.* 4, (1852) 165). Reibt man 100 g  $Pb(C_2H_3O_2)_2, 3H_2O$  oder  $Pb(NO_3)_2$  mit 100 g  $Na_2CO_3, 10H_2O$  zusammen und wäscht mit W., so bleibt ein dichtes schwach basisches Bleicarbonat zurück, dessen Zus. zwischen der von  $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$  und  $PbCO_3$  liegt. K. FEIST (*Arch. Pharm.* 247, (1909) 439). — 3.  $CO_2$  fällt aus konz.  $Pb(C_2H_3O_2)_2$ -Lsg. kristallinisches  $PbCO_3$  [s. a. dieses]; aus hinreichend verd., aus der die durch Hydrolyse gebildete Essigsäure fort gekocht ist,  $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$ . Aus 2 n.-Lsg. scheidet sich nahe dem Sdp. ein wechselndes Gemenge von normalem und basischem Carbonat ab. A. ALTMANN (*Z. anorg. Chem.* 52, (1907) 225). Im Gärkeller einer Brauerei bildete sich auf  $Pb$ , das mit Al in Berührung war, ein Bleicarbonat neben Bleiacetat, wohl aus diesem. C. REICHIARD (*Pharm. C.-H.* 52, (1911) 1395). — 4.  $PbCO_3$  wird durch  $K_2CO_3$ -Lsg. in basisches Carbonat, dieses durch  $KHCO_3$ -Lsg. in  $PbCO_3$  übergeführt. Beide bestehen also bei bestimmtem Mischungsverhältnis von  $K_2CO_3$  und  $KHCO_3$  nebeneinander. Dieses Gleichgew. verschiebt sich mit steigender Gesamtalkali-Konz. nach höherem  $K_2CO_3$ -Gehalt, mit steigender Temp. nach höherem  $KHCO_3$ -Gehalt.  $Na_2CO_3$  und  $NaHCO_3$  verhalten sich ebenso, solange die gesamte Na-Konz. 0.07 n. nicht übersteigt. Bei höherem Na-Gehalt bildet sich dagegen unter bestimmten Bedingungen  $NaPb_2(OH)(CO_3)_2$  das mit steigendem Na-Gehalt immer beständiger wird. FR. AUERBACH u. H. PICK (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 45, (1913) 113; *Z. Elektrochem.* 19, (1913) 827). — Durch  $Na_2CO_3$  aus  $Pb(NO_3)_2$  [in der Kälte oder Hitze?] erhaltene mkr. Kristalle sind vorwiegend sternförmig; aus  $Pb(C_2H_3O_2)_2$  erhaltene bilden ein unregelmäßiges Netzwerk. J. SCOTT (*Chem. Trade J.* 65, (1919) 327).

A<sup>2</sup>. Basisch. a) *Allgemeines und unbestimmte Verbindungen.* — S. a. unter A<sup>1</sup>. — Die allgemeine Formel ist  $mPbO, nPb(OH)_2, pPbCO_3$ . FALK (567). Die Verb. mit gerader Anzahl von  $CO_2$ -Mol. (z. B.  $Pb(OH)_2, 2PbCO_3$  und sein Polymeres) entstehen nur bei höherer Temp. durch Spaltung höher basischer Carbonate oder durch Hydrolyse und sind Hauptbestandteil des Kammerbleiweißes. Die mit ungerader Anzahl von  $CO_2$ -Mol. ( $PbO, PbCO_3$



und die von dieser hypothetischen Verb. durch Addition von 1 und 2 Mol. Pb(OH)<sub>2</sub>,2PbCO<sub>3</sub> abgeleiteten Verbb. PbO,Pb(OH)<sub>2</sub>,3PbCO<sub>3</sub> und PbO,2Pb(OH)<sub>2</sub>,5PbCO<sub>3</sub> sind nur in der Kälte oder in mäßiger Wärme beständig. Die letztere Verb. bildet den Hauptbestandteil des holländischen und russischen Bleiweißes. FALK (938). — 1. Aus Pb und CO<sub>2</sub>-haltigem W. oder H<sub>2</sub>O-haltiger Luft. Siehe S. 96, 97, 203 unter C, b) (VON BONSDORFF) und unter c). — 2. PbO zieht an der Luft langsam CO<sub>2</sub> an. [Alte Angabe.] Geht man von PbO (oder Pb+O) aus, so bildet sich umso mehr PbO,2Pb(OH)<sub>2</sub>,5PbCO<sub>3</sub> (d. h. das Bleiweiß wird umso besser), je geringer der Teildruck des CO<sub>2</sub> im vorhandenen Raum ist, je langsamer also das Verf. verläuft. FALK (567). — 3. Aus Pb-Lsgg. und Alkalicarbonat, namentlich in der Hitze. In dieser streben alle, selbst die unl., Pb-Verbb. in das stabile Pb(OH)<sub>2</sub>,2PbCO<sub>3</sub> [s. 434] überzugehen, wenn die Ionen [NaCO<sub>3</sub>]', [CO<sub>3</sub>]' und [OH]' auftreten können. R. SALVADORI (*Gazz. chim. ital.* 34, (1904) I, 92). — 4. Durch Schütteln von PbCO<sub>3</sub> mit wechselnden Mengen Pb<sub>3</sub>O<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> und mit W. bei 18° bildet sich nur Pb<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. PLEISSNER (418). Bei der Darst. aus PbCO<sub>3</sub> und PbO [in Ggw. von W.] ist ein Katalysator, wie Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, nötig [s. a. f], zum Unterschied von der B. der basischen Sulfate und Chromate. FALK (568). — 5. Aus der Lsg. von 2PbO,Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (aus 4%ig. Essigsäure) bildet CO<sub>2</sub> (mäßig oder stark konz.), in das die umlaufende Lsg. wiederholt gespritzt wird, bei langsamer Einw. kolloides Pb(OH)<sub>2</sub>,PbCO<sub>3</sub> (mit 8.6% CO<sub>2</sub> oder wenig mehr), bei schnellerer ein mehr CO<sub>2</sub> (9 bis 10%), aber weniger als Pb(OH)<sub>2</sub>,2PbCO<sub>3</sub> enthaltendes Prod. Bei weiterer Einw. wird in ständig steigendem Maße CO<sub>2</sub> gebunden, bis PbCO<sub>3</sub> (etwa 16.6% CO<sub>2</sub>) entstanden ist. Dann fällt kein neuer Nd. mehr, und der alte ändert seine Zns. nicht weiter. Die Rk. der Lsg. ändert sich ununterbrochen von stark alkal. bis schwach sauer. Geht sie durch den Neutralpunkt, so steigt die scheinbare D. des Nd. plötzlich und scharf, während sie nachher, wie vorher, wieder allmählich wächst. Jene Erscheinung ist aber nicht mit einer bestimmten Zus. des Nd. verbunden (gef. 11.0 bis 13.5% CO<sub>2</sub>), sondern auf Koagulation zurückzuführen. Sämtliche Prodd. enthalten kein freies Pb(OH)<sub>2</sub>, weil sie nicht merklich l. in wss. Rohrzucker sind. Zwischenverbb., wie Pb(OH)<sub>2</sub>,2PbCO<sub>3</sub> und Pb(OH)<sub>2</sub>,3PbCO<sub>3</sub>, entstehen nicht. Dies folgt auch daraus, daß die Menge Leinöl, die zur Herst. einer Paste erforderlich ist, mit der Zunahme des CO<sub>2</sub> oder der Abnahme der Mol.-Vol. von Pb(OH)<sub>2</sub>,PbCO<sub>3</sub> zu PbCO<sub>3</sub> von 12 auf 7% fällt, während die Zwischenverbb. nach ihrem Mol.-Vol. 19 und 26% Oel verlangen würden. E. EUSTON (*J. Ind. Eng. Chem.* 6, (1914) 202). — 6. Aus PbCO<sub>3</sub> und basischer Bleiacetatlg. entsteht in der Kälte PbO,Pb(OH)<sub>2</sub>,3PbCO<sub>3</sub>, wenn die Lsg., dagegen PbO,2Pb(OH)<sub>2</sub>,5PbCO<sub>3</sub>, wenn PbCO<sub>3</sub> im Ueberschuß ist; in der Hitze Pb(OH)<sub>2</sub>,2PbCO<sub>3</sub>. FALK (937). [S. a. die betr. Verbb.] — Carbonate, die mehr PbO als Pb(OH)<sub>2</sub>,2PbCO<sub>3</sub> enthalten, gehen bei der Einw. von W. infolge Aufnahme von CO<sub>2</sub> in jene Verb. über. J. F. SACHER (*Chem. Ztg.* 34, (1910) 7:37 [I]. Dies trifft für PbO,2Pb(OH)<sub>2</sub>,5PbCO<sub>3</sub> nicht zu. FALK (737). — Ggw. von freiem PbO läßt sich durch Trübung 1%ig. HgCl<sub>2</sub>-Lsg. (Pfund'sche Rk.) einfacher und zuverlässiger durch Rötung von Phenolphthalein (Verreiben mit etwas W.) nachweisen. SACHER (I, 1262). — Einw. der Wärme siehe unter PbCO<sub>3</sub>.

b) 4PbO,CO<sub>2</sub>,H<sub>2</sub>O. Bzw. 2PbO,Pb(OH)<sub>2</sub>,PbCO<sub>3</sub>. — Natürlich als *Plumbonakrit*. — Kristalle vielleicht hexagonal. — Gef. 92.85% PbO, 4.76 CO<sub>2</sub>, 2.01 H<sub>2</sub>O, 0.76 Unl. (ber. 93.50, 4.61, 1.89). M. F. HEDDLE (*Miner. Mag.* 8, (1889) 200; *Am. J. sci. (Sill.)* [3] 38, (1889) 250). — Hierher gehört auch vielleicht der als „Bleihydrocarbonat“ angesehene *Hydrocerussit*, den NORDENSKIÖLD (*Geol. Fören.* 3, (1877) 381) als weißen Ueberzug auf Blei von Långban fand.

c) 2PbO,CO<sub>2</sub>,H<sub>2</sub>O(?). Bzw. Pb(OH)<sub>2</sub>,PbCO<sub>3</sub>[?].  $\frac{1}{2}$  basisches kohlensaures Bleioxyd. — S. Analysen von STALMANN. — 1. Bei längerem Stehen des mit W. bedeckten Pb an der freien Luft. DELAVILLE (*Gehl.* [2] 2, (1806) 682); BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* 54, (1833) 146); YORKE (*Phil. Mag.* [3] 5, (1834) 82);

VON BONSDORFF (*Pogg.* 40, (1837) 207). [S. a. S. 96 unter e), 203 unter C, b.) Läßt man Pb an feuchter Luft anlaufen, schabt eine Stelle blank und übergießt es mit einer 15 cm hohen Schicht W., so setzt sich das Salz an der blanken Stelle als eine aus Kristallschuppen bestehende Vegetation ab. VON BONSDORFF. Pb bedeckt sich unter 0.3%ig. KOH mit einer Rinde von Carbonat [basisch]. A. VOGEL. Schütteln von gekörntem Pb mit W. an der Luft, GANNAL; VERSEPUY (*Compt. rend.* 16, (1843) 1327); mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. unter gelegentlichem Abschlämmen. PRECHTL (*J. prakt. Chem.* 2, (1834) 164). [Für Bleiweiß gehalten; s. a. bei diesem.] Dest. W., das auf Pb nicht wirkt, greift es [vgl. S. 105] nach Zusatz von 0.0015 bis 0.0001% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O unter B. von verschiedenen weißen oder hellgelben, leichten, schuppig-kristallinen, W.-haltigen Carbonaten an; ein mäßiger Ueberschuß, wie 0.0031% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, hebt diese Eigenschaft wieder auf. Auch ein Zusatz von 0.006 HNO<sub>3</sub> [vgl. S. 104] und weniger machen das W. wirksam, jeder Ueberschuß darüber wieder unwirksam. Das bei der Dest. zuerst übergehende W. ist sehr wirksam. STALMANN (*Dingl.* 180, (1866) 366). — 2. Mit W. bedecktes PbO bleibt längere Zeit an der Luft stehen. Es schwillt auf und zerfällt zu Flocken. VON BONSDORFF. — 3. Aus 2PbO, Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> zunächst bei langsamer Einw. von CO<sub>2</sub>. [Näheres s. unter a), S. 431], EUSTON, wahrscheinlich vor g<sup>4</sup>) [S. 437]. KLEIN. — Nimmt an der Luft CO<sub>2</sub> auf. L. in W. spurenweise. YORKE. Deckt nicht so gut wie Bleiweiß. VON BONSDORFF.

|                                        | VON BONSDORFF. |        | YORKE. |       |
|----------------------------------------|----------------|--------|--------|-------|
| 2PbO                                   | 446            | 87.80  | 86.51  | 89.00 |
| CO <sub>2</sub>                        | 44             | 9.66   | 9.93   | 7.66  |
| H <sub>2</sub> O                       | 18             | 3.54   | 3.55   | 2.83  |
| 2PbO,CO <sub>2</sub> ,H <sub>2</sub> O | 508            | 100.00 | 99.99  | 99.49 |

Von sehr wechselnder Zus. In 3 Proben gef. 87.96, 75.08, 86.45% PbO; 4.61, 20.32, 8.41 CO<sub>2</sub>; 7.43, 4.60, 5.14 H<sub>2</sub>O. STALMANN.

d) 7PbO,4CO<sub>2</sub>,2H<sub>2</sub>O. Bzw. PbO,2Pb(OH)<sub>2</sub>,4PbCO<sub>3</sub>. — 1. Zu frisch gefälltem Bleihydroxyd wird [vgl. 6PbO,N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,H<sub>2</sub>O, S. 239] allmählich unter Schütteln verd. [0.05 n.?] Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. gefügt, bis die Lsg. nur noch wenig Pb und CO<sub>2</sub> enthält. — 2. Man fügt mehr Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg., als nach (1) ermittelt wurde, auf einmal zu. — Weißes Pulver. D. STRÖMHOLM (*Z. anorg. Chem.* 38, (1904) 446 [I]).

|                                          | STRÖMHOLM. |       |        |        |
|------------------------------------------|------------|-------|--------|--------|
|                                          | nach       | (1)   | (2)    |        |
| PbO                                      | 88.04      | 87.88 | 87.82  | 87.62  |
| CO <sub>2</sub>                          | 9.93       | 10.05 | 10.25  | 10.25  |
| H <sub>2</sub> O                         | 2.03       | 2.04  | 2.13   | 2.13   |
| 7PbO,4CO <sub>2</sub> ,2H <sub>2</sub> O | 100.00     | 99.94 | 100.00 | 100.00 |

e) 5PbO,3CO<sub>2</sub>,xH<sub>2</sub>O. α) Mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O. Bzw. PbO,Pb(OH)<sub>2</sub>,3PbCO<sub>3</sub>.(?) — Man schüttelt mit dazwischen liegendem längeren Stehen (12 Stdn.) 100 g PbCO<sub>3</sub> in Pastenform mit 1 l Lsg. von 2PbO,Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. bis die Basizität der Lsg. einen Mindestwert erreicht hat, filtriert, wäscht und trocknet bei 60° bis 70°. Dabei wird CO<sub>2</sub> aufgenommen. — CO<sub>2</sub> wird an der Luft leicht aufgenommen. Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. (10%ig.) führt beim Kochen am Rückflußkühler und in der Druckflasche in g) über. (Unterschied von f.) FALK (I, 937).

|                                         | FALK. |       |          |
|-----------------------------------------|-------|-------|----------|
| PbO                                     | 88.13 | 87.25 | 87.42(?) |
| CO <sub>2</sub>                         | 10.43 | 10.53 | 10.54    |
| H <sub>2</sub> O                        | 1.42  | 2.03  | 2.00     |
| 5PbO,3CO <sub>2</sub> ,H <sub>2</sub> O | 99.98 | 99.81 | 99.96    |

Die Abweichungen der gef. von den ber. Zahlen erklären sich durch Aufnahme von CO<sub>2</sub> aus der Luft beim Waschen und Trocknen. Bei der B. werden auf 3 Mol. PbCO<sub>3</sub> genau 2 Mol. PbO aufgenommen. FALK (I, 937).

β) Mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O. Bzw. 2Pb(OH)<sub>2</sub>,3PbCO<sub>3</sub>. — Aus wss. Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. S. unter a). — Gef. in 1.3060 g 1.1351 g PbO, 0.1372 CO<sub>2</sub>, 0.0371 H<sub>2</sub>O [oder 86,91, 10,51, 2,84%], also PbO:CO<sub>2</sub>=1.64:1. STRÖMHOLM (II, 6).

f) 8PbO,5CO<sub>2</sub>,2H<sub>2</sub>O. Bzw. PbO,2Pb(OH)<sub>2</sub>,5PbCO<sub>3</sub>(?). — Kann als Verb. von 2 Mol. Pb(OH)<sub>2</sub>,2PbCO<sub>3</sub> mit der hypothetischen Verb. PbO,PbCO<sub>3</sub> aufgefaßt werden. FALK (937). Ist ein Gemenge von PbCO<sub>3</sub> oder g) mit PbO. J. F. SACHER (*Chem. Ztg.* 34, (1910) 1263 [I]). — 1. Man digeriert eine Paste (mit höchstens 25% W.) von PbCO<sub>3</sub> mit der äq. Menge PbO bei Ggw. von Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (nicht mehr als 1,5% des PbCO<sub>3</sub>) als Katalysator in der Kälte. In der Wärme entsteht g). Zur techn. Darst. verrührt man z. B. 100 kg PbCO<sub>3</sub>-Paste, die 19% W. und 1% (oder weniger) Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> enthält [vgl. FALK (I, 833)], in der Kälte mit 40,5 kg PbO. Das H<sub>2</sub>O wird begierig aufgenommen. Die M. wird steif und muß durch ständiges Zufügen von W. knetfähig erhalten werden. In 3 bis 4 Stdn. lassen sich 1000 kg Bleiweiß erzeugen. L. FALK (*Chem. Ztg.* 34, (1910) 568 [I]; *D. R.-P.* 241 005, 23. 6. 1909). Soll die Ausbeute quantitativ sein, so kann bei den angegebenen Mengenverhältnissen [s. aber dazu FALK (I, 833)] die Verb. nicht entstehen. SACHER (I, 832). Die Farbe wird erst nach langen Durcharbeiten völlig oder nahezu weiß. CO<sub>2</sub> der Luft muß zutreten. Das PbCO<sub>3</sub> bleibt im wesentlichen ungeändert, oder es bildet sich g) allein oder im Gemenge mit PbCO<sub>3</sub>. SACHER (I, 1262). Das Gemenge f) entsteht bei Verw. nicht zu kleiner Mengen, wenn bei möglichst niedriger Temp. (z. B. aus g) bei Luftabschluß) dargestelltes PbO allmählich zu möglichst fein verteiltem (z. B. frisch gefälltem) PbCO<sub>3</sub> gesetzt wird. J. F. SACHER (*Chem. Ztg.* 35, (1911) 326 [II]). Bei Verw. von 100 bis 1000 g PbCO<sub>3</sub> entsteht in wenigen Stunden Bleiweiß von höherer Deckkraft als nach dem Kammverf. M. KERSTMANN (*Chem. Ztg.* 34, (1910) 1322). Ans g) durch Verrühren mit PbO und wss. Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> nicht zu erhalten. FALK (I, 568). — 2. Die Verb. bildet den Hauptbestandteil des nach dem hebräischen Verf. aus PbO bei Ggw. von etwas Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> dargestellten russischen Bleiweißes, FALK (I, 567), auch des holländischen [s. 431, 438]. FALK (I, 938). In Jaroslaw mischt man gesiebte 20 bis 40% Pb enthaltende Glätte mit 4 bis 5% Bleizucker, befeuchtet mit sehr wenig W., läßt im gestampften Haufen über Nacht stehen [wobei die Temp. zunächst von selbst auf 50° steigt, um später wieder zu fallen, FALK (I, 567)], bringt die zerschnittene M. auf mit Leinwand bespannte Rahmen, läßt 3 Tage bei etwa 40° langsam verd. CO<sub>2</sub> wirken, entfernt die M. von den Rahmen, wiederholt die Behandlung von dem Befechten und Häufeln an ununterbrochen 3 bis 5 Monate, wobei die Menge des W. ganz allmählich auf die achtfache gebracht wird, bis beim Zerreiben zwischen den Fingern PbO nicht mehr wahrnehmbar ist, knetet schließlich mit W. zu einem gleichförmigen Brei durch, formt zu Hütchen oder gießt in Platten und trocknet. Das Prod. enthält 10,8 bis 11% CO<sub>2</sub>. FALK (I, 557). Das Verf. ist dasselbe wie das von BENSON verbesserte von BUTTON u. DYER, SACHER (I, 737); nicht. FALK (I, 737). [Vgl. g<sup>4</sup>, β<sup>3</sup>; H. TOMANN (*Farbenztg.* 1903/4, 279).] — 3. Aus dünnen Bleifäden, die mit Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. befeuchtet sind, nach (2) in besondern Kammern unter beschleunigter Zufuhr von CO<sub>2</sub>. Das Bleiweiß ist nicht so hochwertig wie das nach (2). FALK (I, 557). — 4. Aus PbCO<sub>3</sub> bei Ggw. von Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. durch gekörntes oder fein verteiltes Pb unter Luftzutritt. L. FALK (*D. R.-P.* 265 910, 19. 3. 1912). — Das russische Bleiweiß nach (2) hat große Deckkraft bei einem grauen bis gelblichen Ton. Die Anstriche werden aber nach einiger Zeit von selbst weiß. FALK (I, 557). — Nur bei niedriger Temp. beständig; zerfällt [in Pastenform] bei höherer in PbO und g). Von letzterer Verb. entsteht ein Teil aus zunächst gebildetem PbCO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O. FALK (I, 567). W. führt durch Hydrolyse nicht in g) über. FALK (I, 737). CO<sub>2</sub> der Luft und Feuchtigkeit verwandeln in g). SACHER (II, 326). Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. (10% ig.) zers. das getrocknete beim Kochen am Rückflußkühler und in der Druckflasche in 6 Stdn. nicht, führt das eben entstandene (in Pastenform) in g) über. FALK (I, 937). [Vgl. dazu SACHER (I, 1263).]

FALK.

KRETMANN.

|                  | nach  | (1)   | (2)         | (1)             |
|------------------|-------|-------|-------------|-----------------|
| PbO              | 87.45 | 87.35 | 87.4 bis 87 | 83.9 bis 87.2   |
| CO <sub>2</sub>  | 10.78 | 10.80 | 10.8 bis 11 | 10.82 bis 11.03 |
| H <sub>2</sub> O | 1.76  | 1.85  | 1.8 bis 2   | 1.8 bis 2.23    |

8PbO,5CO<sub>2</sub>,H<sub>2</sub>O 99.99 100.00

(1) Im Laboratorium dargestellt. Das Prod. enthält kein freies PbO (reagiert nicht auf 1%ige HgCl<sub>2</sub>-Lsg.). [H<sub>2</sub>O wohl aus der Differenz. P.] FALK (I, 568). — (2) Russisches Bleiweiß (techn.). FALK (I, 567). — Technisch. KENTMANN.

g) 3PbO,2CO<sub>2</sub>,H<sub>2</sub>O. Bzw. Pb(OH)<sub>2</sub>,2PbCO<sub>3</sub> = Pb<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.  $\frac{1}{3}$  basisches Bleicarbonat. g<sup>1</sup>) *Allgemeines*. — Ist eine Adsorptionsverb. [Näheres unter g<sup>4</sup>, a), S. 437], E. EUSTON (*J. Ind. Eng. Chem.* 6, (1914) 382); nach der Löslichkeit von PbCO<sub>3</sub> in 20%ig. wss. NaC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, keine feste Lsg., sondern eine gut definierte Verb. L. F. HAWLEY (*J. Phys. Chem.* 10, (1906) 654). Sie ist beständig und entsteht stets [vgl. A<sup>1</sup>, S. 430, und g<sup>3</sup>, β), S. 435] bei Ggw. der Ionen [NaCO<sub>3</sub>]<sup>'</sup>, [CO<sub>3</sub>]<sup>"</sup> und [OH]<sup>'</sup>. R. SALVADORI (*Gazz. chim. ital.* 34, (1904) I, 92). Das krist. (s. ALTMANN und SALVADORI [Darst. (1) und (2) unter g<sup>3</sup>, β)]) ist wohl als Polymeres 2Pb(OH)<sub>2</sub>,4PbCO<sub>3</sub> aufzufassen. L. FALK (*Chem. Ztg.* 34, (1910) 567, 937). — In der Natur als *Hydrocerussit*; auch als Nebenbildung beobachtet auf Kalkspat [Darst. (4) unter g<sup>3</sup>, α)] und beim Zerfressen von Bleidächern, die auf Eichenholz lagern, J. S. S. BRAME, sowie F. SOUTHERDEN (*J. Soc. Chem. Ind.* 37, (1918) 39, 85; C.-B. 1919, II, 499, 919); im Laboratorium dargestellt; in der Technik als *Bleiweiß* [nach der gewöhnlichen Annahme; s. aber auch f)] erzeugt. — Ans der Verb. bestehen zum größten Teil zahlreiche Sorten Bleiweiß und die kristallinischen Ueberzüge, die sich auf Pb in lufthaltigem W. bilden. BOURGEOIS (223, 224).

g<sup>2</sup>) *Hydrocerussit*. — In sehr kleinen Schnuppen, die vielleicht 2PbO,CO<sub>3</sub>,H<sub>2</sub>O sind, auf gediegenem Pb von Långban (Schweden). A. E. NORDENSKIÖLD (*Geol. Fören.* 3, (1877) 376; *Z. Kryst.* 2, (1878) 307). Schöner und in größeren Mengen neben andern Pb-Mineralien in Wanlockhead, Schottland. A. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* 8, (1885) 35). Dieselben Kristalle vereinzelt in den Bleischlacken von Laurion [S. 345], selten mit Cerussit in den Silikatschlacken, häufiger in kleinen Nestern in den PbO-Nieren. LACROIX u. DE SCHULTEN (81, 89). — Farblose oder weiße perlmutterglänzende viereckige Blättchen mit vollkommener Spaltbarkeit, NORDENSKIÖLD; dünne hexagonale Schnuppen mit schwacher negativer Doppelbrechung, optisch einachsig. LACROIX; E. BERTRAND (*Bull. soc. franç. minér.* 4, (1881) 87). Hexagonal; 1:1.4187. c{0001} mit den Randflächen {1011} und {1012}. (1011):(0001) = 58° 36'; (1012):(0001) = 39° 19'. G. FLINK (*Z. Kryst.* 36, (1902) 198). Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1908, II, 216).

g<sup>3</sup>) *Im Laboratorium dargestelltes*. a) *Künstlicher Hydrocerussit*. — 1. Aus amorphem PbCO<sub>3</sub> in (NH<sub>4</sub>)NO<sub>3</sub>-Lsg. neben krist. PbCO<sub>3</sub> [s. 456]. L. BOURGEOIS (*Compt. rend.* 103, (1886) 1089). — 2. Aus basischem Bleiacetat durch (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Man fügt zur sd. Lsg. von 1 Mol. Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> mindestens  $\frac{1}{2}$  Mol. PbO, zur erkalteten Lsg. 1 Mol. Harnstoff, erhitzt das Filtrat einige Stdn. auf 130° im geschlossenen Rohr, wäscht die perlmutterglänzenden Blättchen mit W. und trocknet. Ein Ueberschuß an PbO schadet nicht; bei zn geringen Mengen entsteht als Nebenprod. PbCO<sub>3</sub>. L. BOURGEOIS (*Bull. soc. franç. minér.* 11, (1888) 222; *Bull. soc. chim.* [2] 50, (1888) 83; vgl. 47, (1887) 82). — 3. Aus sd. Lsg. von basischem Bleiacetat durch CO<sub>2</sub> neben PbCO<sub>3</sub>. K. Lsgg. liefern kristallographisch nicht bestimmbare kugelige MM. BOURGEOIS (224). — 4. Aus verd. Pb(ONa)<sub>2</sub>-Lsg. durch CO<sub>2</sub>. Ähnlich hat schon A. C. BECQUEREL Schuppen von „Bleihydrocarbonat“ auf einem mit basischen Kupfernitrat bedeckten Stück Kalkstein erhalten, das 20 Jahre in einer dem CO<sub>2</sub> der Luft angesetzten Pb(ONa)<sub>2</sub>-Lsg. lag. BOURGEOIS (224). — 5. Aus PbMoO<sub>4</sub> (feinstem Wulfenitpulver, 1 g) durch sechstägige Behandlung mit 2n. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> auf dem Wasserbad. E. DITTLER (*Z. Kryst.* 53, (1914) 166). — 6. Aus der Lsg. von 2PbO,5MoO<sub>3</sub> in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> beim Stehen an der Luft. DITTLER (170).

Nach (1) bis (4) perlmutterglänzende hexagonale Tafeln (optisch wie das natürliche), dem Tridymit ähnlich; nach (3) oft sternförmig vereinigt. D<sup>15</sup>. 6.14. BOURGEOIS. Nach (2) hexagonale Plättchen von c{0001}. FLINK. So auch mkr. nach (5). DITTLER. — Geht bei 400° unter Bewahrung der Kristallform in PbO über, das durch etwas Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> rosa gefärbt ist, bei be-

ginnender Rotglut in reines PbO (nach dem Erkalten schwefelgelb). L. in HNO<sub>3</sub> und Essigsäure. BOURGEOIS. — 5(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O,12MoO<sub>3</sub> (etwas NaOH enthaltende 6%ige Lsg.) verwandelt in PbMoO<sub>4</sub> [s. dieses]. DITTLER (167). Ein gelber Ueberzug bildet sich schon nach kurzem Stehen. DITTLER (169).

|                                         | nach | BOURGEOIS. |       | DITTLER. |
|-----------------------------------------|------|------------|-------|----------|
|                                         |      | (2)        |       | (5)      |
| PbO                                     | 86.3 | 86.7       | 86.5  | 86.6     |
| CO <sub>2</sub>                         | 11.3 | 11.5       | 11.3  | } 14.3   |
| H <sub>2</sub> O                        | 2.3  | 2.8        | 2.5   |          |
| 3PbO,2CO <sub>2</sub> ,H <sub>2</sub> O | 99.9 | 101.0      | 100.3 | 100.9    |

Im lufttrocknen weißlichgrauen Pulver (14.3% = Glühverlust). DITTLER (167).

β) *Andere Präparate.* — S. a. S. 430 u. 431. — 1. Aus der Lsg. von basischem Bleiacetat beim Einleiten von CO<sub>2</sub> quantitativ. [Alte Angabe.] Man kocht 0.2 n. Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. eine Zeit zum Verdampfen der durch Hydrolyse gebildeten Essigsäure, leitet [unter weiterm Kochen am Rückflußkühler?] reines und trockenes CO<sub>2</sub> ein, filtriert schnell, wäscht sorgfältig und trocknet bei 100° in der Leere. Ohne vorheriges Kochen sowie unter 100° entsteht PbCO<sub>3</sub> [S. 455], ebenso aus 2 n.-Lsg. bei 100°, nach vorherigem Kochen im Gemenge mit g<sup>3</sup>, β). ALTMANN (226). Auch der durch sehr wenig überschüssiges Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> fallende Nd. enthält die Verb. HOCHSTETTER (*J. prakt. Chem.* 26, (1842) 338). — 2. Aus PbCO<sub>3</sub> und W. beim Kochen am Rückflußkühler. Langsamer auch schon bei 70°. Das W. nimmt schwach alkal. Rk. an. SALVADORI (88). Man kocht die Aufschwemmung von PbCO<sub>3</sub> in W. über freier Flamme 10 Stdn. unter Durchleiten eines kräftigen CO<sub>2</sub>-freien Luftstroms. Trocknen im Vakuumexsikkator über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. M. PLEISSNER (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 26, (1907) 413). — 3. Erwärmen von PbCO<sub>3</sub> (4 g) mit KOH (4 Tropfen 30%ig.). Trocknen über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in der Leere. PLEISSNER (413). — 4. Kochen von PbCO<sub>3</sub> mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- oder NaCl-Lsg. (0.1 bis 0.01 n.). SALVADORI (88). — 5. Aus Pb(OH)<sub>2</sub>-Lsg. durch CO<sub>2</sub>. Man läßt die durch Einw. von O-haltigem W. auf Pb erhaltene Lsg. unter Luftzutritt stehen. Trocknen über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in der Leere. PLEISSNER (414). — 6. Man schüttelt in fein zerriebenem und geschlämmtm Zustande a) 3 g Pb<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> und 2.57 g PbCO<sub>3</sub> (1/3 : 1 Mol.) mit 3 l W., b) 3 g und 1.165 g (1 : 1 Mol.) mit 4.5 l W. 20 Stdn. bei 180°, nach 24stündigem Absetzen der Bodenkörper weiter mit a) 3, b) 4.4 l W., bis der Pb-Gehalt und das Leitvermögen der Lsg. sehr klein und ihre Basizität Null wird, und trocknet über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in der Leere. PLEISSNER (416, 417). — 7. Aus Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bei 0.15 Aeq./l CO<sub>2</sub>. STRÖMHOLM (II, 6). [Vgl. unter A.<sup>1</sup>, S. 430.] Aus mäßig verd. Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. durch überschüssiges Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mit etwas Na verunreinigt. H. ROSE (*Pogg.* 84, (1851) 59). Aus stark alkal. Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lsgg. fällt kein basisches Bleicarbonat. C. A. STEVENS (*D. R.-P.* 68145, 23. 9. 1891). — 8. Aus PbS beim Verwittern an der Luft. DITTLER. [S. unter C, a) auf S. 203.] — 9. Aus PbSO<sub>4</sub> oder PbCl<sub>2</sub> durch Kochen mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. SALVADORI (89). [S. dazu S. 304.] Man schüttelt 10 g PbSO<sub>4</sub> mit 2.5 l 0.1 n. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. (26 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 5 l W.) 2 Stdn. kräftig, läßt absitzen, dekantiert oder saugt ab, zerreibt die größeren Teile, schüttelt wieder mit 2.5 l frischer Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg., filtriert, wäscht und trocknet bei 110°. Bei mehr PbSO<sub>4</sub> entsteht auch NaPb<sub>2</sub>(OH)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [s. dieses] und zuletzt PbCO<sub>3</sub> [S. 454]. F. AUERBACH u. H. PICK (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 45, (1913) 117, 150; *Z. Elektrochem.* 19, (1913) 829). — 10. Aus Pb<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>, PbCO<sub>3</sub> und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sowie aus PbCO<sub>3</sub>, PbO und katalysatorisch wirkendem Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. [Näheres unter (5) von g<sup>4</sup>, β<sup>4</sup>], S. 444.] FALK; SACHER.

Nach (1) mkr. durchsichtige, meist unregelmäßige Blättchen. [Im Original wohl Druckfehler.] ALTMANN. Nach (5) und (6) perlmutterglänzende

feine biegsame Nadeln, nach dem Trocknen grauweißes Pulver. PLEISSNER (414, 418). Wird krist. und amorph [s. a. unter g<sup>4</sup>] erhalten. Letzteres läßt sich durch tagelanges Kochen mit W. nicht in ersteres überführen. FALK (938). — Die Löslichkeit bei 18° ist wohl kleiner als 0.05 mg/l (kleiner als 0.04 mg Pb oder 0.0002 Millimole Pb). PLEISSNER (418). Löslichkeitsprod. bei 18°  $[Pb^{2+}]_3 \cdot [OH^-]_2 \cdot [CO_3^{2-}]_2 = 3.5 \times 10^{-46}$ . AUERBACH u. PICK (162). — H<sub>2</sub>S wirkt auf das krist. in wss. und in alkoh. Aufschwemmung sehr wenig, weil die Kristalle durch eine dünne PbS-Schicht geschützt werden, zers. das amorphe (Bleiweiß des Handels [s. a. unter g<sup>4</sup>, γ]) weit gehend unter Entw. von CO<sub>2</sub>. Beide Arten gehen durch CO<sub>2</sub> [bei Ggw. von W.] und NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. in kurzer Zeit in amorphes PbCO<sub>3</sub> über. FALK (938). — KHCO<sub>3</sub>-Lsg. verwandelt beim Schütteln bei 18° in PbCO<sub>3</sub>, bis in der Lsg. 83% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Rest KHCO<sub>3</sub>) bei Ausgang von 0.25 n. KHCO<sub>3</sub>. 75% bei 0.15, 57.5% bei 0.05 sind. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. wirkt ebenso unter 0.077 n.; sonst entsteht NaPb<sub>2</sub>(OH)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Die Rk. kommt zum Stillstand bei 65.8% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in Lsg. für 0.07 n. Ausgangslsg., bei 58.9% für 0.05 n., bei 42.4% für 0.02 n. AUERBACH u. PICK (120). Ist die Menge des Bodenkörpers nicht allzu groß (1 g auf 180 ccm Lsg.), so entsteht auch mit 0.25 n. NaHCO<sub>3</sub> (in 2 Tagen) quantitativ PbCO<sub>3</sub>; bei größerer Menge daneben NaPb<sub>2</sub>(OH)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, sobald die Hälfte (in Aeq.-Proc.) des NaHCO<sub>3</sub> in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> übergegangen ist. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bildet in 0.1 n. Lsg. kein Doppelsalz, AUERBACH u. PICK (122); auch nicht, wenn auf  $\frac{4}{5}$  Vol. 0.125 n.  $\frac{1}{2}$  Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  $\frac{1}{5}$  Vol. 0.125 n. NaHCO<sub>3</sub> vorhanden ist (eintägiges Schütteln); wohl aber, wenn der Rk.-Weg lang gemacht wird, z. B. dadurch, daß die Lsgg. an NaHCO<sub>3</sub> 0.025 bis 0.0625 n. sind und den an 0.25 n. fehlenden Rest an Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> enthalten. AUERBACH u. PICK (129, 127). Ggw. von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in den Lsgg. drängt auch bei größerer Konz. an Gesamt-Na den Uebergang in NaPb<sub>2</sub>(OH)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> zurück. AUERBACH u. PICK (138). [S. a. bei PCO<sub>3</sub>, S. 460.] — Eigenschaften s. a. unter g<sup>4</sup>) [S. 451 ff.].

|                                           |     |        | ALTMANN. |       | SALVADORI. |       |
|-------------------------------------------|-----|--------|----------|-------|------------|-------|
|                                           |     | nach   | (1)      | (2)   | (2)        | (2)   |
| 3PbO                                      | 669 | 86.32  | 86.37    | 86.27 | 86.20      | 86.20 |
| 2CO <sub>2</sub>                          | 88  | 11.35  | 11.51    | 11.43 | 11.36      | 11.36 |
| H <sub>2</sub> O                          | 18  | 2.33   | 2.05     | 2.25  | 2.41       | 2.41  |
| 3PbO, 2CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O | 775 | 100.00 | 99.93    | 99.95 | 99.97      | 99.97 |

Gef. im Mittel (ber. 86.20, 11.36, 2.41). SALVADORI (83).

|                 | Berechnet |       | PLEISSNER. |          |      |        |        |  |
|-----------------|-----------|-------|------------|----------|------|--------|--------|--|
|                 | nach      | (2)   | (3)        | Gefunden |      | (6, a) | (6, b) |  |
| Pb              | 80.13     | 80.02 | 80.3       | 80.0     | 79.8 | 80.0   | 80.0   |  |
| CO <sub>2</sub> | 11.35     | 10.9  | 11.1       | 11.0     | 10.9 | 11.5   | 11.3   |  |

Nach (7) gef. in 1.2815 g 1.1025 PbO. 0.1451 CO<sub>2</sub>, 0.0369 H<sub>2</sub>O, PbO : CO<sub>2</sub> = 1.5 : 1. STRÖM-HOLM (II, 6).

|                 | Berechnet |       | AUERBACH u. PICK (117). |     |       |
|-----------------|-----------|-------|-------------------------|-----|-------|
|                 |           |       | nach                    | (9) |       |
| PbO             | 86.33     | 86.47 | 86.40                   |     | 86.49 |
| CO <sub>2</sub> | 11.35     |       | 11.52                   |     | 11.43 |

g<sup>4</sup>) *Bleiweiß.* a) *Geschichte, Verwendung und Natur.* — Die Darst. aus Pb und Essigdämpfen beschreiben schon Dioskorides (4. Jahrh. v. Chr.), Theophrast, Plinius und Vitruv (*cerussa* [daher auch die alte englische Bezeichnung *ceruse*]). Es wurde therapeutisch und als Schminke („Frauenherrschaft“ von Aristophanes) verwendet. Daß es ein Carbonat ist, wies Bergmann 1774 nach. Geschichtliches auch bei S. J. COOK (*J. Soc. Chem. Ind.* 38, (1919) 137). Darst. in Japan: R. W. ATKINSON (*J. Soc. Chem. Ind.* 5, 312; *Chem. Ztg.* 10, (1886) 188). — Ueber die Verw. als Farbe und über Ersatzstoffe s. S. 161 und Nachträge. — Eine nicht zu harte, wenig Oel verbrauchende und gut

deckende Ware muß nach  $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{PbCO}_3$  zusammengesetzt sein. HOCHSTETTER. Die Formel folgt aus dem Verhalten gegen konz.  $\text{MgCl}_2$ -Lsg. [S. unter  $\gamma$ ], S. 452]. H. HOF (*Chem. Ztg.* **37**, (1910) 784; *Z. anorg. Chem.* **81**, (1913) 40). Das beste hat diese Zus. Ueberschüssiges  $\text{PbCO}_3$  verschlechtert es. K. v. WEISE (*Monatsschr. Gewerbever.* Cöln 1872, 300; *Dingl.* **208**, 434; *J. B.* 1873, 1025). Mehrere Handelssorten nähern sich dieser Formel. E. LENOBLE (*Ann. chim. anal.* **4**, 118; *C.-B.* 1899, I, 1114). Deutsches Kammerbleiweiß ist die techn. reine Verb. J. F. SACHER (*Farbe u. Lack* 1921, 245). Bleiweiß, das im Innern freies  $\text{PbO}$  enthält, wird nach dem Anreiben mit Nelkenöl in 24 Stdn. gelb. F. WEIL u. F. JEAN (*Bull. soc. chim.* [2] **28**, (1877) 5). Bleiweiß ist ein Gemenge von  $\text{PbCO}_3$  und  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ , zweckmäßig 1 Aeq.  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  : 3 Aeq.  $\text{PbCO}_3$ . Im Oelbleiweiß sind 75 % des  $\text{PbCO}_3$  als chem. Verb. enthalten. G. W. WIGNER u. R. H. HARLAND (*Dingl.* **226**, (1877) 83). [S. a. Darst. (5) unter  $\beta^4$ ], S. 444.] In kernartig aggregierte  $\text{PbCO}_3$ -Kristalle sind wahrscheinlich  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ -Teilchen eingelagert. J. SCOTT (*Chem. Trade J.* **65**, (1919) 327; *C.-B.* 1920, I, 65). [S. a. unter A.<sup>1</sup>, S. 430.] Fällungsbleiweiß ist [vgl. unter a), S. 431] ein Gemenge der beiden amorphen Verbb.  $\text{Pb}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$  und  $\text{PbCO}_3$ , zu dem beim holländischen Loogenbleiweiß noch etwas kristallinisches  $\text{PbCO}_3$  und gelegentlich (bei anormalen B.-Bedingungen) Bleihydroxyd in irgend einer Form tritt. E. EUSTON (*J. Ind. Eng. Chem.* **6**, (1919) 203). Im basischen Carbonat ist das  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  weder beigemengt, noch eigentlich chem. gebunden, sondern es liegt eine Adsorptionsverb. vor. [S. unter  $\gamma$ ] Verhalten gegen  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , basisches Bleiacetat und Rohrzucker, sowie die Rk. des basischen Bleiacetats]. EUSTON (382). Beim Fällungsverf. wird wahrscheinlich zunächst  $\text{Pb}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  gebildet, das dann in  $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$  umgewandelt wird und schließlich in  $\text{PbCO}_3$  übergehen kann. Die drei Rkk. verlaufen gleichzeitig, aber mit verschiedener Geschwindigkeit. C. A. KLEIN (*J. Oil Colour Chem. Assoc.* **2**, Nr. 8, 1; *J. Soc. Chem. Ind.* **38**, (1919) A., 471). Niederschlagsbleiweiß [S. 444 ff.] und elektrol. nähern sich in ihrer Zus. mehr oder weniger  $\text{PbCO}_3$ ; holländisches und Kammerbleiweiß weisen der Formel  $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{PbCO}_3$  nahe kommende Werte auf. Das Deckvermögen sinkt von 2,8 %  $\text{H}_2\text{O}$  (als  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ) ab. P. BECK (*Chem. Ind.* **30**, (1907) 291). — U. Mk. zeigen bei starker Vergrößerung viele Sorten, besonders die nach dem holländischen Verf., kristallographisch nicht bestimmbare sehr kleine Körner. Andere, besonders das „Silberweiß“ (Fällen von  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), bestehen fast vollkommen aus  $\text{PbCO}_3$  in kleinen Prismen oder sehr spitzen Doppelpyramiden. Das nach dem Clichy-Verf. [S. 444, unten] gewonnene ist fast vollständig kristallinisch (ziemlich schlechte Kristalle) und zum größten Teil aus hexagonalen Blättchen von  $3\text{PbO} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zusammengesetzt, während den Rest viel stärker doppelbrechende Nadeln von  $\text{PbCO}_3$  bilden. L. BOURGEOIS (*Bull. soc. franç. minér.* **11**, (1888) 223). Das bei höherer Temp. dargestellte Kammerbleiweiß besteht aus einem Gemisch von kristallinischem und amorphem  $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{PbCO}_3$ , während die auf k. Wege erhaltenen Sorten durchweg amorph sind. [Ueber die polymere Natur dieser beiden Arten s. unter  $\gamma^1$ ], S. 434, ihr verschiedenes Verhalten unter  $\gamma^3, \beta$ ], S. 436.] FALK (938). Beide Sorten sind u. Mk. vollkommen amorph. SACHER (I, 1263). Porzellanartiges ist durch basisches Bleiacetat verkleistert. E. EUSTON (*J. Ind. Eng. Chem.* **12**, (1920) 974).

$\beta$ ) Darstellung.  $\beta^1$ ) Allgemeines. — Der größte Teil der Verf. besteht in der Umwandlung von basischem Bleiacetat durch  $\text{CO}_2$ . Bei den ältern (dem holländischen Topf-, dem deutschen Kammer-Verf. und ihren Abänderungen, z. B. dem amerikanischen Carter-Verf.) verlaufen Erzeugung des Acetats und Umsetzung in einem Arbeitsgange; bei der zweiten Gruppe (dem französischen Verf. und seinen vielen Abänderungen, die mehr durch Fällung von Lsgg. arbeiten) sind sie getrennt. Andere Verff. nehmen

eine Mittelstellung ein oder haben andere Ausgangsstoffe oder abgeänderte Carbonat-Erzeugung. Elektrochem. Arbeitsweisen sind für die meisten der erwähnten Verff. angegeben worden. — Man kann auch zwei Hauptgruppen unterscheiden: Dampfverff. (holländisches, deutsches und Abänderungen), bei denen  $\text{CO}_2$  im wesentlichen zusammen mit Dämpfen wirkt, und nasse Verff., bei denen es Lsgg. fällt. Dazwischen stehen Verff., bei denen sich Bleiweiß aus festen Verbb. bildet. — Zusammenstellung neuerer Verff. bei P. BECK (*Chem. Ind.* 30, (1907) 270).

$\beta^2$ ) *Das holländische Topf- oder Mistloogenverfahren mit seinen Abänderungen.* — Das danach gewonnene Bleiweiß enthält als Hauptbestandteil Verb. f) [S. 433]. FALK (938). — Man läßt auf Pb-Platten Essigsäure-Dämpfe, Luft und  $\text{CO}_2$  wirken und erzeugt letzteres sowie Wärme durch Gärung oder langsame Zers. organischer Stoffe. BERZELIUS (*Lehrb.* 4, 509) nahm die B. des  $\text{CO}_2$  aus der Essigsäure an. Die Unrichtigkeit und die Notwendigkeit der Ggw. von Lft-O bewiesen die Verss. von RICHARDT (*J. Franklin Inst.* 28, (1839) 8); HOCHSTETTER (*J. prakt. Chem.* 26, (1842) 338); PELOUZE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 4, (1842) 112). — Ueber die techn. Ausführung des Verff. s. besonders GENTELE (*Dingl.* 63, (1837) 196); LUNGE (*Dingl.* 180, (1866) 46). Dauer 3 bis 4 Monate. Man setzt in irdenen, inwendig glasierten 20 cm hohen Töpfen, die oben etwas weiter als unten und zu  $\frac{1}{4}$  mit Bieressig gefüllt sind, auf ein Querholz, das im Drittel der Tophöhe von hervorragenden Spitzen getragen wird, senkrecht in weitläufige Spiralen aufgewundene Pb-Bleche und deckt mit einer Pb-Platte zu. Die Töpfe werden unter einem Schuppen über Pferdemit oder gebrachte Gerberlohe in Reihen nebeneinander gestellt, mit Brettern, dann mit Mist bedeckt, auf die neue Reihen von Töpfen kommen usw., bis 6 Reihen übereinander stehen. Der Mist entwickelt bei der langsamen Zers. Wärme, die das Verdunsten der Essigsäure bewirkt, und  $\text{CO}_2$ , das aus dem bas. Acetat das Pb niederschlägt. Lüftung ist hierbei notwendig. Nach 4 bis 5 Wochen ist der größte Teil des Pb oder sämtliches, von außen nach innen, in Bleiweiß verwandelt. Dieses wird los gebrochen, naß zu Schlamm vermahlen, durch Waschen von Bleiacetat befreit und in kleinen runden abgestumpft kegelförmigen Töpfen getrocknet. Das nicht gewaschene Bleiweiß enthält noch viel  $\text{Pb}(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ , PELOUZE, nach HOCHSTETTER 2 bis 12%. Auch die fertige Ware weist noch 0.03% Essigsäure (unschädlich) auf. G. W. THOMPSON (*J. Soc. Chem. Ind.* 28, (1909) 406). — S. a. die Abänderungen von J. BRIERLY (*Engl. P.* 3190, 17. 1. 1809); J. HAM (*Engl. P.* 5377, 13. 6. 1826) (gemauerte Kammern, Locheabfall). — Das Ablösen des Bleiweißes vom unveränderten Pb geschah zuerst von Hand durch Abreiben, Abbürsten, Abklopfen usw., später durch Maschinen mittels Walzen. Die größern Stücke, die vollständig in Bleiweiß umgewandelt sind, werden als *Schieferweiß* (auch künstlich durch Zusammenkneten mit  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. oder mit Stärkegummi erzeugt) in den Handel gebracht. Die kleinern gibt man in Kollermühlen oder Desintegratoren und nnter Stampfen; s. z. B. NEUBURGER (*Dingl.* 229, (1878) 33). Man hat auch von den ganzen Stücken das Bleiweiß in etwas geneigt liegenden Trommeln mit Dreharmen abgewaschen. HORN (*Chem. Ztg.* 6, (1882) 1267; 10, (1886) 53; *Dingl.* 247, (1883) 81); KIRBERG (*Chem. Ind.* 7, (1884) 397). Das endgültige Mahlen erfolgt trocken oder naß. Vor dem Verpacken wird das Bleiweiß häufig getrocknet, z. B. in dem Kanalofen von BÜSSING, STEGEMANN (*D. Ind. Ztg.* 1877, 337), FISCHER (*Dingl.* 224, (1877) 293), oder auf endlosen Bändern, MARTIN (*Dingl.* 237, (1880) 246); auch naß mit Oel gemischt. — Die Menge der Essigsäure (28%ig.) beträgt selten mehr als 1% der des Pb. Das Pb darf nicht über je 0.0010% Ag und Cu aufweisen. THOMPSON. Gehalt an Bi [s. a. unter  $\beta^3$ ] begünstigt die Oxydation des Pb, verbessert Farbe und Deckkraft des Bleiweißes. ENDEMANN (*Am. Chemist* 1876, 457). [S. a. die Angaben bei KERL in MUSPRATT (I, 1687).] — Die Essigsäure wird aus Acetaten und  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Gemischen beider oder Alkalibisulfaten erzeugt. W. BAKER (*Engl. P.* 1288, 24. 5. 1860). — Zwischen die Töpfe können W.-Dampf,  $\text{CO}_2$  und Essigsäure in Sprüh- oder Dampfform geführt werden. H. HANNEN, B. F. PINE u. T. WOODS (*Engl. P.* 2998, 30. 9. 1868). — Neuere Einrichtungen zur Ausführung des Verff.: J. V. WALTON (*Engl. P.* 2116-11. 2. 1893); A. J. MEIER (*Engl. P.* 26624, 8. 12. 1908).

$\beta^3$ ) *Die Kammerverfahren.* — Die Bleibleche werden frei in anzuwärmenden hölzernen Kisten oder neuzeitlicher in gemauerten Kammern aufgehängt, in die Essigsäure und  $\text{CO}_2$  gebracht werden. Letzteres wurde in *Kärnten* (Klagenfurt) von M. RITTER VON HERBERT (1776) durch Gären von Abfallrosinen oder Obstmost, wird jetzt meist aus Kohlen oder Koks erzeugt (*deutsches Verff.*).



a. J. CREED (*Engl. P.* 651, 13. 12. 1749); J. SW. SAXELBYE (*Engl. P.* 2758, 14. 5. 1804); E. M. NOBLE (*Engl. P.* 3099, 23. 1. 1808); CH. R. LOTHMAN (*Engl. P.* 11521, 7. 1. 1847) (Verdampfen der mit Essig gemischten Vergärungsfl. aus Malz, Zuckersaft und W. oder Verw. der Säuren und Dämpfe aus Brauereien bei 22° bis 35°); RICHARDSON (*Phil. Mag.* [3] 34, 116; *J. B.* 1849, 646.) — Deutsches Verf.: In den vierziger Jahren des vorigen Jahrh. durch DIETEL eingeführt. Man hängt in gemauerten Kammern etwa 1 m lange, 0,1 m breite und 0,75 kg schwere Bleistreifen an losen Stangen auf Holzgerüste auf, leitet Essigsäuredämpfe vom Fußboden und, wenn das Pb warm geworden ist, CO<sub>2</sub> ein, trägt das fertige Bleiweiß vom Boden aus oder spült es heraus, hält in Siebtrommeln, die in W. laufen, das Pb zurück, schlämmt das Durchgegangene, trocknet es in Töpfen und pulvert. Dauer 7 bis 8 Wochen. — Man läßt durch einen aus einem Rohr tretenden Dampfstrahl von einem zweiten, das erste umgebenden Rohr CO<sub>2</sub>, Luft und Essigsäure (oder HNO<sub>3</sub>) ansaugen und nach Verdampfen der Säuren in die Kammern spritzen. E. V. GARDNER (*D. R.-P.* 36 319). — Das Bleiweiß wird von dem nicht oxydierten Pb abgespritzt und auf dem um 20° geneigten Kammerboden zu einer Ausfallöffnung in ihm gespült. FARBWERKE A.-G. (*D. R.-P.* 289 190, 8. 10. 1914). — Ist das Pb zu hart, oder enthält der Koks zu viel S, oder tritt zu wenig Luft zu, so wird das Pb zu schwer angegriffen. Die Temp. muß auf etwa 60° gehalten werden. In der Kammer muß stets ein geringer Ueberschuß an Essigsäure sein, der aber nicht zu hoch werden darf, weil sonst das Bleiweiß angegriffen wird. Die Essigsäure in den etwa gleich voll zu haltenden Verdampftöpfen soll 0,6- bis 0,9%ig sein. Dann kommt auch genügend W. in die Kammern. Ein Mangel an W. und an CO<sub>2</sub> zeigt sich durch Auftreten von Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und Pb(OH)(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>) in Stalaktiten. Zu viel CO<sub>2</sub> ergibt im Bleiweiß einen zu großen Gehalt an PbCO<sub>3</sub> und damit Verschlechterung der Deckkraft [auch v. WEISS]. Einen gelblichen oder rötlichen Stich erhält das Bleiweiß, wenn die Essigsäure zu kurze Zeit auf zu hartes Pb wirkte (B. von niederen Bleioxyden[?]). Beim Schlämmen wird das im Bleiweiß haftende Acetat mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gefällt, weil sonst die Ware in den Filtrierbottichen zähe zusammenhaftet und ihre Deckkraft leidet. Erfolgt das Trocknen über 70° bis 80°, so erhält das Bleiweiß leicht einen gelblichen oder bräunlichen Stich. M. LIEBIG d. J. (*Z. angew. Chem.* 17, (1904) 1672). — Eine graue Färbung des Bleiweißes rührt von Ueberschuß an PbCO<sub>3</sub> oder von fein verteiltem Pb, eine gelbliche oder rötliche von freiem PbO her (gef. in kräftig gefärbtem 55,64% wasserfreies PbO). K. v. WEISS (*Monatsschr. Gewerbever. Cöln* 1872, 300; *Dingl.* 208, (1873) 434). Rotfärbung des Bleiweißes deutet auf Ggw. von PbO oder PbO<sub>2</sub> infolge Mangels an CO<sub>2</sub> bei der Darst. J. LORSCHNEID (*Ber.* 6, (1873) 21). — Gehalt des Pb an Bi beeinträchtigt seinen Angriff, begünstigt aber Färbvermögen und Deckkraft des Bleiweißes. O. HERTING (*Chem. Ztg.* 27, (1903) 923). S. a. unter β<sup>2</sup>). Analysen von Weichbleisorten bei P. BECK (*Chem. Ind.* 30, (1907) 272). Das Pb soll etwas Zn enthalten. W. BAKER (*Engl. P.* 1474, 28. 4. 1874).

Abänderungen. — Man läßt nach einander Dampf, Essigsäuredämpfe und CO<sub>2</sub> auf die Bleiblechrollen wirken. G. W. BURTON (*Engl. P.* 260, 11. 2. 1858). Die Erzeugung des Pb(OH)<sub>2</sub> kann durch Beimengung von NH<sub>3</sub> zum W.-Dampf erleichtert werden. Essigsäure kann durch Holzessig, HNO<sub>3</sub> oder HCl ersetzt oder damit gemengt werden. Ungeeignete Pb-Verbb. werden durch NH<sub>4</sub>-Verbb. entfernt. J. MAJOR, W. WRIGHT u. G. H. JONES (*Engl. P.* 1260, 24. 4. 1869). Während der ersten Tage treten Luft und Essigsäure, dann erst auch CO<sub>2</sub> zum Blei. W. THOMPSON (*Engl. P.* 4056, 6. 10. 1880). — Das Bleiblech wird durch fein verteiltes Pb ersetzt. Es wird in Drahtform, L. BRUMLEU (*Engl. P.* 1437, 20. 4. 1875), N. K. MORRIS (*Engl. P.* 15 903, 7. 10. 1890), Haarform, A. K. EATON (*Engl. P.* 2826, 15. 6. 1882), als Bleiwolle verwendet, A. J. SMITH (*Engl. P.* 4405, 15. 9. 1882), UNION LEAD AND OIL CO. (*Engl. P.* 19 979, 12. 9. 1902); gekörnt, G. F. HAGNER (*Engl. P.* 4211, 27. 1. 1818), J. C. MARTIN (*Engl. P.* 1300, 4. 4. 1877; 1054, 18. 3. 1879;

864, 16. 2. 1883); in unfühbares Pulver verwandelt, UNION LEAD A. OIL CO. (*Engl. P.* 19981 A., 12. 9. 1902); zerrieben und dabei anoxydiert, indem an Drehscheiben angebrachte Taschen ein Gemisch von Pb und W. schöpfen und es gegen die raue Innenfläche einer Trommel schleudern. ACME WHITE LEAD AND COLOR WORKS (*D. R.-P.* 230543, 5. 4. 1910). Zerkleinertes Pb und verd. Säure fällt dem  $\text{CO}_2$  und der Luft über Prallplatte entgegen. E. W. DALL (*Engl. P.* 160395, 2. 7. 1920; *C.-B.* 1921, IV, 129). Geeignetes Pb entsteht beim Einbringen seiner Legierungen mit leicht oxydierbaren Metallen in Säure. J. WALTER (*Z. anorg. Chem.* 3, (1897) 419). Das Pb wird zwischen der Oberfläche seiner Schmelze und einer darüber aufgehängten C-Elektrode verflüchtigt und durch letztere die Dämpfe von W. und Essigsäure sowie  $\text{CO}_2$  in den Dampf geleitet. E. BAILEY, W. TH. HEY u. G. R. COX (*Engl. P.* 7877, 2. 4. 1898; *D. R.-P.* 103688, 18. 10. 1898). Nach dem in Chicago, Ill., und Omaha, Nebr., ausgeübten Verf. von CARTER zerstäubt man geschm. Pb durch einen Dampfstrahl [auch H. WOODWARD (*Engl. P.* 4273, 8. 9. 1882)], der unter einem Winkel von  $45^\circ$  gegen die Röhren bläst, durch die das Pb in eine gemauerte Kammer fließt, siebt das sandige Prod. von zusammengeballtem Pb ab, gibt 1500 bis 2000 kg in hölzerne Drehtrommeln, fügt 80 kg 40%ige Essigsäure in drei Anteilen am 1., 3. und 5. Tage zu, bläst im ganzen 7 Tage ständig Luft, filtrierte Verbrennungsgase und etwas W.-Dampf ein, wobei nicht umgewandeltes Pb sich in der Trommel zusammenballt, mahlt die M. mit W., läßt den dünnen Brei über einen Holzeimer mit Querleisten laufen, um Pb-Körnchen zurück zuhalten, behandelt in Schlämmbottichen mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. und trocknet oder reibt noch feucht mit Oel an. F. WINTELER (*Z. angew. Chem.* 18, (1905) 1179). Neuerdings wird in Omaha zunächst (in den blue cylinders) nur ein Teil des Pb umgewandelt, während das Fertigmachen (in den white cylinders) erst nach zwischen geschaltetem Mahlen erfolgt. J. S. STAUDT (*J. Ind. Eng. Chem.* 1, (1909) 758). Ein ganz ähnliches Verf. ist in Deutschland schon in den 60iger Jahren des vorigen Jahrh. von H. GRÜNEBERG [vgl. KEHL bei MUSPRATH (1713)] ausgebildet, angewandt und wieder verlassen worden, wohl, weil dem neueren Kammerverf. der Vorzug zu geben ist. P. ETZ (*Z. angew. Chem.* 18, (1905) 1630). [Aehnliche Verf. ohne Anw. von Essigsäure s. weiter unten.] Bleischwamm, der durch Zn aus der Lsg. von  $\text{PbCl}_2$  in HCl oder von  $\text{PbSO}_4$  in wss. NaCl gefällt ist, F. M. LYTE (*Engl. P.* 633, 15. 2. 1871, u. 207, 23. 7. 1877), wird benutzt. F. M. LYTE (*Engl. P.* 4491, 29. 11. 1877). [S. a. unter  $\beta^4$ .] Der Angriff des Pb wird durch elektrol. Ortswirkung oder durch äußeren el. Strom unterstützt. GARDNER. Das Pb wird mit Graphit oder andern zu ihm elektronegativen Stoffen verbunden. E. V. GARDNER (*D. R.-P.* 34616 und *Engl. P.* 731, 15. 2. 1882; *Engl. P.* 3839, 25. 3. 1885). Zwischen Gruppen von Pb-Platten sind mit C gefüllte Behälter. Sobald die Dämpfe von Essigsäure oder  $\text{HNO}_3$  eingeführt sind, tritt ein Ortsstrom oder äußerer Strom in Tätigkeit. GARDNER (*Engl. P.* 12414, 8. 8. 1890). — Man bedeckt Bleifasern (Durchpressen von geschm. Pb durch feine Oeffnungen) auf einem endlosen Bande durch Einw. von Essigsäure und Luft mit Acetat und läßt  $\text{CO}_2$  und W.-Dampf wirken, wobei die Fasern durch Hinübergleiten auf andere Förderbänder gewendet werden, wäscht das Bleiweiß durch die Maschen einer Siebtrommel und trocknet. UNION LEAD AND OIL CO. (*D. R.-P.* 169376, 14. 9. 1902). Bleispäne werden mit  $\text{PbO}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{PbCO}_3$  oder  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ , W. CROSS (*Engl. P.* 633, 6. 2. 1883); mit einer Paste von basischem Bleiacetat (aus Bleiweiß und verd. Essigsäure) bedeckt, getrocknet, 1 Std. lang der Einw. saurer Dämpfe (Holzessig, Essigsäure und  $\text{HNO}_3$  oder HCl), von Wasserdampf und Luft bei höchstens  $32^\circ$  ausgesetzt, am nächsten Tage wieder mit basischer Bleimilch bespritzt usf. Dauer 9 bis 13 Wochen. A. J. SMITH (*Engl. P.* 14656, 13. 8. 1892; *D. R.-P.* 80903, 7. 9. 1892). Man befeuchtet Kristalle oder Körner von Pb mit verd.  $\text{HNO}_3$ , Essigsäure oder ihren Bleisalzlgg. und läßt auf Rahmenwerk bei  $35^\circ$  bis  $40^\circ$  Dampf (oder h. Luft) und  $\text{CO}_2$  zutreten. TH. RICHARDSON (*Engl. P.* 12246, 21. 8. 1848). Man benetzt sehr feine Pb-Granalien auf langen schiefen Ebenen mit Essigsäure, läßt die Luft 1 Std. wirken, dann  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. unter Durchkrücken darüber fließen, wodurch Acetat gel. und Bleiweiß fortgeschwemmt wird, benutzt die Fl. auf einer zweiten schiefen Ebene usf. Ist die  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. zu konz., so kann mit dem Bleiweiß

ein erhärtender Zement entstehen. PALLU u. DELAUNAY bei BR. KERL in MUSPRATT (*Techn. Chem.* 4. Aufl., Braunschweig 1888, I, 1711). Man läßt  $\text{CO}_2$  wirken, nachdem in Fässern gekörntes Pb mit Essigsäure benetzt worden ist. RICHMOND, während Essig in Fässern über Bleischwamm rieselt. REY; bei KERL. — Aus  $\text{PbO}$ , Essigsäure und  $\text{CO}_2$  (*englisches Verf.*). Man mengt  $\text{PbO}$  mit Essigsäure oder  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  in Ggw. von W. in solchem Verhältnis, daß die Essigsäure nur  $\frac{1}{4}$  des  $\text{PbO}$  lösen kann, behandelt mit  $\text{CO}_2$  (auch im Gemenge mit andern Gasen), fügt zeitweise  $\text{PbO}$  zu und hält die M. feucht. W. GOSSAGE u. E. WIL. BENSON (*Engl. P.* 7046, 29. 3. 1836). Man macht  $\text{PbO}$  mit 1%ig. Essigsäure zu einem feuchten Pulver [oder 100 T. fein zermahlenes  $\text{PbO}$  mit der Lsg. von 1 T. Bleizucker zu einem Teig, SCHUBARTH (*J. prakt. Chem.* 21, (1841) 328)] an und behandelt unter Bewegung mit [abgekühltem, SCHUBARTH]  $\text{CO}_2$ , GOSSAGE u. BENSON (*Dingl.* 74, (1839) 223 [vgl. KARMARSH (*Handb. d. Gewerbkunde, Prag* 1854); J. F. SACHER (*Chem. Ztg.* 34, (1910) 737)]; in Drehzylindern unter Benützung von Cu-freiem  $\text{PbO}$ , weil sonst der Bleiweiß-Oel-Anstrich an der Luft bald gelb wird. WÖLNER bei KERL in MUSPRATT (I, 1721). Nimmt der Teig nach einigen Tagen kein  $\text{CO}_2$  mehr auf, so wird er mit W. gemahlen und geschlämmt. SCHUBARTH. Das  $\text{PbO}$  löst sich allmählich in dem  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  zu  $\text{Pb}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  und wird durch Aufnahme von  $\text{CO}_2$  wieder abgeschieden. PELOUZE. Das Verf. dauert 2 Stdn. statt 120, wenn Essigsäure, W.-Dampf und  $\text{CO}_2$  auf  $\text{PbO}$  in Drehtrommeln (Kugelmühlen) wirken. J. A. DE LA FONTAINE (*D. R.-P.* 117038, 17. 11. 1899). Das  $\text{PbO}$  wird aus fein verteiltem Pb dargestellt, das durch Zentrifugieren von geschm. erhalten ist. A. A. A. DE ROSTAING (*Engl. P.* 987, 3. 5. 1858; *Dingl.* 155, (1860) 372). Unter Druck und ständigem Rühren wird  $\text{PbO}$  (ungeschm., wasserfrei) mit einem nicht über  $60^\circ$  hergestellten Gemisch von Luft,  $\text{CO}_2$  und Dämpfen verd. Essigsäure behandelt. W. P. THOMPSON (*D. R.-P.* 321519, 13. 10. 1914). — Man benutzt das  $\text{CO}_2$ , das bei der Umwandlung vergorener alkoh. Fll. in Essig entsteht. Die Fll. kommen mit dünn gewalztem Blei und dem gleichen Vol. Hobelpläne, die mit Essig befeuchtet sind, in Drehfässer. E. VAN DEN HOFF (*D. R.-P.* 81590, 14. 8. 1894). Man läßt die bei der Darst. von Spiritus und Preßhefe entweichenden,  $\text{CO}_2$ , W. und A. enthaltenden Dämpfe vor ihrer Verw. durch Essigbildner gehen, um den A. nutzbar zu machen. A. MUNSCHÉ (*D. R.-P.* 151514, 17. 7. 1903).

$\beta^4$ ) *Andere Nichtniederschlagsverfahren.* — Verschiedene Vorschläge sehen von der Zwischen-Erzeugung von Acetat, das nur zuweilen als Katalysator benutzt wird, ab. Dabei ersetzen manche das  $\text{CO}_2$  durch Carbonate. — Die hierher gehörigen elektrochem. Verff. werden mit den Fällungsverff. unter  $\beta^6$ ) behandelt.

1. In der Leere erzeugte Bleidämpfe werden in gekühlte  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. geleitet. C. LUCKOW (*D. R.-P.* 179305, 11. 12. 1903). Geschm. Pb wird bei  $440^\circ$  mit feuchtem  $\text{CO}_2$  behandelt. A. C. J. CHARLIER (*Engl. P.* 552, 10. 1. 1899). Aus geschm. Pb und Alkalicarbonat. Man tropft aus 1 m Höhe geschm. Pb langsam in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. und behandelt im Drehfaß. H. ROBERTSON (*Engl. P.* 603, 27. 2. 1866). Man schm. Pb mit Alkalicarbonat, besprengt mit W. und läßt an der Luft liegen. W. ADROP u. F. H. PARKER (*Engl. P.* 684, 13. 1. 1891). Schwammblei bleibt an feuchter Luft liegen. Schwammblei wird durch sulfatierendes Rösten von Bleiglanz und Rednzieren des  $\text{PbSO}_4$  mit Zn oder Fe erhalten. CHENOT (*Compt. rend.* 36, 550; *J. B.* 1853, 736). Aus Bleischwamm durch O (Luft) und  $\text{CO}_2$ . Der Bleischwamm wird wie unter  $\beta^3$ ) [S. 440], LYTE, aus  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  durch Zn erhalten. T. H. COBLEY (*Engl. P.* 18709, 30. 10. 1891). Er wird mit  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  oder der Lsg. eines andern Bleisalzes befeuchtet. F. M. LYTE (*Engl. P.* 4491, 29. 11. 1877). Fein gekörntes Pb wird mit W. und  $\text{CO}_2$  an der Luft in beständiger Bewegung gehalten. WOOD (*Dingl.* 54, (1834) 127); GANNAL u. VERSEPUY (*Compt. rend.* 16, (1843) 1327); GANNAL (*Dingl.* 106, (1847) 273); GIRARD (*Bull. soc. chim.* [2] 8, 456; *J. B.* 1867, 966). Das Pb wird in einer Drehtrommel zu Pulver zerrieben, ehe es nach dem Sieben feucht in dünner Schicht 8—10 Tage der Luft ausgesetzt wird, E. MONTEBRUNO (*Engl. P.* 6520, 11. 12. 1833) [in *Dingl.* 54, (1834) 127 und von KERL in MUSPRATT (I, 1711) fälschlich TORASSA zugeschrieben], ehe in W.  $\text{CO}_2$  zutritt, G. WILDES (*Engl. P.* 9064, 4. 9. 1848); ehe Luft und danach  $\text{CO}_2$  einströmt. W. WOOD u. M<sup>c</sup>CANNAL (*Muspratt*, 1712). Man zerreibt zur Erzeugung von  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  Pb in Ggw. der vier- bis fünffachen Menge W. und von Luft [vgl. a. T. BENFIELD (*Engl. P.* 25009, 31. 12. 1895)] in Drehgefäßen mit Schlagarmen, wobei die Temp. von  $40^\circ$  auf  $60^\circ$  steigt, und leitet  $\text{CO}_2$  ein. A. W. SOUTHARD,

G. COOK u. A. H. CLARK (*Engl. P.* 1658, 24. 1. 1899). Abänderungen: W. E. S. BUNN u. E. J. CASE (*Engl. P.* 25130, 19. 12. 1899). Man zerstäubt Pb durch einen Dampfstrahl, verstärkt die Hydroxydschicht und läßt  $\text{CO}_2$  wirken. Das durch Zerstäuben von geschm. Pb erhaltene Gemisch verschiedener Oxyde wird sofort in angesäuertes W. eingeführt, im Drehfaß mit h. Luft und dann mit  $\text{CO}_2$  nachbehandelt. A. H. EYLES, H. ST. RAPELYE u. A. APPLGATE (*D. R.-P.* 127460 u. *Engl. P.* 30242, 21. 12. 1897). Nach dem Verf. von MILD, das seit 1906 die ACME WHITE LEAD AND COLOR WORKS in Detroit anwenden, läßt man geschm. Pb in h. Röhren einem Dampfstrom entgegenfließen, die zerstäubten, mit  $\text{Pb}_2\text{O}$  [?] überzogenen Teilchen in W. fallen, pumpt die wss. Aufschwemmung in Schwimmbottiche, läßt sie aus diesen in die Oxydierer ab, in denen sie mit viel W. durch Luft unter niedrigem Druck 24 bis 36 Std. durchgerührt werden, wobei unter erheblicher Erwärmung ein Gemenge verschiedener Hydroxyde (etwa 80% des benutzten Pb) entsteht, behandelt dieses nach Abschwemmung von dem unveränderten Pb etwa 36 Std. in W. mit gekühlten Gichtgasen, die von S und Ruß gereinigt und von CO so gut wie frei sind, und trocknet die dünne halbteigige M. in Pfannen, wonach sie unter dem geringsten Druck zu einem sehr feinen amorphen Pulver zerfällt. Das Pb muß unter 30 g/t Ag enthalten. A. R. WHITE (*Wisconsin Eng.* 15, 133; *Chem. Ztg.* 35, (1911) II, 192); C. D. HOLLEY (*J. Soc. Chem. Ind.* 28, (1909) 403). [Ueber die Benutzung von el. zerstäubtem Pb s. unter  $\beta^6, e$ ], S. 451.] — Auf mit PbO bedecktes fein verteiltes Pb, das durch Eingießen der Schmelze in feinem Strahl in W. erhalten ist, läßt man W.,  $\text{O}_3$  und  $\text{CO}_2$  wirken. J. E. u. A. R. SEELEY (*Am. P.* 1325960, 5. 2. 1917). Das gekörnte Pb wird mit verd. Lsgg. von  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ , Alkalicarbonaten o. a. befeuchtet und in eine Drehtrommel gebracht. J. WOOLRICH (*Engl. P.* 7830, 11. 10. 1838). Die Bleifäden werden mit basischer Bleiacetatlg. feucht gehalten. L. BRUMBU (*Engl. P.* 1055, 27. 2. 1883). Aus Pb-Mg (15% Mg) oder daraus entstandenem PbOH durch  $\text{CO}_2$ -haltiges Wasser. E. A. ASHCROFT (*Chem. Trade J.* 65, (1919) 224).

2. Aus  $\text{Pb}_2\text{O}$  [vgl. BISCHOF unter  $\beta^3$ ] und unter (1)], PbO oder  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  und  $\text{CO}_2$  oder Carbonaten. Man reduziert PbO durch Wassergas bei  $250^\circ$  bis  $230^\circ$  zu  $\text{Pb}_2\text{O}$ , löscht in W. an der Luft ab, erhitzt mit 9% W. und preßt  $\text{CO}_2$  in das Gemenge von  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  mit W., Zucker und Essigsäure oder  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ . G. BISCHOF (*Engl. P.* 11602, 24. 7. 1890; *D. R.-P.* 56517, 29. 7. 1890). Essigsäure oder  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  ist lediglich Katalysator. Wird in Brimsdown (London) benutzt, CARO (*Welt der Technik* 1907, 252); ist nicht rentabel, A. SALMONY (*Chem. Ztg.* 31, (1907) 955, 978); liefert ein Bleiweiß, das sich nicht besonders auszeichnet. [Analyse s. S. 453.] P. BECK (*Chem. Ind.* 30, (1907) 277).  $\text{CO}_2$  wirkt auf PbO, W. MAUGHAM (*Engl. P.* 7326, 15. 3. 1837; *Dingl.* 68, (1838) 131); auf  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ , das aus  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  oder Bleioleat oder -stearat gefällt wird, Ch. W. u. Th. R. TEBBUTT (*Engl. P.* 7531, 5. 1. 1838), das durch  $\text{NH}_3$  niedergeschlagen ist. K. PETERS (*D. R.-P.* 133316). Das mit W. zu einem dicken Rahm gemischte PbO wird mit  $\text{CO}_2$  unter Druck behandelt. E. HEARD (*Engl. P.* 7756, 1. 8. 1838). Das Carbonisieren wird durch Zugabe von Essigsäure unterstützt. Das  $\text{CO}_2$  wirkt allmählich. F. H. SHARPE (*D. R.-P.* 263471, 6. 6. 1912). Man rührt PbO,  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  oder unl. Bleisalze mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. zu einem Brei an, mahlt fein unter allmählichem Zusatz von W. und wäscht  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  aus. J. G. DALE u. E. MILLNER (*Engl. P.* 2443, 16. 8. 1869; *Dingl.* 197, (1870) 187). Das PbO darf keine höhern Oxyde enthalten. Es wird deshalb zu  $\text{Pb}_2\text{O}$  reduziert. G. BISCHOF (*D. R.-P.* 107625, 29. 11. 1898); SALMONY. PbO wird ständig einer  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. zugeführt, in der Pb aufgeschwemmt ist. J. C. MARTIN (*Engl. P.* 223, 20. 1. 1876). In das Gemenge von 1 T. fein zerriebenen PbO,  $1\frac{1}{2}$  bis 2 T. W. und wenig Essigsäure wird bei  $75^\circ$  bis  $100^\circ$   $\text{CO}_2$  geblasen. Man läßt unter langsamer wagerechter Bewegung die schwereren Teile sich absetzen, neutralisiert das Uebrige, filtriert und trocknet bei  $90^\circ$  bis  $100^\circ$ . J. W. H. JAMES (*Engl. P.* 52871892, 1. 10. 1891). Außer W. sind kleine Mengen Essig-, Propion-Butter-, Valeriansäure oder  $\text{HNO}_3$  oder ihrer Salze zugegen. A. ORR (*Engl.*

P. 15 406, 11. 11. 1887). Die Deckkraft des (namentlich aus  $PbO$  dargestellten) Bleiweißes wird durch Behandeln mit wss.  $NH_3$ , Alkali- oder Erdalkalihydroxyden in den Filterpressen erhöht. W. V. WILSON (*Engl. P.* 4275, 8. 9. 1882).

3. Aus  $PbSO_4$  und Alkali- oder Erdalkalicarbonaten. [S. a. S. 304.] Nachbehandlung mit  $CO_2$ . WATT u. TEBBUTT. Anw. von gesättigter  $K_2CO_3$ -Lsg. S. COOPER (*Engl. P.* 819, 1. 4. 1859). Man erhitzt  $PbSO_4$  mit  $Na_2CO_3$  und  $NaOH$  auf  $70^\circ$ , wobei das  $NaOH$  zunächst basisches Bleisulfat bildet. P. BRONNER (*D. R.-P.* 52562, 15. 10. 1889; *Engl. P.* 16706, 22. 10. 1889). Das als „sublimiertes Bleiweiß“ bekannte basische Sulfat [S. 291] wird mit Carbonatlsg. behandelt. F. M. LYTE (*Engl. P.* 2920, 27. 2. 1888); z. B.  $Na_2CO_3$  oder  $MgCO_3$ . W. E. B. BLENKINSOP u. F. M. LYTE (*Engl. P.* 11926, 17. 8. 1888).  $PbSO_4$  wird mit wss.  $Na_2CO_3$  oder  $(NH_4)_2CO_3$  verrieben, das Alkalisulfat ausgewaschen und das Bleiweiß mit 1% Bleiessig geformt. PAYEN bei KERL in MUSPRATT (I, 1721). Man behandelt  $PbSO_4$  mit Alkalicarbonatlsg. und kocht dann mit Alkalihydroxyd. W. BELL u. TH. M. sowie A. G. FELL (*Engl. P.* 1703, 26. 6. 1866); J. N. ZEITLER (*D. R.-P.* 61237, 14. 9. 1890). Eine mit W. hergestellte dünne Paste aus  $PbSO_4$  (152 T., oder anderm Bleisalz) und  $BaCO_3$  (100 T.) wird unter Rühren 4 Stdn. auf  $70^\circ$  erhitzt. Das getrocknete Gemenge von Bleicarbonat und  $BaSO_4$  ist als Farbe brauchbar. TH. M. u. A. G. FELL (*Engl. P.* 1464, 15. 7. 1867). [S. a. HONMAN u. VULLIERZ unter  $\beta^5$ ], S. 445.] Aus  $PbSO_4$  und  $Ca(OH)_2$ -Lsg. erhaltenes  $Pb(OH)_2$  wird mit  $CO_2$  behandelt. W. B. PRIEST (*Engl. P.* 17145, 8. 9. 1894). Man kocht  $PbSO_4$  mit W.,  $MgO$  und  $MgCO_3$  unter Rühren. E. LAMPE u. L. PREUSS (*D. R.-P.* 140 489, 9. 1. 1902). [S. a. S. 446 unten.] [Ueber die Verarbeitung von unreinem  $PbSO_4$  (bleischem Flugstaub, Bleiaschen, Bleikammerschlamm) über  $Mg_2PbCl_6$  bzw. Bleioxychlorid fort s. unter (4).] Das unreine  $PbSO_4$  dient zur Darst. von reinem  $PbO$  für die Bereitung des basischen Acetats. P. BRONNER (*Engl. P.* 16184, 9. 9. 1892).

4. Aus  $PbCl_2$  oder Bleioxychlorid und  $CO_2$  oder Carbonaten. Man fügt allmählich h. wss.  $NaCl$  (oder ein anderes Chlorid) zu einer Paste von  $PbO$  mit W., mischt, mahlt und behandelt mit  $CO_2$ . TH. M. u. A. G. FELL (*Engl. P.* 1465, 17. 5. 1867 [II]).  $CO_2$  unter gewöhnlichem oder erhöhtem Druck wird in die Lsg. von  $PbO$  in  $NH_4Cl$  oder  $NaCl$  geleitet. E. MIANER (*Engl. P.* 1881, 22. 6. 1872; 4053, 22. 11. 1875).  $CO_2$  wirkt auf ein Gemenge von  $PbO$  und  $PbCl_2$ . MAUGHAM. Man läßt ein öfter mit W. befeuchtetes Gemenge von  $PbO$  und Alkalichlorid an der Luft liegen und trocknet. A. GRAF VON DUNDONALD (*Engl. P.* 2189, 18. 8. 1797); J. WILKINSON (*Engl. P.* 2321, 18. 6. 1799); behandelt in W. aufgeschwemmtes Bleioxychlorid (aus  $PbO$  und  $NaCl$ ) mit  $CO_2$ , zweckmäßig bei Siedhitze, und kocht die Lsg. mit  $CaCO_3$ . J. M. FOURMONTIN (*Engl. P.* 11710, 22. 5. 1847; *J. of Arts* 1848, 269). Ähnlich MILLNER bei KERL in MUSPRATT (I, 1722).  $CO_2$  wirkt auf feucht gehaltene und bewegte Gemenge von  $PbCl_2$  mit Alkalihydroxyd oder -carbonat, J. KEIR (*Engl. P.* 2927, 3. 4. 1806); auf pastige Gemenge von  $Pb(OH)_2$  und der flockigen M. aus  $PbO$  und Alkali- oder Erdalkalichloridlsg. Das W. kann 1 bis 5% Essigsäure,  $HNO_3$ ,  $Pb(C_2H_3O_2)_2$  oder  $Pb(NO_3)_2$  enthalten. J. G. DALE u. E. MILNER (*Engl. P.* 1117, 2. 4. 1868). Aus  $PbO$ , Erdalkalicarbonat und  $HCl$  im geschlossenen Gefäß. B. C. MOLLOY u. D. G. FITZ-GERALD (*Engl. P.* 266, 21. 1. 1874). Man scheidet aus  $Mg_2PbCl_6 \cdot 13H_2O$  [s. dieses] durch h. W. Bleioxychlorid ab und rührt dieses mit Magnesiumcarbonat 4 Stdn. auf dem Wasserbade. H. HOF (*Chem. Ztg.* 33, (1909) 1077). Das Magnesiumcarbonat wird aus  $Mg(OH)_2$  in wss. Aufschwemmung durch  $CO_2$  erhalten. Läßt man zu sd. techn.  $MgCl_2$ -Endlauge, D. 1.32, Kalkmilch bis zur Sättigung mit  $Mg(OH)_2$  (10 bis 11 g/l) fließen, saugt vom Oxychlorid scharf ab, rührt zur völligen Zers. mit w. W. (5 cbm auf 150 kg), läßt zu dem  $Mg(OH)_2$ -Brei das aus dem ersten Filtrat breiartig erstarrte  $Mg_2PbCl_6$  bei  $75^\circ$  bis  $80^\circ$  fließen, bis Phenolphthalein gerade nicht mehr rot gefärbt wird, setzt zu dem  $Pb(OH)Cl$  das gleiche Vol.  $Mg(OH)_2$ -Brei, zieht die bleifreie Lauge ab und leitet in die wss. Aufschwemmung des Rückstands  $CO_2$ , bis sämtliches  $Mg(OH)_2$  in Carbonat übergeführt ist, so genügt zweistündiges Rühren des Bleioxychlorids mit dieser Lsg. bei  $60^\circ$  zur Umwandlung in Bleiweiß. H. HOF (*Chem. Ztg.* 34, (1910) 266; *Z. anorg. Chem.* 81, (1913) 43 [III]).

Man stellt Bleioxychlorid aus  $Mg_2PbCl_6$  dar durch Zufügen von  $Mg(OH)_2$  (aus  $Mg(OH)Cl$ ) wie vor, erzeugt aus  $5MgO, 13MgCl_2$  (150 kg) durch sd. W.  $Mg(OH)_2$  sättigt mit  $CO_2$ , läßt diese  $MgCO_3$ -Aufschwemmung zur  $Pb(OH)Cl$ -Aufschwemmung fließen und rührt 1 Stde. bei etwa  $80^\circ$ . Das basische Bleicarbonat hat merklich höhere Deekkraft als Kammerbleiweiß; 11%  $CO_2$ , 2,4  $H_2O$  als OH. H. HOF (*Chem. Ztg.* 35, (1911) 521; III, 44); H. HOF u. B. RINK (*D. R.-P.* 229 422, 22. 6. 1909). Das  $Mg_2PbCl_6$  wird durch Ausziehen  $PbSO_4$  enthaltender Abfallstoffe mit sd.  $MgCl_2$ -Endlauge erzeugt und wie vor verarbeitet. H. HOF (III, 42). Oder es wird mit  $Ca(OH)_2$  in W. aufgeschwemmt. Man leitet dann  $CO_2$  bis zum Verschwinden der alkal. Rk. ein, schwemmt das Unl. in W. auf und erhitzt 4 Stdn. bei etwa  $80^\circ$  unter Rühren. H. HOF u. B. RINK (*D. R.-P.* 226 245, 1. 1. 1910). [Vgl. a. HOF, u. a. O.]. Vermahlen von  $PbCl_2$  oder von normalen oder basischen Bleisalzen mit Magnesit. J. WRIGHT u. TH. CORLEY (*Engl. P.* 325, 6. 2. 1867).

5.  $PbCO_3$  enthaltendes Erz wird durch chlorhaltige Essigsäure gereinigt, von Cu und Ni durch  $NH_3$  befreit, in die wss. Paste des Rückstands  $CO_2$  gedrückt. R. G. HATFIELD (*Engl. P.* 1728, 12. 6. 1867). Man verrührt eine Paste aus  $PbCO_3$ , das aus k. Bleisalzlsg. durch  $Na_2CO_3$  gefällt ist, mit  $PbO$ . TOELLE & VOM HOFE (*D. R.-P.* 186 972, 17. 5. 1905); J. KRONEN (*Engl. P.* 19 732, 4. 9. 1906). So entsteht kein Bleiweiß. FALK (737). Ist zu bestreiten. J. F. SACHER (*Chem. Ztg.* 34, (1910) 832 [I]). Aus einem Gemenge von  $PbCO_3$  und  $Pb(OH)_2$  durch  $CO_2$ . J. LEIGH (*Engl. P.* 7985, 28. 2. 1839). Das Gemenge wird durch Rühren von feuchtem  $PbSO_4$  mit  $MgCO_3$  erhalten. WATT (*Dingl.* 70, (1838) 67). Aus  $PbCO_3$  (100 kg) und  $PbO$  (33,7 kg) in Ggw. von W. (19 bis 25%) und wenig  $Pb(C_2H_3O_2)_2$  als Katalysator (1,5% oder weniger) in der Wärme, FALK (568; *D. R.-P.* 241 005, 23. 6. 1909); auch in der Kälte, wenn, entsprechend f) [s. 433], 1,6 g  $PbCO_3$  (rein oder techn. Niederschlagsbleiweiß) unter Zugabe von 0,4 ccm W. und 0,024 g  $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$  mit 0,81 g  $PbO$  48 Stdn. stehen gelassen und davon 6 Stdn. geknetet oder 6 Stdn. ohne Unterbrechung geknetet werden. Trocknen über  $CaCl_2$  im Exsikkator. SACHER (I, 1262). Mit wirksam bei der Entstehung der Verb. g) ist  $CO_2$  der Luft. [Vgl. f), s. 433.] J. F. SACHER (*Chem. Ztg.* 35, (1911) 326). Bleiweiß kann in 4 verschiedenen Sorten durch Mischen von grobem und feinem  $Pb(OH)_2$  mit grobem und feinem  $PbCO_3$  erhalten werden. BANCROFT (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 14, (1908) 150). Man mischt die aus n./8- und n./16-Lsgg. gefällten Ndd. von  $Pb(OH)_2$  und  $PbCO_3$  feucht im Verhältnis 1:2 Mol., bedeckt mit  $NaC_2H_3O_2$ -Lsg. (5 n. bis n./64) und läßt unter gelegentlichem Rühren stehen, bis (innerhalb 24 Stdn.) das Gleichgewicht erreicht ist. Dies erfolgt bei höherer Temp. schneller. Oder man gießt das Gemisch in  $NaC_2H_3O_2$ -Lsg. von wechselnder Konz. bei  $20^\circ$  oder  $98^\circ$ . R. ST. OWENS (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 25, (1914) 482; *J. Phys. Chem.* 18, (1914) 461).

6. Aus  $Pb(C_2H_3O_2)_2$ , R. PALMER (*Engl. P.* 63, 6. 1. 1876), basischem Bleiacetat durch Mengen mit gepulvertem  $Na_2CO_3$  oder  $NaHCO_3$ , Waschen und Trocknen. I. BAGGS (*Engl. P.* 1111, 16. 4. 1870).

$\beta^3$ ) Die Niederschlags- oder Fällungsverfahren. — S. a. unter  $g^3$ , a) und  $g^2$ , i) [S. 434 u. 435]. — Zusammenstellung von Verff. bei R. HITCHCOCK (*Eng. Min. J.* 70, (1900) 668). — Man stellt zunächst  $Pb$ -Lsgg., meist basische, dar und fällt dann durch  $CO_2$  oder Carbonate. — Die Niederschlagsverff. liefern ein schlechteres Bleiweiß als die Kammerverff. P. BECK (*Chem. Ind.* 30, (1907) 277).

1. Aus Bleiessiglg. und  $CO_2$ . Wird dieses bis zum Neutralwerden der Fl. eingeleitet, so fällt immer  $3PbO, 2CO_2, H_2O$ . HOCHSTETTER. — *Französisches Verfahren.* — 1801 von TRÉNARD (*Traité Chim.*, 6. Aufl., 3, 158) vorgeschlagen, von BRECHOT u. LESKUR zuerst in Toulouse benutzt, später in größerem Maßstabe von ROARD in Clichy eingerichtet; nach diesem Orte häufig bezeichnet; auch *Trommelverf.* genannt. — Man trägt fein ge-

mahlenes PbO allmählich unter Rühren in [sd.] verd. Essig bis zur Sättigung (17° bis 18° Bé.) ein, klärt und reinigt (z. B. von Cu) die Lauge, leitet in die auf 3 Mol. PbO 2 Mol. C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> enthaltende Fl. CO<sub>2</sub> [bis zur beginnenden sauern Rk. (Lackmuspapier), F. KALKOW (*Z. angew. Chem.* 24, (1911) 400)], zieht die Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. vom Bleiweiß ab, sättigt wieder mit PbO, leitet von neuem CO<sub>2</sub> hindurch usf. — CO<sub>2</sub> muß, namentlich zuletzt, langsam und darf nur so lange eingeleitet werden, bis der Nd. einen gelblichen Ton annimmt. W. SMITH u. W. ELMORE (*Engl. P.* 5501, 28. 3. 1891). CO<sub>2</sub> wird durch Verbrennen von Holzkohle oder Koks erzeugt, Kalköfen oder Quellen [am Laacher See, *Chem. Ztg.* 10, (1836) Nr. 72] entnommen. Es wird durch Einleiten in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. von andern Gasen gereinigt. G. H. OZOUF (*Engl. P.* 1498, 16. 6. 1864); auch bei BARRKSWIL (*Bull. soc. chim.* [2] 4, (1865) 129). — Die basische Acetatlg. tropft auf Schwämme oder Leinwand. J. MULLINS (*Engl. P.* 9501, 27. 10. 1842). — Das PbO wird vorher geglüht, um beigemengtes Pb möglichst vollständig zu oxydieren und PbO<sub>2</sub> (in roher Nitritglätte bis zu 8°) zu zers. Die Neutralität nach Einleiten des CO<sub>2</sub> wird [nach PFUND (*Dingl.* 216, (1875) 336)] durch 1%ige HgCl<sub>2</sub>-Lsg. ermittelt, die bei noch vorhandener Basizität einen weißen Nd. gibt. PbSO<sub>4</sub> kann aus der Nitritglätte oder durch einen SO<sub>2</sub>-Gehalt des CO<sub>2</sub> in das Bleiweiß gelangen. M. LIEBIG d. J. (*Z. angew. Chem.* 17, (1904) 1674). — CO<sub>2</sub> als Gas oder in Lsg. wirkt im geschlossenen oder offenen bewegten Gefäß, J. SADLER (*Engl. P.* 4524, 3. 1. 1821); auf die 75° w. Lsg. von 30 T. Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, 63 PbO, 400 Wasser, J. CHRISTOLM u. M. H. BELLEMOIS (*Engl. P.* 7835, 6. 12. 1838); in Gemenge mit Dampf. CH. FLUDE (*Engl. P.* 8166, 20. 7. 1839). Ausführung des Verf. im Zentrifugalapp.: L. LABOIS (*Engl. P.* 9526, 5. 6. 1891). — Unter Druck. Die Pb<sub>2</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. und CO<sub>2</sub> werden gleichzeitig und in regelbaren Mengen in ein mit Rührer versehenes Gefäß gedrückt. G. H. OZOUF (*Engl. P.* 1748, 19. 7. 1860). Das CO<sub>2</sub> wirkt unter 0.7 kg/qcm Druck auf das mit CO<sub>2</sub>-W. durchgeführte basische Bleiacetat. E. WALLER u. C. A. SNIFFIN (*Engl. P.* 7631, 22. 4. 1892). Das unter Druck stehende CO<sub>2</sub> tritt in einem mit Fl.-Widerständen ausgestatteten Rohr zu der aus einem Vorratsgefäß eingedrückten Bleilsg. [s. a. unter PbCO<sub>3</sub>, S. 455] und bewirkt oder befördert deren Strömen. GEBR. HEYL & Co. u. A. WULTZE (*D. R.-P.* 173105, 3. 11. 1904). S. dazu O. WENTZKI, DEUTSCHES BLEIWEISS-KARTELL, KALKOW (*Z. angew. Chem.* 23, (1910) 2253; 24, (1911) 209, 400, 782, 1020); G. HAUSER, WULTZE (*Farbenztg.* 16, (1911) 1214, 1331). Die basische Bleiacetatlg. wird nach oben gesprüht. N. C. COOKSON (*Engl. P.* 708, 19. 2. 1876).

**Ausgangstoffe.** — [S. a. oben.] — Die Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>- oder Pb(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. wird aus Pb<sub>2</sub>O, XI<sub>2</sub>O (Einw. von W. auf Bleipulver) dargestellt. W. MARRIOTT (*Engl. P.* 3322, 8. 11. 1872). **Acetatlösungen.** Auf die Lsg. von Bleiglätte in (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (20% ig. Lsg.), R. W. E. MAC IVOR (*Engl. P.* 10426, 15. 7. 1888), wirkt CO<sub>2</sub> im geschlossenen Gefäß mit Rührer, MAC IVOR, F. A. DARLINGTON, G. PAUL u. J. ALLAN (*Engl. P.* 6815, 23. 4. 1889), unter Umlauf der Fl. im Löse- und Fällgefäß. MAC IVOR u. W. SMITH (*Engl. P.* 16093, 10. 10. 1890). Der Nd. besteht nur aus basischem Salz und ist nicht durch Verunreinigungen (Cu, Fe) misfarben, wenn unvollständig gefällt wird. W. SMITH u. W. ELMORE (*Engl. P.* 19323, 27. 11. 1890). Das (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>-Filtrat wird nach Entkupfern wieder benutzt. SMITH u. ELMORE (*Engl. P.* 19784, 4. 12. 1890). Die Lsg. wird aus dem Gemisch von 5% ig. Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>- und (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>-Lsg. durch Lösen von PbO [Pb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>?] hergestellt und vor dem Einleiten des CO<sub>2</sub> auf 80° erhitzt. O. HAMILTON (*Engl. P.* 22460, 25. 11. 1895). Man leitet in die durch Kochen von Mg(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. von D. 1.11 bis 1.15 mit PbO erhaltene Lsg. CO<sub>2</sub>, wodurch fast sämtliches Pb als rein weißes amorphes basisches Carbonat von bedeutender Deckkraft fällt, löst in der Lauge wieder PbO usf. KUBEL (*Arch. Pharm.* 230, (1892) 176). — Man röstet karbonatische Erze in geschlossenen Retorten nicht über 370°, langt mit Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. und drückt das beim Rösten abgesaugte CO<sub>2</sub> ein. J. A. PHILLIPS (*Engl. P.* 642, 15. 3. 1861). Bleiglanz wird bei schwacher Rotglut geröstet, mit h. Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. ausgezogen und die Lauge bei 50° mit CO<sub>2</sub> gefällt. Der Laugerückstand (PbSO<sub>4</sub>) wird in Alkalihydroxyd oder Ammoniumacetat gel., die Lauge mit Alkalicarbonat gefällt. A. HONMAN u. V. VULLIEZ (*Engl. P.* 8022, 9. 5. 1891).

**Fällen.** — Mit Ammonium- oder Alkalicarbonaten. — Basische Bleiacetatlg. wird mit den Carbonaten des K, Na oder NH<sub>4</sub> versetzt. Waschen unter Druck. TH. R. SEWELL.

(*Engl. P.* 7736, 14. 7. 1838). Man behandelt Pb (zweckmäßig federiges) nach einander mit Essigsäure und h. Luft, nochmals mit verd. Essigsäure und fällt das Gemenge von  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  und  $\text{Pb}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  durch Alkalicarbonat. E. W. DAHL (*D. R.-P.* 64183 u. *Engl. P.* 8161, 12. 5. 1891). Bleioxyde werden mit  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ -Lsg. (9.5 T.  $\text{NH}_3$  auf 100 T. PbO) erhitzt, so lange  $\text{NH}_3$  entweicht. Die Lsg., in der  $\frac{1}{3}$  des Pb als  $\text{PbCO}_3$ ,  $\frac{2}{3}$  als  $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$  sind, wird mit  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  gefällt. R. HAACK (*D. R.-P.* 133425; *J. B.* 1902, 656). Die  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lsg. wird auf die basische Bleiacetatlg. gesprüht, auch unter Druck und bei höherer Temp. J. H. NOAD u. S. Z. DE FERRANTI (*Engl. P.* 20239, 26. 10. 1893). Man erhitzt carbonathaltige Erze mit wss.  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ , kondensiert  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  und fällt damit die Acetatlg. E. WALLER (*D. R.-P.* 74132, 27. 7. 1893; *Engl. P.* 22294, 21. 11. 1893). Festes wasserfreies  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  wird auf einmal zu der etwa sd. gesättigten Lsg. von PbO in wss.  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  gegeben. C. WHITE u. J. W. PATTERSON (*D. R.-P.* 269557, 9. 8. 1912). Die Lsg. oder Anschwemmung von  $2\text{PbO}, \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  wird mit festem  $\text{NaHCO}_3$  gefällt. H. J. B. CONDY (*Engl. P.* 1095, 14. 3. 1881; 1693, 18. 1. 1884). — *Fällen mit  $\text{PbCO}_3$* . — Man gibt zu  $\text{PbCO}_3$  [Darst. S. 455] unter Rühren die Lsg. von 15 T. fein zerriebenem PbO in der Lsg. von 25 T.  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2, 3\text{H}_2\text{O}$  in 125 bis 150 W. läßt absetzen und preßt scharf. J. LÖWE (*D. R.-P.* 42307, 13. 4. 1887). Dieselbe Lsg. kann zum Nachbehandeln von gewöhnlichem Bleiweiß, das viel norm. Carbonat enthält, dienen. LÖWE (*D. R.-P.* 45259, 27. 1. 1888). — *In Ggw. von Kolloiden*. — Diese sollen die Deckkraft erhöhen. Man mahlt Pb mit W. zu einer „Milch“, gibt zu 20 T. 160 T. W. mit je 1 T. Essigsäure von 40° Bé. und Glycerin, schüttelt in 48 Stdn. zeitweise und leitet  $\text{CO}_2$  ein. R. MATTHEWS u. J. NOAD (*Engl. P.* 20891, 17. 11. 1892; etwas abgeändert in *D. R.-P.* 76231, 20. 1. 1893). Man mahlt PbO trocken oder naß, schüttelt 50 kg mit 14 Essigsäure (1.038), 14 Glycerin (1.240) und 104 W., läßt absetzen, leitet in die Fl.  $\text{CO}_2$ , wäscht mit W., verd.  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lsg. und W., filtriert und trocknet. R. MATTHEWS (*Engl. P.* 7129, 10. 4. 1894). Die Vorzüge des Prod. betont J. O. HANDY (*J. Soc. Chem. Ind.* 18, (1899) 232). Der Zusatz der Kolloide (Gelatine, Leim, Gummis, Zuckerarten) zur Lsg. kann in weiten Grenzen schwanken. J. FRÖLICH (*D. R.-P.* 178983, 8. 11. 1905). — *In Aufschwemmung* von PbO in Essigsäure oder  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. wird  $\text{CO}_2$  geleitet, SEWELL; von PbO in Bleisalzlgg. ZD. PESKA (*D. R.-P.* 158309, 5. 6. 1903).

2. Aus Alkaliplumbitlg. — Durch  $\text{CO}_2$  oder  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$  usw., P. SPENCE (*Engl. P.* 2427, 22. 9. 1865; *Chem. N.* 14, (1866) 148); durch  $\text{CO}_2$  bei 80°. S. O. COWPER-COLES (*Engl. P.* 14137, 25. 6. 1898).

3. Aus basischem Bleinitrit. — Man führt ein Gemisch von O (Luft) und  $\text{CO}_2$  (h. Verbrennungsgasen) in  $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$ -Lsg., die zerkleinertes Pb bedeckt. O. EYCKENS (*D. R.-P.* 39755, 5. 1. 1886). Aus basischer oder normaler [hydrolysiertes] Bleinitratlg. Aus ersterer durch  $\text{CO}_2$ , CH. BURTON u. H. G. DYAR (*Engl. P.* 7521, 23. 11. 1837). Aus wss.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  durch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , J. HEMMING (*Engl. P.* 7207, 13. 10. 1836, im Verhältnis 157:93 T., V. P. LAGRANGE (*Engl. P.* 2142, 19. 8. 1865); durch  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , zweckmäßig mit Dampf. CL. DELAFIELD (*Engl. P.* 301, 31. 1. 1866). Man fügt k. gesättigte h.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. (z. B. aus rohem Pb durch Oxydieren, Lösen in  $\text{HNO}_3$  und Reinigen durch fein verteiltes Pb) zu überschüssiger k. gesättigter h.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - oder  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lsg. CHEM. A. ELECTROL. SYNDICATE, O. J. STEINHART u. J. L. F. VOGEL (*Engl. P.* 6655, 26. 3. 1896). Aus  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2, \text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{NaOH}$ . G. LUNGE u. C. H. MAXWELL-LYTE (*Engl. P.* 13656, 13. 7. 1893). Man erhitzt  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  oder  $\text{NH}_4\text{Cl}$  mit Erdalkali- oder Alkalicarbonat oder  $\text{MgCO}_3$  und leitet das sublimierende  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  in  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. H. WILCOX (*Engl. P.* 13202, 7. 7. 1894). Man mahlt  $\text{PbNO}_3$  mit  $\text{CaCO}_3$  in Ggw. von W. oder behandelt im Drehfaß unter Einpressen von  $\text{CO}_2$  unter 46.5 Atm. H. L. PATTINSON (*Engl. P.* 8627, 10. 9. 1840 [1]).  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2, \text{W.}, \text{MgO}$  und  $\text{MgCO}_3$  werden unter Rühren erwärmt. E. LAMPE



u. L. PREUSS (*D. R.-P.* 140 489, 9. 1. 1902). Man sättigt  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. mit  $\text{CO}_2$ , setzt überschüssiges  $\text{NaOH}$  zu und wäscht mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -W. unter Rühren. P. BROWN u. B. YOUNG (*Engl. P.* 1411, 22. 6. 1858).

4.  $\text{PbCl}_2$ -Lsg. und Carbonate. — Durch irgend ein Ammoniumcarbonat, G. ROBINSON (*Engl. P.* 88, 12. 1. 1860);  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , besser in Ggw. von  $\text{NH}_3$ . W. GOSSAGE (*Engl. P.* 1963, 30. 8. 1855). Durch  $\text{CaCO}_3$  unter Zusammenmahlen, wie nach (3). PATTINSON (I). Gesättigte  $\text{PbCl}_2$ -Lsg. und überschüssiges wss.  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ . Im Nd. etwa vorhandenes Chlorid wird durch Zusammenreiben mit Alkalihydroxyd und Waschen entfernt. H. L. PATTINSON (*Engl. P.* 9102, 24. 9. 1841).

5. Aus basischem Bleitartrat. Man kocht 1 bis 2%ige Alkalitartratlg. mit  $\text{PbO}$  und leitet  $\text{CO}_2$  in die Lsg. J. S. MAC ARTHUR (*Engl. P.* 9655, 17. 5. 1894; *D. R.-P.* 83 826, 7. 4. 1895). Die nicht bis zum Sdp. erhitzte Tartratlg. wird mit  $\text{NH}_3$  versetzt. J. S. MAC ARTHUR (*Engl. P.* 9775, 17. 4. 1897). — 6. Aus basischem Bleilaktat. Man löst  $\text{PbO}$  in Milchsäure bis zur stark alkal. Rk., leitet  $\text{CO}_2$  bis zur Neutralität ein und benützt die Lsg. wieder. E. R. BLUNDSTONE (*Engl. P.* 8820, 12. 5. 1900). — 7. Aus aminosäuren Bleisalzen fällt Bleiweiß durch  $\text{CO}_2$  (im Gegensatz zu der Acetatlg.) quantitativ. Man kocht  $\text{PbO}$  oder eine andere Bleiverb. mit einer Aminosäure oder dem bei der Hydrolyse von Eiweißkörpern entstehenden Gemisch und leitet k. oder h., unter gewöhnlichem oder Überdruck  $\text{CO}_2$  ein. H. FRANZEN (*D. R.-P.* 244 509, 10. 3. 1911). — 8. Lsg. von fein verteiltem  $\text{Pb}$  oder  $\text{PbO}$  in angesäuertem A. oder Aldehyd, auch in Ggw. von W.  $\text{CO}_2$  als Gas oder fl. Unter Druck und Rühren. Die Verteilung des Bleiweißes soll feiner, die Farbe weißer als aus wss. Lsg. sein. F. J. CORBETT (*Engl. P.* 10370, 6. 6. 1900; *D. R.-P.* 139 709, 8. 6. 1900). App.: CORBETT (*Engl. P.* 11 337, 3. 6. 1901).

*Nachbehandlung.* — Zur Erhöhung der D. wird das basische Carbonat wiederholt mit neuen Mengen basischer Bleiacetatlg. zusammengebracht und mit  $\text{CO}_2$  behandelt. TH. CR. SANDERSON (*Engl. P.* 6324, 10. 3. 1897; *D. R.-P.* 97107, 30. 4. 1897). [s. a. S. LÖWE, S. 446.] — Fällungsbleiweiß wird zur Erhöhung der Deckkraft wiederholt mit verd. [basischer] Bleinitrat- oder -acetatlg. behandelt, B. J. WHITE (*Engl. P.* 6683, 18. 4. 1891); wird mit 1%  $\text{Pb}_2\text{O}$  versetzt, das an der Luft allmählich in Carbonat übergeht und den Ölverbrauch des Bleiweißes herabsetzen soll. Das schwarze oder graue Suboxyd wird erhalten, indem man in Ggw. von W. und Luft  $\text{Pb}$  in einem sich schnell drehenden viereckigen Behälter abschleift oder  $\text{PbCO}_3$  oder Bleiweiß in einer teilweise geschlossenen Retorte erhitzt. J. C. MARTIN (*D. R.-P.* 3550; *Engl. P.* 1300, 4. 4. 1877; 1054, 18. 3. 1879).

$\beta^0$  Elektrochemische Verfahren. — Durch Elektrolyse einer Säure oder einer Salzlsg. mit  $\text{Pb}$  oder einer Bleiverb. als Anode wird ein Bleisalz oder auch  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  erzeugt und dieses außerhalb oder in der Zelle in Bleiweiß übergeführt. — Wird bei der Elektrolyse  $\text{CO}_2$  im Überschuß eingeleitet, so entsteht leicht  $\text{PbCO}_3$ , das aber durch  $\text{PbO}$ , W. und etwas  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  [vgl. S. 444] in gutes Bleiweiß umgewandelt werden kann. L. FALK (*Chem. Ztg.* 34, (1910) 588). Der Zutritt des  $\text{CO}_2$  muß sehr genau geregelt werden. An der Kathode fällt umso weniger  $\text{Pb}$ , je verdünnter der Elektrolyt ist, der genügenden Vorrat an  $[\text{CO}_3]^{2-}$  haben muß. Bei  $D_{\text{qm}}$  100 Amp. und mehr löst sich die  $\text{Pb}$ -Anode unregelmäßig.  $\text{Cu}$  statt  $\text{Pb}$  als Kathode setzt die Spannung herab. C. F. CARRIER JR. (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 5, (1904) 231). Werden die Kathoden aus einem Metalloxyd (z. B.  $\text{CuO}$ , das als Paste auf  $\text{Cu}$ -Drahtnetz aufgetragen wird) hergestellt, so scheidet sich an ihnen kein Schwammblei ab, kann also durch sein Abfallen nicht das  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  oder Bleiweiß verunreinigen.  $\text{CuO}$  geht bei der Elektrolyse in  $\text{Cu}$  über. Elektrolyt ist  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ,  $\text{NaClO}_3$  oder  $\text{NaNO}_3$ . W. HARTMANN (*D. R.-P.* 139 068, 21. 10. 1900). — Das Prod. steht dem Kammerbleiweiß an Güte nach. P. BRCK (*Chem. Ind.* 30, (1907) 276).

3<sup>6.a</sup>) *Gesonderte Fällung.* — Die Anodenlauge wird mit ZnO und CO<sub>2</sub> gefällt. C. HOEFFNER (*Engl. P.* 17745, 23. 9. 1895). — 1. Elektrolyt eine Säure. Man elektrolysiert verd. HNO<sub>3</sub>, Essigsäure, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, Oxal-, Wein- oder Citronensäure mit Werkblei als Anode, scheidet Ag als unl. Verb. oder elektrol. ab, fällt Pb(OH)<sub>2</sub> und leitet CO<sub>2</sub> ein. C. A. STEVENS (*Engl. P.* 16098, 22. 9. 1891); D. v. KYTE (*Am. P.* 459946, 22. 9. 1891). Elektrolyt 3%ige HNO<sub>3</sub>. D<sub>qm</sub> 90 bis 100 Amp. [Verf. mit reinem Pb als Anode s. (3) unter β<sup>6.b</sup>.] NICOLAIEFF (*Franz. P.* 222215, 8. 6. 1892; *Monit. scient.* [4] 7, (1893) *Brevets*, 91). 300 ccm HNO<sub>3</sub> werden mit 2 l W. verd. D<sub>qm</sub> 100 Amp. Ist der Elektrolyt gesättigt und scheidet sich Pb in feinen Kristallen an der Kathode ab, so entfernt man die Elektroden und das Ag aus dem Schlamm, neutralisiert gerade mit NaOH und leitet CO<sub>2</sub> ein. Ausbeute  $\frac{1}{2}$  des gebildeten Hydroxyds. C. A. STEVENS (*D. R.-P.* 68 145, 23. 9. 1891; *Elektrot. Z.* 13, (1892) 442; *Z. angew. Chem.* 1893, 304). — 2. Ammonium- oder Alkalinitrat als Elektrolyt. Das Bleihydroxyd wird mit CO<sub>2</sub> oder Alkalicarbonat behandelt: (NH<sub>4</sub>)NO<sub>3</sub>. 1 Amp./qdm; 0.3 bis 0.8 Volt. 45°. Zeitweises Umkehren des Stroms, um das Pb von der Kathode zu lösen. Abziehen des mit Pb gesättigten Elektrolyten. Einleiten von CO<sub>2</sub>. S. O. COWPER-COLES (*Engl. P.* 22 023, 5. 10. 1906). [Ueber (NH<sub>4</sub>)NO<sub>3</sub> als Elektrolyt s. a. unter (6).] Wagerechte Anordnung der Elektroden. Man läßt das Pb(OH)<sub>2</sub> an der Luft oder in CO<sub>2</sub> trocknen. A. B. BROWNE (*Am. P.* 496 109 u. *Engl. P.* 8345, 25. 4. 1893). NaNO<sub>3</sub>-Lsg. von 10° Bé. Senkrechte Anoden aus Pb, Kathoden aus Cu. Diaphragmen. Der Anolyt (dessen D. so niedrig gehalten wird, daß sich kein basisches Salz bilden kann, oder dem zu demselben Zweck ein Oxydationsmittel zugesetzt wird) und der Katolyt werden durch verschiedenen Druck oder eine strömende Fl. getrennt gehalten, gesondert abgezogen und gemischt. Das abfiltrierte Pb(OH)<sub>2</sub> wird mit wss. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder NaHCO<sub>3</sub> behandelt. Das Verf. soll verschiedene Vorzüge besitzen und ein Bleiweiß mit 15 bis 20% größerer Deckkraft als das gewöhnliche liefern. A. B. BROWNE (*Engl. P.* 14 988, 7. 7. 1896); BROWNE u. CHAPLIN (*Am. P.* 551 361, 17. 12. 1895; 555 232, 25. 2. 1896). Beschreibung: R. P. WILLIAMS (*J. Am. Chem. Soc.* 17, (1895) 835; *Eng. Min. J.* 61, (1896) 471; *Elektrochem. Z.* 3, (1896/7) 74); H. WETER (*Elektrochem. Z.* 2, (1895/6) 259). Zwischen Anoden- und Kathodenraum ist eine NaNO<sub>3</sub>-Lsg. Dem Anolyten wird HNO<sub>3</sub> zugefügt. E. D. CHAPLIN (*Am. P.* 906 102 u. 906 104, erteilt 8. 12. 1908; *Electrochem. Ind.* 7, (1909) 124). Besteht die Anode aus Ag, Cu usw. enthaltendem Pb oder Erz, so erhält der Elektrolyt, um die B. unl. basischer Salze zu hindern, einen Zusatz von NaCl oder NaClO. Man reinigt den Anolyten durch Cu, dann Blei. CHAPLIN (*Am. P.* 906 103). Man führt Alkalinitratlsg. in die Kathodenzelle von unten, in den davon durch ein fast flüssigkeitsundurchlässiges Diaphragma geschiedenen Anodenraum von oben ein und zieht oben NaOH, unten Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ab. A. M. SÖDERLUND (*Schwed. P.* 8626, 30. 4. 1897).

— 3. Natriumchlorid als Elektrolyt: B. von PbCO<sub>3</sub>. Behandlung mit NaHCO<sub>3</sub>. Man erzeugt elektrol. NaOH und Bleioxychlorid, verwandelt letzteres durch einen Teil des ersteren in Pb(OH)<sub>2</sub>, dieses in PbCO<sub>3</sub> und setzt dazu NaHCO<sub>3</sub>, das aus dem anderen Teil des NaOH erhalten ist. CHAPLIN (*Am. P.* 836 177; *Chem. Ztg.* 31, (1907) II, 66). B. von Pb(ONa)<sub>2</sub>. Füllen mit CO<sub>2</sub>. Die Anodenräume enthalten mit HCl versetzte konz. NaCl-Lsg. Die Kathodenräume durchfließt wss. NaCl. Man löst PbO im NaOH unter Erhitzen und Rühren und leitet CO<sub>2</sub> ein. CIE. ELECTRO-CHIM. DE ST. BÉRON (*Engl. P.* 13 406, 10. 7. 1893). Ähnlich MEYRUEIS (*Am. P.* 506 518).

— 4. Natriumchlorat im Elektrolyten. CHAPLIN [s. unter (2)].

— 5. Alkaliformiatlsg. in Zellen mit Diaphragma. Füllen der Anodenlauge mit NH<sub>3</sub> und (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. F. W. MORRIS, J. R. RAINE, J. KERR u. C. McLACHLAN (*Engl. P.* 24 865, 9. 11. 1907). — 6. Ammonium- oder Alkaliacetat als Elektrolyt: (NH<sub>4</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Diaphragma. Kathode Pb oder C. Die Bleiacetatlsg. fließt ständig von den Zellen ab zu einem Mischgefäß, in das CO<sub>2</sub> gedrückt wird. J. H. NOAD (*Engl. P.* 3832, 3. 3. 1891). 10%ige (NH<sub>4</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>-Lsg. [mit 8% Eisessig, *Franz. P.* 220 607, 10. 7. 1892] oder (NH<sub>4</sub>)NO<sub>3</sub> (in welchem Falle die Kathode CuO enthalten muß). D<sub>qm</sub> 40 Amp. (1 Volt). Das entstehende NH<sub>4</sub>

wird durch  $\text{CO}_2$  in  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  übergeführt und dieses mit der Anodenlauge, die erhitzt werden kann, gemischt. S. Z. DE FERRANTI u. J. H. NOAD (*Engl. P.* 6009, 28. 3. 1892; 23572, 21. 12. 1892; *D. R.-P.* 69044, 5. 4. 1892; *Lum. él.* 52, (1894) 327). Man zieht die Anodenlauge häufig ab, erhitzt und mischt mit fein verteilter  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lsg. (durch Kochen von  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$  mit PbO und Behandeln des  $\text{NH}_3$  mit  $\text{CO}_2$  in Türmen) unter starkem Rühren, auch unter Druck. Man kann auch aus Essigsäure und PbO zunächst normales, dann basisches Acetat darstellen. FERRANTI u. NOAD (*Engl. P.* 20239, 26. 10. 1893; *D. R.-P.* 81362, 30. 3. 1894). Man elektrolysiert  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ -Lsg. zwischen Pb-Elektroden mit Diaphragma, pumpt den Katolyten durch einen Koksturm, in dem ihm  $\text{CO}_2$  entgegenströmt, und dann zum Kathodenraum zurück. Das Bleiweiß wird vom Boden der Zelle nach einem Absetzbehälter abgezogen. Das an  $\text{PbCO}_3$  arme ist amorph, das reiche kristallinisch. R. M. HARRINGTON für E. A. SPERRY (*Am. P.* 1308948; *Chem. Met. Engng.* 21, (1919) 255).

$\beta^c, b$ ) *Fällung im Elektrolyseur.* — Der Elektrolyt enthält sowohl Salze, die das anodische Pb lösen, als auch solche (seltener  $\text{CO}_2$ ), die das Bleiweiß fällen. Letztere können auch erst bei der Elektrolyse gebildet werden. — 1. Essigsäure Elektrolyt. In ein galvanisches Element aus Pb, C und Essigsäure wird  $\text{CO}_2$  geleitet. E. H. C. MONCKTON (*Engl. P.* 3509, 12. 10. 1874). — 2. Natriumacetat-Lsg. (5%ig) mit etwas  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Kathoden aus Cu. Schnelles Durchleiten eines Gemenges von 20 T. Luft mit 1 T.  $\text{CO}_2$ . Ausbeute 96,75%. [S. a. Darst. (3), (4).] CARRIER (230). Aus  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ausschließlich im Anodenraum. Katolyt W. oder NaOH. Der das Bleiweiß in Schwebelösung enthaltende Anolyt wird dauernd in eine Kläranlage, aus ihr die klare Fl. in einen Carbonisator und zurück zum Anodenraum gepumpt. CL. P. TOWNSEND (*Engl. P.* 21502, 7. 10. 1904; *D. R.-P.* 172939, 13. 12. 1904). — 3. Ammonium- oder Alkalinitrat Lösungssalz: Während der Elektrolyse von  $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$  (oder  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ) und  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  wird  $\text{CO}_2$  eingeblasen. T. D. BOTTOME (*Am. P.* 414935, 12. 11. 1889; *Engl. P.* 400, 9. 1. 1891). Bei reinem Blei als Anode [bei unreinem s. (1) unter  $\beta^c, a$ ] nimmt man 5 bis 10%ige Lsg. von  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  oder  $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ .  $D_{qm}$  100 bis 110 Amp. NICOLAIEFF. Elektrolyt ist  $(\text{NH}_4, \text{Na})\text{NO}_3$ . Das  $\text{CO}_2$  wird eingeleitet oder im Elektrolyten erzeugt. J. B. TIBBITS (*D. R.-P.* 54542 u. *Engl. P.* 18076, 12. 11. 1889). Man elektrolysiert mit  $\text{CO}_2$  gesättigte 5%  $\text{KNO}_3$  und 5%  $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$  enthaltende Lsg. mit  $D_{A, qem}$  1,5 Amp. unter fortwährendem Einleiten von  $\text{CO}_2$ , wäscht etwas und trocknet. MANENT (*Franz. P.* 211073, 30. 1. 1891). Elektrolyt umlaufende  $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ - und  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lsg. Von den abwechselnden Elektroden wird in die hohlen Kathoden h. W. oder Dampf geleitet. Das Bleiweiß fällt gleich nach der B. durch Trichter am Boden aus den Zellen hinaus. H. C. WOLTERECK (*Engl. P.* 2382, 2. 2. 1899). Unter 25°. Mehr als 5%ige Lsg. des Nitrats oder Acetats von  $\text{NH}_4$  oder K oder  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  oder  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , durch Bicarbonat alkal. gemacht, durch  $\text{CO}_2$  regeneriert. Spannung bei  $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$  oder  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$  0,7 Volt, bei den Alkalisalzen 4 Volt. H. C. WOLTERECK (*Engl. P.* 19179, 19. 8. 1897; *Am. P.* 589801, 7. 9. 1897). S. a. OWENS unter (7). — 4. Natriumsulfat Lösungssalz. Elektrolyt 5%ige Lsg. von 1 T.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 40  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  und etwas Nitrat zur Unterstützung des Lösens.  $D_{qm}$  100 bis 200 Amp. Aus dem Acetat entsteht  $\text{CO}_2$ . RICHARDS u. ROEPFER (*Am. P.* 644779). Beim Durchleiten eines Gemenges von 5 T. Luft und 1 T.  $\text{CO}_2$  entsteht überwiegend  $\text{PbCO}_3$  in 91,81% Ausbeute; Verlust größtenteils durch Abscheidung von Bleischwamm an der Kathode. CARRIER (230). — 5. Thiosulfat-Gemisch im Elektrolyten. BOTTOME. — 6. Natriumchlorid als Elektrolyt. Man elektrolysiert umlaufende 1%ige  $\text{NaCl}$ -Lsg. bei 15° zwischen Pb-Elektroden mit höchstens 2 Amp./qdm (5 Volt), kehrt, um das polarisierende  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  von den Elektroden zu lösen, den Strom

zeitweise um, leitet  $\text{CO}_2$  ein und trocknet das abgezogene Bleiweiß bei höchstens  $50^\circ$ . Weniger vorteilhaft kann es auch außerhalb des Elektrolyseurs erzeugt werden. Anw. von Wechselstrom bedingt eine höhere Spannung. SYNDICAT POUR L'EXPLOITATION DES INVENT. DU PROF. OETTLI (*Franz. P.* 328 490; *Engl. P.* 12713, 5. 6. 1903). Das entstehende  $\text{PbCl}_2$  wird durch gleichzeitig anwesendes  $\text{NaNO}_3$  in Oxychlorid übergeführt und dieses mit Alkalicarbonatlg. gefällt. E. D. CHAPLIN u. H. G. HALLOPAN (*Am. P.* 675 555; *Chem. Ztg.* 25, (1901) 544). — 7. Natriumchlorat Lösungssalz. Man elektrolysiert die  $1\frac{1}{2}$  bis  $2\%$ ige Lsg. von  $\frac{2}{8}$  T.  $\text{NaClO}_3$  und  $\frac{1}{8}$   $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zwischen Pb-Elektroden, C. LUCKOW (*D. R.-P.* 99 121, 4. 12. 1894; 105 143, 4. 9. 1895 [II]); die  $1\frac{1}{2}\%$ ige Lsg. von 80  $\text{NaClO}_3$  und 20  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zwischen Anoden aus Weichblei und Kathoden aus Hartblei mit  $D_{\text{qm}}$  50 Amp. (2 Volt) unter Aufrechterhaltung einer schwachen Alkalität und vorsichtigem Zuführen von W. und  $\text{CO}_2$ . W. BORCHERS (*Z. Elektrochem.* 3, (1896/97) 484). In den Anodengerüsten aus plattiertem Hartblei befindet sich Bleistaub oder  $\text{PbO}$ , in den Kathodengerüsten aus Weich- oder Hartblei  $\text{PbCO}_3$ . Sollte dieses während der Elektrolyse nicht die nötige Menge  $\text{CO}_2$  liefern, so wird noch  $\text{CO}_2$  eingeleitet. LUCKOW (II). Das Verf. ist gut, BORCHERS; dürfte techn. kann bessere Ergebnisse als das Bottomesche liefern. E. RONCO (*Ind. électrochim.* 2, (1898) 38). Ausführung in Dellbrück: A. ZUCKER (*Pharm. Z.* 44, (1900) 22). Die Arbeitsbedingungen ergeben (wie auch die von WOLTERECK) nicht den besten Nd. Größe der Teilchen 0.002 mm, wie auch bei den (nicht elektrisch erzeugten) Handelsproben, gleich der durch langsame Fällung bei dem Mischverf. [s. (5) bei  $\beta^4$ ], S. 444] erhaltenen. OWENS (486, 487). Verfäbrt man (a) nach BORCHERS und leitet ein Gemenge von 5 T. Luft und 1  $\text{CO}_2$  durch den Elektrolyten, so erhält man, indem sich die Anode mit 97.72 [oder 92.72]° Ausbeute löst, mit 97.71 [92.71?]° Ausbeute im wesentlichen  $\text{PbCO}_3$ . Das basische Salz entsteht (b) bei  $1\frac{1}{2}\%$ iger Lsg. von 90%  $\text{NaClO}_3$  und 10  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sowie einem Gemisch von Luft und  $\text{CO}_2$  aus 20:1. Spannung 2.1 Volt (in 50 Min. 2.8) bei Cu als Kathode. Die anodische Stromausbeute wird 99.67% und die an  $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$  98.43%. Zusatz von  $\text{NaNO}_3$  scheint die lösende Wrkg. des  $\text{NaClO}_3$  zu verbessern. CARRIER JR. (230). Die Spannung ist z. B. bei Verw. einer Kathode aus Pb 1.6 Volt, Cu 1.35, Fe 0.6. Die Konz. des Lösungssalzes muß die größte Leitfähigkeit ergeben, das Fällungssalz genügend dissoziiert sein. Der Elektrolyt enthält 7%  $\text{NaClO}_3$  und 0.011%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , das durch Einblasen von  $\text{CO}_2$  ständig zu erneuern ist. Etwa 1.3 Volt bei  $15^\circ$ . ELEKTROCHEM. IND. G. m. b. H. (*D. R.-P.* 99 121, 13. 5. 1897; Zusatz zu 91 707); O. C. u. H. H. STRECKER (*Engl. P.* 26 919, 26 921 u. 26 923, 17. 11. 1897; *Electr.* 41, (1898) 17; *Z. Elektrochem.* 5, (1898/99) 132; 9, (1903) 455). Bei Aenderung der Gesamtkonz., sowie der relativen Mengen der einzelnen Salze werden in einer  $1\frac{1}{2}\%$ ig. Lsg. mit 15%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gute Ausbeuten an Bleiweiß erhalten, während bei 40%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  die Spannung bald auf 7 Volt steigt und die Anode sich mit einem fest haftenden Überzuge von  $\text{PbCO}_3$  und  $\text{PbO}_2$  überzieht. Bei 60%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  steigt die Spannung plötzlich auf 10 Volt; die Anode mit  $\text{PbCO}_3$ ,  $\text{PbO}_2$ , etwas  $\text{PbO}$  und  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  bedeckt. Die Ausbeute beträgt 48%. Sie wird Null, wenn kein indifferentes oder Lösungssalz mehr zugegen ist. A. ISENBURG (*Z. Elektrochem.* 9, (1903) 275). Die Elektroden werden wie im Bleisammler angeordnet. Holzstäbe dienen als Rührer und zum Abschaben des Bleiweißes. RIDAN (*J. Pharm. Chim.*, 15. 5. 1898). Man elektrolysiert 1- bis  $2\%$ ige Lsg. von 90 bis 95%  $\text{NaClO}_3$  und 5 bis 10  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  mit  $D_{\text{qm}}$  25 bis 75 Amp. (1 bis 3 Volt) zwischen Anoden aus Weichblei und Bleischwamm in kathodischen Pb-Gerippen mit Filtertuchumhüllung, zieht während der Elektrolyse aus den Filterkathoden überschüssiges  $\text{NaOH}$  ab, leitet  $\text{CO}_2$  ein und führt das  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dem Elektrolyten zu. B. HUICK (*D. R.-P.* 230 826, 24. 1. 1909).

Anders färben kann man das Bleiweiß, wenn man dem Elektrolyten Farbstofflgg. zusetzt oder die Anode teilweise aus einem gefärbte Verbb. gebenden Metall herstellt oder mit ihm legiert. J. B. TIBBITS (*Engl. P.* 2060, 30. 1. 1894; *D. R.-P.* 80 779, 22. 2. 1894).

$\beta^6$ .<sup>c</sup>) *Aus kathodisch zerstäubtem Blei.* — Man taucht in  $K_2CO_3$ -Lsg. als Anode ein Pb-Blech und etwa gleich tief als Kathode einen Bleistreifen, der längs an einem zur Spitze ausgezogenen Glasrohr befestigt ist, bläst durch dieses Luft ein und leitet gleichzeitig  $CO_2$  in die Lsg. Der Luftstrom hindert das Zusammenballen und Absetzen des verstäubten Pb (über dieses s. S. 57 und Nachtrag dazu) und oxydiert es, zusammen mit dem Anoden-O. Bei 12 Volt und 0.5 Amp. liefert 1 Amp.-Stde. 0.25 g gutes Bleiweiß. Im großen könnte man Rauchgase benutzen, wird aber wegen des hohen Aufwandes an el. Energie nicht wirtschaftlich arbeiten. G. BREDIG u. F. HABER (*Ber.* 31, (1898) 2743).

$\gamma$ ) *Eigenschaften.* — S. a.  $g^3$ ) [S. 434/5]. — Weiße (techn. auch schwach gelblich oder rötlich getönte), erdige, dichte und schwere M. mit hoher Deckkraft. Vgl. W. STEIN (*Dingl.* 137, 128; *J. B.* 1855, 860). Sowohl das aus Dämpfen als das aus Lsgg. dargestellte besteht aus nicht kristallinischen durchsichtigen runden und ovalen Kügelchen, 0.00025 und selten 0.00075 bis 0.001 mm groß; die des Niederschlagsbleiweißes sind etwas größer und durchsichtiger als die des holländischen und Kammerbleiweißes. HOCHSTETTER. In dem Nd. aus Bleiessig durch  $CO_2$  sind nur höchst kleine Körner und selten ebenfalls höchst kleine Kristalle wahrzunehmen. OTTO (*Lehrb.*, 3. Aufl., II, 3, 340). Die wechselnden Bedingungen bei der Darst. nach (5) unter  $\beta^4$ ) haben keinen Einfluß auf die Größe der Teilchen (durchschnittlich 0.0015 mm), die meist abgerundet und immer (u. Mk.) durchsichtig sind. OWENS. Die Deckkraft wächst in demselben Verhältnis wie die Dichte. STEIN (*J. prakt. Chem.* [2] 4, (1871) 276). Sie wächst mit kleiner werdendem Korn, SACHER (I, 1262); ist kleiner als die von Zinkweiß, das aber größere Schichtdicke verlangt. J. L. BRETON (*Ann. Chim. Phys.* [7] 30, (1903) 554). — D. etwa 6.4 bis 6.5; schwankt nach Darst., G. HAUSER (*Farbenztg.* 26, (1921) 2914); bei elektrol. sehr klein. Erhöhung durch bedeutenden Druck, z. B. zwischen gegeneinander gepreßten Walzen. W. HARTMANN (*D. R.-P.* 141 883, 21. 10. 1900). — Hyroskopizität: C. P. VAN HOECK (*Farbenztg.* 19, (1914) 2017).

*Licht, Luft, Wärme.* — Wird im Dunkeln etwas gelblich, beim Belichten wieder weiß. MEISTER (*Farbenztg.* 16, (1911) 711). — Die Witterung veranlaßt ein Kalkig- oder Kreidigwerden der Anstriche; nicht, wenn Oxydfarben beigemischt werden. H. A. GARDNER (*J. Franklin Inst.* 173, (1912) 73). — Temp.-Änderungen wirken (auf Oelanstriche) ungünstiger als auf Zinkweiß und Lithopon. BRETON. Die Abgabe von  $H_2O$  dauert von  $120^\circ$  bis  $212^\circ$ ; die bei  $171^\circ$  beginnende von  $CO_2$  ist bei  $212^\circ$  erst zum kleinern Teil vollendet. W. A. DAVIS u. C. A. KLEIN (*J. Soc. Chem. Ind.* 26, (1907) 848). Holländisches bis  $105^\circ$  gewichtsbeständig; wird bei  $155^\circ$  wasserfrei; beginnt bei  $183^\circ$   $CO_2$  abzugeben. PHILLIPS (*Chem. Soc. Quart. J.* 4, (1852) 165). Bei höherer Temp. entsteht  $Pb_3O_4$ . [Näheres S. 205.]

*Sauerstoffverbindungen.* — Einw. von  $H_2O$  s. bei der von  $CO_2$ . —  $PbO$  kann [bei Ggw. von W.] auch mit  $Pb(C_2H_3O_2)_2$  als Kontaktkörper, nicht in eine stärker basische Verb. überführen. L. FALK (*Chem. Ztg.* 34, (1910) 568). [S. dagegen  $PbCO_3$ , S. 461.] — *Stickstoffverbindungen.* —  $KNO_3$ - und  $NaNO_3$ -(starker Ueberschuß)-Lsgg. greifen beim Kochen (5 Stdn.) nicht an. W. OCHSNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* 1909, 508). Mauersalpeter wirkt (in Oelanstrichen) nicht so stark wie auf Zinkweiß und Lithopon. BRETON. — *Schwefelverbindungen.* —  $H_2S$  schwärzt [altbekannt], führt (von dem in W. aufgeschwemmten Bleiweiß) nur das  $Pb(OH)_2$  (also ohne Entw. von  $CO_2$ ) bei gewöhnlicher Temp. unvollkommen [vgl.  $Pb(OH)_2, PbS, 4PbCO_3$ ], gegen  $90^\circ$  vollständig, das  $PbCO_3$  nur zu einem kleinen Teil (6.8 %<sub>n</sub>) infolge Hydrolyse in  $PbS$  über. J. F. SACHER (*Chem. Ztg.* 34, (1910) 647 [1]). Die Schwärzung des mit Oel angeriebenen Bleiweißes verschwindet am Licht, E. TÄUBER (*Techn. Mitt. f. Malerei* 1906, Heft 6); höchst wahrscheinlich nur bei Ggw. geringer Mengen Feuchtigkeit. SACHER (I, 648). [S. a. unter  $g^1, \beta$ ]. Die Zers. geht unter Entw. von  $CO_2$  weit und ist bei Kammerbleiweiß (das teilweise kristallinisch ist) geringer als bei den auf k. Wege gewonnenen Sorten.

FALK (938). Die verhältnismäßig kräftige Einw. ist auf die Ggw. kleiner Mengen  $Pb(C_2H_3O_2)_2$  zurückzuführen, das im Kammerbleiweiß in der Regel nur in Spuren vorhanden ist. SACHER (I, 1263). Auch fl.  $H_2S$  färbt sofort schwarz. E. BECKMANN u. P. WAENTIG (*Z. anorg. Chem.* **67**, (1910) 58).

*Halogenverbindungen.* — HFl greift (mit Oel angeriebenes) schneller an als Zinkweiß und Lithopon. BRETON. — L. in sehr verd. HCl (0.15 bis 0.25 %ig.) proportional der Konz. Im Magen [s. a. P. PH. BEDSON (*J. Soc. Chem. Ind.* **13**, 610; *J. B.* 1894, 666)] ist die Löslichkeit umgekehrt proportional der Menge der Proteinnahrung. THOMASON (*Sprechsaal* **43**, (1910) 325).  $NH_4Cl$ -Lsg. löst das  $Pb(OH)_2$ . E. EUSTON (*J. Ind. Eng. Chem.* **6**, (1914) 382). L. in konz.  $MgCl_2$ -Lsg. unzers. Die Lsg. wird beim Verd. alkal. H. HOF (*Chem. Ztg.* **33**, (1909) 1078). Mit  $MgCl_2$ -Lsg., D. 1.16, entsteht schon in der Kälte gel.  $Pb_3Cl_2(CO_3)_2$  neben  $Mg(OH)_2$ . Letzteres löst sich zu Magnesiumoxychlorid, aus dem W.  $Mg(OH)_2$  abspaltet (Rotfärbung von Phenolphthalein). In der Siedhitze und durch k.  $MgCl_2$ -Lsg., D. 1.3, entsteht  $PbCl_2$ . H. HOF (*Chem. Ztg.* **34**, (1910) 785; *Z. anorg. Chem.* **81**, (1913) 45). [Die letztere Angabe widerspricht der ältern. Sollte D. 1.3 nicht ein Druckfehler und verdünntere  $MgCl_2$ -Lsg. als D. 1.16 gemeint sein, vielleicht D. 1.03? PETERS.]

*Kohlenstoffverbindungen.* —  $CO_2$  führt in Ggw. von W. in saures Salz [S. 462], bei kräftiger Einw. allmählich in  $PbCO_3$  über. J. F. SACHER (*Chem. Ztg.* **35**, (1911) 326). Schon der  $CO_2$ -Gehalt der Luft muß im Prinzip zu dieser Umwandlung ausreichen gemäß den Gleichgewichtsbedingungen der Rk.  $3PbCO_3 + K_2CO_3 + 2H_2O \rightleftharpoons Pb_3(OH)_2CO_3 + 2KHCO_3$ . FR. AUERBACH u. H. PICK (*Z. Elektrochem.* **19**, (1913) 827). — Basische Bleiacetatlsg. gibt in gewöhnlicher Temp. beim Schütteln langsam  $Pb(OH)_2$  an das Bleiweiß (wie auch an  $PbCO_3$ ) ab. Dadurch kann dessen Gehalt an  $CO_2$  von 12.0 bis 16.3%  $CO_2$  auf 10.1 bis 10.3 sinken. Bei derselben Temp. hängt der Umfang der Rk. ab von der Basizität der Lsg., von dem verfügbaren  $Pb(OH)_2$  in ihr, von dem Verhältnis der reagierenden Stoffe und von der Dauer der Einw. Die Rk. wird vollständig nur bei überschüssigem basischen Bleiacetat, weil sich ein Gleichgew. einstellt, das durch das Verhältnis der Basizität der Lsg. zu der des festen Carbonats bestimmt ist. Ist dieses ein Gemenge von normalem und basischem, so kann das Gleichgew. in beiden Richtungen beliebig gestört werden durch weitem Zusatz der Lsg. von normalem oder von basischem Bleiacetat. EUSTON (383). — A., Benzol, Toluol,  $CS_2$  wirken (auf mit Oel angeriebenes völlig trockenes) nicht, wohl aber Aether. BRETON. — Rohrzuckerlsg. löst das  $Pb(OH)_2$  nicht. EUSTON (382). — Leinöl vereinigt sich innig mit Bleiweiß [alte Tatsache]; entzieht nassem das W. Wirksam ist wohl die Absättigung der freien Fettsäuren des Oels durch  $Pb(OH)_2$ . MEISTER. Bleiweiß mit kleinen Teilchen nimmt viel weniger Oel an als solches mit größern; die Farbe aus dem erstern ist besser als aus dem letztern. Gleichmäßigkeit in der Größe der Teilchen ist nicht notwendiger Weise ein Vorteil für die Verwendung als Farbe. OWENS (487). Mit Oel angeriebenes Bleiweiß erfährt beim Lagern eine geringe Abnahme des Verhältnisses  $PbO : CO_2$  (z. B. von 7.64 auf 7.21). DAVIS u. KLEIN. In Leinöl aufgeschlämmtes Bleiweiß gibt bleibaltige Dämpfe nur während der ersten 2 Tage ab. HERMAN (*J. Pharm. Chim.* [7] **19**, 453; *C.-B.* 1919, IV, 725). Durch  $H_2S$  geschwärtztes Bleiweiß wird am Tageslicht nur bei gleichzeitigem Zutritt von Feuchtigkeit wieder weiß. J. F. SACHER (*Chem. Ztg.* **34**, (1910) 648). Wirksam sind die Zwischenoxydationsprod. der trocknenden Oele, die PbS in  $PbSO_3$  oder  $PbSO_4$  überführen. Dies geschieht, wenn auch viel langsamer, bei frischen Anstrichen sogar im Dunkeln. E. TÄUBER (*Chem. Ztg.* **34**, (1910) 1126). — *Physiologische Wirkung* s. S. 152.

#### d) Zusammensetzung.

|                                           |     |        | HOCHSTETTER. |        |        | MULDER. |        | SMITH. | PHILLIPS. |  |
|-------------------------------------------|-----|--------|--------------|--------|--------|---------|--------|--------|-----------|--|
|                                           |     |        | I.           | II.    | III.   | IV.     | V.     | VI.    |           |  |
| 3PbO                                      | 669 | 86.32  | 86.26        | 86.45  | 86.12  |         | 86.44  | 86.19  |           |  |
| 2CO <sub>2</sub>                          | 88  | 11.35  | 11.50        | 11.53  | 12.06  | 11.29   | 11.60  | 11.56  |           |  |
| H <sub>2</sub> O                          | 18  | 2.33   | 2.26         | 2.14   | 1.88   | 2.22    | 2.15   | 2.28   |           |  |
| 3PbO, 2CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O | 775 | 100.00 | 100.02       | 100.12 | 100.06 |         | 100.19 | 100.03 |           |  |

I. Mittel aus 4 Analysen von Bleiweiß, nach dem französischen und holländischen Verf., teils in großen, teils von HOCHSTETTER selbst dargestellt; II. Mittel aus 2 Analysen von holländischem und von deutschem Kammer-Bleiweiß; III. Mittel aus 3 Analysen, von einem englischen, einem holländischen und einem von STRATINGH auf besondere Art dargestellten; IV. Mittel von 2 Analysen von Kremser und Offenbacher Weiß (nach dem deutschen Kammerverf.); V. Mittel aus 4 Analysen von gutem, nach dem holländischen Verf. dargestellten; VI. Mittel aus 4 Analysen von einem nach diesem oft entstehenden leichteren, weniger gut deckenden Bleiweiß. HOCHSTETTER u. LINK (*Ann.* 46, (1843) 232) analysierten bei 100° getrocknetes Bleiweiß; MULDER (*Ann.* 33, (1840) 242) auf 130° erhitztes, wobei es 0.23 bis 0.34% hygroskopisches W. verlor; PHILLIPS in der Leere neben  $H_2SO_4$  getrocknetes. S. a. die Analysen von PFAFF und BISCHOF (*Schw.* 53, (1828) 119; *J. prakt. Chem.* 7, (1836) 172) sowie F. HOFMANN (*Z. Pharm.* 1853, 187). — Bleiweiß aus Brimsdown, wahrscheinlich nach BISCHOFF, mit 85.42% PbO, 12.27  $CO_2$ , 2.31  $H_2O$ , P. BECK (*Chem. Ind.* 30, (1907) 277); nach (5) unter  $\beta^4$ ) 86.33, 86.36, 86.32 PbO (vollständig gebunden), SACHER (I, 1262); nach den Verf. unter  $\beta^6$ ,  $\beta^7$ ) (2) 80.74 u. 80.73 PbO, (4) 78.28 u. 78.18, (7<sup>a</sup>) 78.89 u. 78.74 (also überwiegend  $PbCO_3$ ), (7<sup>b</sup>) 80.84 u. 80.81. CARRIER JR. (231). — Gntes soll 30 bis 25%  $Pb(OH)_2$  und 70 bis 75  $PbCO_3$  enthalten. J. SCOTT (*Chem. Trade J.* 65, (1919) 327). — Ein englisches fand PHILLIPS nach 6PbO, 5 $CO_2$ ,  $H_2O$ , ein anderes nach 4PbO, 3 $CO_2$ ,  $H_2O$  zusammengesetzt. — Unter 27 Proben von in holländischen Fabriken 1853 bis 1858 dargestelltem Bleiweiß enthielten zwei 2, zehn 2 $\frac{1}{2}$ , sieben 3 und acht 4 Mol.  $PbCO_3$ , auf 1 Mol.  $Pb(OH)_2$ . MULDER (*Scheikund. Verhandl. en Onderz.*, 1. Deel, 2. Stuck, Onderz. 69).

„Sandiges“ holländisches kann bis 5% und mehr  $PbCO_3$  enthalten. EUSTON (202). Die Beimengung von  $PbSO_4$  oder Phosphat soll nicht über 1% betragen (Rückstand beim Lösen von 1 T. in 2 T.  $HNO_3$  und 4 W.). PHARMAKOPÖR-KOMMISSION DES AP.-VER. (*Arch. Pharm.* [3] 24, (1886) 945). Graurötliches lieferte 2.25% in 20%ig. Essigsäure unl. Rückstand mit  $SiO_2$ ,  $PbSO_4$  und  $Fe_2O_3$ . G. C. WITTSTEIN (*Dingl.* 212, (1874) 223). — HOCHSTETTER fand kleine Mengen von  $Pb(C_2H_3O_2)_2$ , MULDER Spuren in dem Bleiweiß von STRATINGH, sonst nicht; LINK im Kremserweiß keine Spur. Holländisches, Kremser, englisches und Bleiweiß von STATINGH wiesen Spuren von  $PbSO_4$  und  $PbCl_2$  auf, holländisches auch kleine Mengen Pb und PbS. MULDER. — Käufliches enthielt bis 22.8%  $CaCO_3$ . P. HAMBERGER (*Pharm. Z.* 43, (1898) 806).

Das Gemisch mit  $BaSO_4$  geht als Bleiweißfarbe. Statt mechan. zu mengen, setzt man in W. aufgeschwemmtes  $PbSO_4$  mit  $Ba(OH)_2$  um und leitet  $CO_2$  ein. G. v. ROCKENTHLEN (*D. R.-P.* 171460, 7. 5. 1904). — Ueber das sog. *sublimierte Bleiweiß* s. S. 291.

h) Zwischen  $Pb(OH)_2$ , 2 $PbCO_3$  und  $PbCO_3$  liegende Körper.  $\alpha$ ) 7 $PbO$ , 5 $CO_2$ ,  $H_2O$  [?]. — Zus. mehrerer Proben von MULDER untersuchten holländischen Bleiweißes [s. oben].

$\beta$ ) 4 $PbO$ , 3 $CO_2$ ,  $H_2O$  [?]. — Wie  $\alpha$ ). MULDER. — Läßt sich aus gewöhnlichem dest. W., das mit Pb in Berührung war, abfiltrieren. F. CLOWES (*Proc. Chem. Soc.* 18, (1902) 46). — Aus sd. Lsgg. gleicher Mol.  $Na_2CO_3$  und  $Pb(NO_3)_2$ , letzteres in 10 T. W., oder aus verdünnteren k. Lsg. — Geht bei 150° in  $\gamma$ ) über. H. ROSE (*Pogg. S.* 4, (1851) 59).

$\gamma$ ) 5 $PbO$ , 4 $CO_2$ ,  $H_2O$  [?]. — Wie  $\alpha$ ). MULDER. — Ans  $\beta$ ) in Lsgg. von 150°. — Liefert bei 200°  $\beta$ ). ROSE.

$\delta$ ) 6 $PbO$ , 5 $CO_2$ ,  $H_2O$  [?]. — Zns. eines von PHILLIPS untersuchten englischen Bleiweißes [s. oben]. — Eine Zus. zwischen  $\delta$ ) und  $\epsilon$ ) haben folgende Prodd.: 1. Man verreibt gleiche Mengen  $Pb(C_2H_3O_2)_2$ , 3 $H_2O$  und  $Na_2CO_3$ , 10 $H_2O$  innig, bis das Gemenge fl. geworden ist (keine Entw. von  $CO_2$ ), wäscht mit W. durch Dekantieren und saugt ab. — 2.  $Pb(NO_3)_2$  an Stelle von  $Pb(C_2H_3O_2)_2$ . — Dicht. Gut als Farbe brauchbar. — Gef. nach (1) 84.5% PbO, 14.2  $CO_2$ , 1.1  $H_2O$ , 15.4 Glühverlust; nach (2) 84.6 PbO, 15.4 Glühverlust. K. FEIST (*Arch. Pharm.* 247, (1909) 443).

$\epsilon$ ) 7 $PbO$ , 6 $CO_2$ , 2 $H_2O$  [?]. Bzw.  $Pb(OH)_2$ , 6 $PbCO_3$ ,  $H_2O$  [?]. — Findet sich in mancher *Bergkrude*. R. KRŽIŽAN (*Oesterr. Chem. Ztg.* 8, 173; *C.-B.* 1905, I, 1571). — Aus den Lsgg. gleicher Mol.  $Na_2CO_3$  und  $Pb(NO_3)_2$ , letzteres in 10 T. W., in der Kälte. ROSE.

$\zeta$ ) 8 $PbO$ , 7 $CO_2$ , x $H_2O$  [?]. — In sd. Lsgg. wird wenig  $Na_2CO_3$  zu einem großen Uberschuß von  $Pb(NO_3)_2$  gesetzt. Verfährt man umgekehrt, so entsteht im wesentlichen  $PbCO_3$ . — Gef. 11.23% PbO, 87.69  $PbCO_3$ , 1.10  $H_2O$ . PHILLIPS.

A<sup>3</sup>. Normales Bleicarbonat. PbCO<sub>3</sub>. a) *Kristalloid*. — Außer PbCO<sub>3</sub> ist wohl [vgl. Einw. von PbO] das kristallinische Polymere (PbCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit ringförmiger Bindung anzunehmen. L. FALK (*Chem. Ztg.* 34, (1910) 938).

α) *Vorkommen*. — In der Natur als *Bleispat*, *Weißbleierz* oder *Cerussit*; amorph als *Bleierde*. [S. a. S. 430.] — *Neubildungen* von Cerussit in alten Bleischlacken von Poullaouen (Finistère), L. MICHEL (*Bull. soc. franç. minér.* 31, (1908) 275); als kristallinische Rinde an Gewehrkugeln, die 23 Jahre lang im Freien gelegen hatten, W. G. BROWN (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 32, (1886) 377); in Kriställchen an römischen Münzen (von Alexander Severus, 205 bis 234). A. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* 6, (1883) 175). Entsteht [oder basisches Carbonat?] bei Zers. von Bleimedailles. F. RATHGEN (*Chem. Ztg.* 27, (1903) 825). — *Niederschlagsbleiweiß* [S. 437, 444 ff.] besteht häufig im wesentlichen aus dieser Verb. [S. a. Darst. (13) und (15) unter β].

β) *Bildung und Darstellung*. β<sup>1</sup>) *Aus Blei und festen Bleiverbindungen*. — 1. Auf einem Bleiblech, das (a), mit Pt umwunden, in eine konz. Lsg. von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und CuCO<sub>3</sub> taucht, bei sehr langsamem Zutritt von Luft in 7 Jahren. BECQUEREL (*Compt. rend.* 34, (1852) 29). Elektrol. Darst. mit Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> und NaC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> oder NaClO<sub>3</sub> und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als Elektrolyt. CARRIER. [Siehe S. 449, 450.] — 2. Aus PbO und CO im geschlossenen Rohr bei 200°, indem ein Teil des PbO unter Red. CO<sub>2</sub> bildet und dieses sich mit einem andern Teil vereinigt. Aehnlich wird Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> umgewandelt, aus dem zunächst PbO entsteht. Anf PbO<sub>2</sub> wirkt CO bei 100° nicht, auch nicht CO<sub>2</sub>, letzteres auf Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> bei 200° nicht. C. R. A. WRIGHT u. P. A. LUFF (*J. Chem. Soc.* 33, (1878) 542). — 3. PbO<sub>2</sub> wird mit Oxalsäure zusammengerieben. BÖTTGER. — 4. Aus PbS durch sd. W. im Extraktionsapp. unter Einleiten von CO<sub>2</sub>. E. DITTLER (*Z. Kryst.* 54, (1915) 335, *Fußnote*). — 5. Aus PbS und wss. NaHCO<sub>3</sub>. H. BECQUEREL (*Compt. rend.* 63, (1866) 1). — 6. PbSO<sub>4</sub>, PbCl<sub>2</sub> oder PbBr<sub>2</sub> wird mit überschüssiger Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. geschüttelt. Bei 25° ergeben sich die Gleichgew.-Konstanten von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,0 (1,2) × 10<sup>-2</sup>, mit NaCl 1,2 (1,0) × 10<sup>-4</sup>, mit NaBr 3,5 (2,7) × 10<sup>-4</sup>, aus der ersten [PbCO<sub>3</sub>]:[PbSO<sub>4</sub>] = 0,1 (ber. aus den Löslichkeiten 0,08), d. h. die Rk. ist zu Ende, wenn etwa noch 1% des ursprünglichen Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Gehalts der Lsg. vorhanden ist. W. HERZ (*Z. anorg. Chem.* 72, (1911) 106). [S. a. S. 303, 304.] Mit 0,1 n. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. bei 18° entstehen zunächst Pb<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und danach NaPb<sub>2</sub>(OH)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, erst bei PbSO<sub>4</sub>-Ueberschub zuletzt fast vollständig PbCO<sub>3</sub>. FR. AUERBACH u. H. PICK (*Z. Elektrochem.* 19, (1913) 830 [I]; *Arb. Kais. Ges.-Amt* 45, (1913) 149 [II]; *Umsetzungen schwerlöst. Bleisalze mit wss. Lsgg. kohlenaurer Alkalien, Berlin 1913*). — 7. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. (0,1 n. bei 18° liefert sehr weitgehend PbCO<sub>3</sub> nach PbSO<sub>4</sub> + 2NaHCO<sub>3</sub> ⇌ PbCO<sub>3</sub> + CO<sub>2</sub> + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O mit der Gleichgew.-Konstanten [CO<sub>2</sub>][SO<sub>4</sub>']: [HCO<sub>3</sub>']<sub>2</sub> = 58 (unter Vernachlässigung der unvollständigen Ionisation), wenn das CO<sub>2</sub> unter nicht allzu geringem Druck im Rk.-Raum bleibt. AUERBACH u. PICK (I; II, 152). — 8. Aus Pb(OH)Cl und aus Pb<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in Ggw. von W. durch lange Einw. von CO<sub>2</sub>; bei kürzerer, wenn diese Verb. sich erst aus der Lsg. von Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und NaCl bilden neben jenen Verb. Läßt man langsam CO<sub>2</sub> andauernd in einen Kolben in den Raum über einer Lsg. von 20 g Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> in 1 l W., zu der die Lsg. von 2 g NaCl gefügt, und die filtriert ist, strömen, so bilden sich an den Gefäßwänden und auf der Fl.-Oberfläche bald glänzende Kristalle von Pb(OH)Cl (Lanrionit). Nach einiger Zeit gesellen sich ihnen solche von Pb<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Phosgenit) zu. Dann verschwindet Pb(OH)Cl an den Stellen, auf die CO<sub>2</sub> am meisten wirkt, allmählich, und auf Pb<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> setzen sich kleine Kristalle von PbCO<sub>3</sub> ab mit o{111} und m{110}, die nach m verzwilligt sind. A. DE SCHULTEN (*Bull. soc. franç. minér.* 20, (1897) 194). — 9. Aus wenig Pb<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (1 g) und 0,25 n. 1/2 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. (180 ccm). Durch zweitägiges Schütteln bei 18° quantitativ. [Im übrigen s. Pb<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, S. 436.] AUERBACH u. PICK (II, 122). — 10. Aus PbCrO<sub>4</sub> oder PbO, PbCrO<sub>4</sub> [Näheres bei diesen] und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. in Ggw. erheblicher Mengen NaHCO<sub>3</sub> oder durch dieses in schlechter Ausbeute. AUERBACH u. PICK (I, 830; II, 188, 177, 175).



<sup>β</sup>2) Aus Bleisalzösungen und CO<sub>2</sub> oder überschüssigem Alkalicarbonat.  
 — 11. Aus Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, BERZELIUS (*Pogg.* 47, (1839) 199); immer, sowohl (a) bei 0° als auch (b) bei 40°. R. SALVADORI (*Gazz. chim. ital.* 34, (1904) I. 87). Völlig rein: Man digeriert die Lsg. von käuflichem Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> bei 40° bis 50° mit sehr dünner Bleifolie in einem Bleikessel, bis Cu und Ag völlig abgetrennt sind, filtriert, gießt in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthaltendes W., wäscht das PbSO<sub>4</sub>, zers. es durch ein Gemisch von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und NH<sub>3</sub>, wäscht das PbCO<sub>3</sub>, führt einen Teil davon durch vorsichtiges Erhitzen im Pt-Tiegel in PbO über, kocht den andern mit einer zum Lösen unzureichenden Menge verd. HNO<sub>3</sub>, fällt aus dieser sd. Lsg. Spuren von Fe durch allmähliches Eintragen von PbO, filtriert sd. und gießt in überschüssiges wss. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. STAS (*Bull. Acad. Belg.* 10, (1843) 295). Man trägt 100 ccm 15%ige Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. in 100 ccm 5%ige (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. ein, die mit CO<sub>2</sub> gesättigt ist, wäscht den weißen schweren fein kristallinischen Nd. mit CO<sub>2</sub>-W. frei von NH<sub>3</sub> und trocknet über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Vacuumexsikkator, M. PLEISSNER (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 26, (1907) 403); bei 100°. AUERBACH u. PICK (II, 117). Künstlicher Cerussit entsteht, wenn (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sich aus Harnstoff bildet, bei dessen Erhitzen mit verd. Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. im geschlossenen Rohr auf 140° in einigen Stunden, neben Hydrocerussit [S. 434]. L. BOURGEOIS (*Compt. rend.* 103, (1886) 1090; *Bull. soc. chim.* [2] 47, (1887) 82). — 12. Man setzt in der Siedhitze Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. zu Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg., bis sie im Ueber-schuß ist. Der Nd. enthält außer PbCO<sub>3</sub> (99.12%) noch 0.69% PbO und 0.29 H<sub>2</sub>O. Er weist 94.13 PbCO<sub>3</sub>, 5.15 PbO, 0.59 H<sub>2</sub>O auf, wenn Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zu Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> gefügt wird, bis alkal. Rk. eintritt. Bei wenig Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ist er nach A<sup>2</sup>, h, ζ) [S. 435] zusammengesetzt. PHILLIPS. Der Nd. aus sd. Lsg. enthält etwas Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. BERZELIUS. Der nach A<sup>2</sup>, h, ε) entstehende Nd. geht bei 100° bis 150° unter Verlust von H<sub>2</sub>O und Aufnahme von CO<sub>2</sub> in einen sich der Zus. PbCO<sub>3</sub> nähernden über. ROSE. In der Kälte aus Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, wenn die Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. 0.19 oder 0.2 Aeq./l CO<sub>2</sub> enthält, bei längerem Stehen. [Vgl. S. 430.] STRÖMHOLM (II, 5, 6). [S. a. Darst. (14.)] Bei der Umsetzung (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 400 Mol. W.) entstehen +6110 cal., sodaß mol. Bildungswärme aus den Elementen +169.8 WE., J. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 21, (1880) 44). [S. a. unter γ.)] Beim allmählichen Diffundieren sehr verd. Lsgg. von Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in reines W. in Kristallen. [Näheres bei PbCrO<sub>4</sub>.] A. DREVERMANN (*Ann.* 87, (1853) 122; 89, (1854) 39). — 13. Aus verd. Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. durch CO<sub>2</sub> kristallinisch. H. ROSE. Die Lsg. muß 0.2 n. bei (a) 20°, (b) 50°, (c) 100° oder (d) 2 n. bei 100° sein. [Im übrigen siehe 3PbO.2CO<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O, S. 435.] ALTMANN (225). CO<sub>2</sub> unter Druck bildet aus Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. im wesentlichen diese Verb. GEBR. HEYL & Co. u. A. WULTZE (*D. R.-P.* 174 024, 12. 6. 1904). — 14. Aus wss. Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> durch (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, BETTE, mit darauf folgendem vielfachen Waschen, K. FEIST (*Arch. Pharm.* 247, (1909) 444); durch K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. MULDER. Aus der Lsg. von 50 T. Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O oder 43.6 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in 250 bis 300 W. durch allmählichen Zusatz von 28 festen NaHCO<sub>3</sub> oder von 8 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 8 W. und darauf 9 bis 10 festem NaHCO<sub>3</sub>. J. LÖWE (*D. R.-P.* 423 07, 13. 4. 1887). — 15. Aus der Lsg. von basischem Bleiacetat durch CO<sub>2</sub> bis zur schwach sauren Rk. und zum zweiten Sinken des spez. Gew.; bequem und leicht, im Großen billig. So lange die Lsg. noch basisch reagiert, bis zur Neutralität, fällt A<sup>2</sup>, g) [S. 444]. Dann wird die Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. zu PbCO<sub>3</sub> und Essigsäure zers. und A<sup>2</sup>, g) durch CO<sub>2</sub> unter B. von H<sub>2</sub>O in PbCO<sub>3</sub> übergeführt, während die Essigsäure A<sup>2</sup>, g) neutralisiert und PbCO<sub>3</sub> löst, bis ein Gleichgew. erreicht ist. Dementsprechend sinkt die D. der basischen Acetatlg. bis zur Neutralisation, steigt wieder bis zu einem Höchstwert und sinkt von neuem bis zum Gleichgew. Beschleunigt durch Druck [statt CO<sub>2</sub> auch dieses enthaltende Gase], L. FALK (*D. R.-P.* 241 005, 23. 6. 1909)]. In beiden Fällen kristallinischer Nd., der sich leicht filtrieren und waschen läßt. L. FALK (*Chem. Ztg.* 34, (1910) 568). — 16. Bleiformiatlg. (10 ccm 5%ige) wird im geschlossenen luftleeren Rohr (45 ccm Inhalt) 75 Std. auf 175° erhitzt. Es entwickeln sich 72.3 ccm H und 31.9 CO<sub>2</sub> (ob CO zweifelhaft). J. RIBAN

(*Compt. rend.* 93, (1881) 1024 [1]; *Bull. soc. chim.* [2] 38, (1882) 110 [II]). Aus Bleiformiatlsg. (elektrol. aus Alkaliformiat) durch (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. J. W. MORRIS. J. R. RAINE, J. KERR u. C. Mc LACHLAN (*Engl. P.* 24865, 9. 11. 1907).

γ) *Physikalische Eigenschaften.* — Kann (entgegen Pb(OH)<sub>2</sub>) nicht in bestimmter Kristallform gefällt werden. Die meist eiförmigen Teilchen sind u. Mk. durchsichtig und bestehen wahrscheinlich aus kleinen Kristallen. Die Größe der Teilchen wird (im Gegensatz zu Pb(OH)<sub>2</sub>) durch Temp. und Konz. wenig beeinflußt (am größten, mit 0,002 mm Durchmesser aus n/4 und n/8 Lsg. bei 20°, 0,0016 bei 98°; 0,00125 aus n-Lsg. bei 20°, 0,0008 bei 98°). R. ST. OWENS (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 25, (1914) 479, 487; *J. Phys. Chem.* 18, (1914) 461). Kristallinisch oder amorph. FALK (938). Sowohl das reine als das techn. (Niederschlagsbleiweiß) bilden u. Mk. rhombische Kristalle (vorwiegend {110}, {111}, {010}). J. F. SACHER (*Chem. Ztg.* 34, (1910) 1263). Nach (12) weißes Pulver aus sehr kleinen sechseckigen Tafeln. PHILLIPS. Die durch Umsetzen von Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> erhaltenen mkr. Kristalle bilden ein unregelmäßiges Netz; die aus Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> erhaltenen vorwiegend sternförmigen lagern sich allmählich zu Körnern zusammen. J. SCOTT (*Chem. Trade J.* 65, (1919) 327). Nach (13) mkr. rhombische Kristalle von prismatischem Habitus. ALTMANN. Krist. (künstlicher Cerussit) bildet sich nach (1, a), (4), (5), (8), (11) [kurze quarzähnliche Bipyramiden, BOURGEOIS (1090)], (12), (16) [rhombische sechsseitige Prismen, RIBAN (1026)] unter β) und nach BOURGEOIS (1089) in mehrere mm langen quer gestreiften Nadeln aus amorphem gefällten bei vier- bis fünfmaliger, mit langsamen Abkühlungen abwechselndem Erhitzen von 0,5 g mit 2 g (NH<sub>4</sub>)NO<sub>3</sub> und 20 ccm W. auf 150° bis 180° im geschlossenen Rohr. Daneben entsteht ein hydratisches Carbonat, wohl Hydrocerussit [S. 434]. BOURGEOIS (1090). — Natürlicher Cerussit und künstlicher rhombisch bipyramidal; 0,6102:1:0,7272. An künstlichen Kristallen wurden beobachtet m{110}, b{010}, q{021}, o{111}, oft Zwillinge nach {110}. An den z. T. sehr flächenreichen natürlichen Kristallen sind dieselben Formen die häufigsten. (100):(110) = \*31° 23'; (001):(101) = 49° 51'; (001):(011) = 35° 52'; (012):(01̄2) = 39° 45'; (021):(02̄1) = 110° 40'; (111):(1̄11) = 87° 42'; (111):11̄1 = 49° 59 1/2'; (001):(111) = 54° 14'. KOKSCHAROW. Häufig (pseudohexagonale) Zwillinge und Drillinge nach {110} seltener {130}. Deutliche Spaltbarkeit nach {110} und {021}. — Von den Kristallen der Gaeta-Grube, Comerse, erhalten einige ein nicht häufiges Aussehen durch die große Entw. der drei Pinakoite. Meist Kontaktzwillinge nach {110}, häufig auch den Quarzkristallen ähnliche und X-förmige aus zwei nach {010} tafelförmigen, einander vollkommen durchdringenden Einzelkristallen. Einige Zwillinge zeigen ein Hauptindividuum mit eingeschalteten zahlreichen abwechselnd polysynthetischen Zwillingsslamellen. Nicht selten Drillinge, vereinzelt ein Vierling. E. REPOSSI (*Atti Milano* 43, (1904) 422; *Z. Kryst.* 42, (1907) 72). Pseudomorphosen [s. P. W. JEREMJEW (*Verh. russ. miner. Ges.* [2] 18, 104; *Z. Kryst.* 7, (1883) 637)] nach Bleiglanz (PbS) und Anglesit (PbSO<sub>4</sub>), aus denen es sich bildete; auch [H. A. MIERS (*Miner. Mag.* 11, (1897) 263; *N. Jahrb. Miner.* 1898, II, 395)] nach Ianarikit (PbO, PbSO<sub>4</sub>). B. auch aus Phosgenit. C. H. WARREN (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 16, (1903) 337). — Isomorph mit Aragonit, Strontianit, Witherit und KNO<sub>3</sub>. — Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst. Leipzig* 1908, II, 210). Zusammenstellung der Literatur und Formen bei P. F. HUBRECHT (*Z. Kryst.* 40, (1905) 149, 179).

*Deutschland:* Seltene Formen an den Kristallen der Grube Friedrichsseggen. G. SELIGMANN (*N. Jahrb. Miner.* 1880, I, 129). Zwillinge von der Grube Diepenlinchen bei Stolberg. A. DANNENBERG (*Z. Kryst.* 18, (1890) 64). Säulen- und tafelförmige oft verzwilligte Kristalle von Rheinbreitbach und Honnef. E. KAISER (*Z. Kryst.* 31, (1899) 36). — *Früheres Oesterreich:* Zwillinge von Miers. J. L. BARVIR (*Ber. Böhm. Ges.* 1900 u. 1901; *N. Jahrb. Miner.* 1902, I, 173; 1903, II, 23). Der immer an Bleiglanz gebundene Cerussit von Miers ist verschieden alt. Der ältere bildet große braune bis weiße Kristalle auf Bleiglanz und

Quarz. Der jüngere ist kleiner, mehr nadelförmig, oft wasserhell, auf Quarz, Baryt, Pyromorphit, Limonit, seltener auf Bleiglanz. Säulenförmige Kristalle besonders auf Limonit; z. T. auf Malachit, oft außen in Bleiglanz umgewandelt. Pyramidale oder domatische Kristalle hauptsächlich auf Flußspath; grau, braun, selten heller. Tafelförmige Kristalle oft in Zwillingen. Häufig spießig; bisweilen tropfsteinartig und ähnlich der Eisenblüte. J. GERSTENDÖRFER (*Ber. Wien. Akad.* [I] 99, (1890) 422). Von Kaltenegg (Steiermark). A. SIGMUND (*Mitt. Naturw. Ver. Steiermark* 53, 245; *N. Jahrb. Miner.* 1919, II, 32). — *Ungarn*: Wasserhelle diamantähnlich glänzende und wasserhelle bis graulichweiße säulenförmige Kristalle, sehr häufig Zwillinge, aus dem Grubenfeld Péch in Unter-Telekes (Borsoder Komitat). A. SCHMIDT (*Z. Kryst.* 6, (1882) 546). Meist derb im Komitat Hunyad (Siebenbürgen); im Komitat Bihar (Tarkaica) Zwillinge und Drillinge farbloser Kristalle von anderem Charakter wie die schwarzer. K. ZIMÁNYI (*Földtani Közöni* 22, (1892) 267; *N. Jahrb. Miner.* 1894, I, 269; *J. Kryst.* 36, (1902) 252). — *Rußland*: Von Nagolnij Krjasch (Donetz-Becken); aus den Rakal'schen Gruben (Südrural). J. SAMOJLOFF (*Mater. z. Geol. Rußl.* 23, (1906) 1; *Verh. russ. miner. Gcs.* [2] 38, (1900) 313; *N. Jahrb. Miner.* 1907, II, 196; 1902, II, 347). Vom Riddersk (Altai). L. STIBING (*Trav. Soc. Natur. St. Pétersb.* 34, (1903) Prot., 41, 53; *N. Jahrb. Miner.* 1904, II, 20). Von Syrjanowsk (Altai). P. JEREMEJEFF (*Verh. russ. miner. Ges.* [2] 36, (1899) Prot. 12; *N. Jahrb. Miner.* 1901, II, 179). — *Schweden*: Von der Silbergrube Kallmora bei Norberg. 10 Typen von Zwillingen. K. JOHANSSON (*Geol. Fören.* 14, (1892) 49). — *Belgien*: Von Moresnet, auf einer Zinkspatstufe; von Villers-en-Fayne, vergesellschaftet mit Baryt. H. BUTTENBACH (*Ann. soc. géol. Belg.* 24, (1898/99) 57; 25, (1899/1900) 49; *N. Jahrb. Miner.* 1901, I, 192). — *Frankreich*: Kristalle von La Croix aux Mines (Dept. des Vosges). H. A. MIERS (*Z. Kryst.* 6, (1882) 598). Von der Grube Pacandière bei Roanne (Loire), honiggelb; von Roure (Pontgibaud). F. GONNARD (*Bull. soc. franç. minér.* 15, (1892) 35, 41; *N. Jahrb. Miner.* 1893, II, 247; 1894, I, 23). — *Spanien*: Von der Grube Sta. Eufemia, Prov. Cordoba. O. MÜGGE (*N. Jahrb. Miner.* 1882, II, 18; *Z. Kryst.* 8, (1884) 544). Zwillinge von pfeilspitzenähnlichem oder herzförmigem Habitus. A. OSANN (*Z. Kryst.* 23, (1894) 264). — *Italien*: Von Ansonzo (Prov. Bellemo), auf Bleiglanz. G. R. NEGRI (*Atti Ist. Venet.* [4] 7, (1889) 24; *Riv. Min.* 4, (1889) 41; *N. Jahrb. Miner.* 1891, I, 9). Die farblosen, weißen oder grünlichen Kristalle des Lausetz (der Gessotälär) sind tafelförmig, pseudohexagonal oder nadelförmig. L. COLOMBA (*Boll. Soc. geol. ital.* 23, (1904) 393; *Z. Kryst.* 42, (1907) 86; *N. Jahrb. Miner.* 1906, I, 349). Von Traversella. L. COLOMBA (*Atti dei Linc.* [5] 15, (1905) 636). Von Laorca. E. ARTINI (*Riv. Min.* 26, (1901) 58; *N. Jahrb. Miner.* 1902, II, 203). Von den Galmeilagerstätten des Val Seriana, Gemeinde Gorno. E. ARTINI (*Atti soc. ital. sci. natur.* 35, (1896); *N. Jahrb. Miner.* 1898, I, 39). Von Valdaspra (Toskana) reiskornartige Kriställchen auf zersetzten Zinkerzen, zusammen mit Aurichalcit und Malachit. G. D'ACHIARDI (*Proc. verb. Soc. Tosc. Sci. nat.*, 14. 3. 1897; *N. Jahrb. Miner.* 1898, I, 439). Aus *Sardinien*: Von der Grube Nelida tafelförmige Kristalle mit gelbem PbO auf zers. Bleiglanz oder sehr kleine flächenreiche auf Drusen im Zinkspat. C. RIVA (*Atti dei Linc.* [5] 6, (1897) 421; *N. Jahrb. Miner.* 1898, II, 24). Von Malfidano. F. MILLOSEVICH (*Atti dei Linc.* [5] 9, (1900) 153; *N. Jahrb. Miner.* 1901, I, 363). Zwillinge und Viellinge von Monteponi und San Marco. P. F. HUBRECHT (*Z. Kryst.* 40, (1905) 147). Von Sarabas. E. TACCONI (*Atti dei Linc.* [5] 9, (1900) 72; *Z. Kryst.* 32, (1900) 498). Cerussit von Roras überzieht in Kristallhäufungen im Gemenge mit Eisenerz ganze Wände oder sitzt auf zers. Bleiglanz und Blende, begleitet von Limonit, Chalkopyrit, Cuprit und Quarz. C. RIVA (*Z. Kryst.* 31, (1899) 533). Farblose, weiße oder schwärzliche kleine Kristalle, einfach oder Drillinge, nach [10] tafelförmig, neben Linarit in der Grube der Argentiera della Nurra, Portotorres. A. PELLoux (*Atti dei Linc.* [5] 13, (1904) II, 34; *Z. Kryst.* 42, (1907) 66). — *Griechenland*: In den Bleischlacken von Laurion [vgl. S. 345, 434] größere bernsteinfarbene Kristalle auf Hydrocerussit, kleinere neben Laurionit, sehr kleine als alleinige Ausfüllung von Drusen. A. LACROIX u. A. DE SCHULTEN (*Bull. soc. franç. minér.* 31, (1908) 89). Formen hier und bei A. LACROIX (*Compt. rend.* 123, (1896) 955). Drillinge und Bleierde in Ljubija bei Prijedor (Bosnien). R. KOEHLIN (*Miner. Mitt.* 35, (1921) 1). — *Afrika*: Von Djebel-Ressas (Tunis). L. JECKER (*Compt. rend.* 140, (1905) 1410; *N. Jahrb. Miner.* 1907, I, 42). Von Mindouli (Franz. Kongo). A. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* 31, (1908) 257). Von Tsumeb (Otavibezirk, Südwestafrika). Z. V. TOROFFY (*Z. Kryst.* 52, (1913) 225). Aus Willow's Grube bei Pretoria. C. A. F. MLENGRAAFF (*Z. Kryst.* 22, (1894) 150). — *Nordamerika*: Aus der Reed Cloud-Grube (Juma Co., Ariz.) pfeilspitzenförmig durch Zwillingbildung. L. V. PRINSON (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 42, (1891) 405). Von Union Bridge (Cannon Co., Md.), vergesellschaftet mit Anglesit. G. H. WILLIAMS (*John Hopkins Univ., Circ.* 10, No. 87, 73; *N. Jahrb. Miner.* 1892, I, 47). Aus der Judge-Grube, Black Hawk (Meagher Co., Mont.), mit andern Zers.-Prodd. des Bleiglanzes. J. H. PRATT (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 48, (1894) 212). Aus der Alice-Grube, Butte (Mont.), vergesellschaftet mit Linarit und Calcedonit; aus Phoenixville (Penn.), mit Anglesit. A. F. ROGERS (*School Min.* 23, (1902) 133; *N. Jahrb. Miner.* 1904, II, 36). — *Mittel- und Südamerika*: Aus der Begoña-Grube, Cerro de San

Pedro (San Luis Potosi, Mexiko), pfeilschaftartige Zwillinge, mit körnigem Cerussit, Gips und Limonit. W. F. HUNT u. F. R. VAN HORN (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 32, (1911) 47). Aus Sta. Rosalia (Peru), mit Sammetbleude. H. BUTTGENBACH (*Bull. soc. géol. Belg.* 20, (1902) 103; *N. Jahrb. Miner.* 1903, II, 175). — Australien: Von Broken Hill (NSW.), berzförmige Zwillinge mit gitterförmigen Drillingen, O. MÜGGK (*N. Jahrb. Miner.* 1897, II, 79); außer Prismen und Tafeln Stalaktiten. L. J. SPENCER (*Miner. Mag.* 15, (1908) 1; *N. Jahrb. Miner.* 1909, II, 36). Aus dem Tal Diahot (Neu-Caledonien). A. LACROIX (*Bull. soc. franc. minér.* 17, (1894) 49; *N. Jahrb. Miner.* 1896, I, 400).

Cerussit ist härter als Kalkspat (3 bis 3.5). D. 6.465, MOHS; 6.60. SMITH. (Bleierde 5.4.) — D. des gefällten 6.4277. KARSTEN. — Mol. Bildungswärme [s. a. S. 454] 166.7. W. E. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] 4, (1875) 176); 166.6, A. COLSON (*Compt. rend.* 148, (1909) 837); ber. aus der des PbCl<sub>2</sub> 169.5. P. GÜNTHER (*Z. Elektrochem.* 23, (1917) 199). — Cerussit ist farblos, aber auch grau, gelb, braun, schwarz, selten grün oder rot; durchsichtig; diamant-, seltener fettglänzend. Die Kristalle werden von basischen Teerfarbstoffen nicht angefärbt. W. SUIDA (*Miner. Mitt.* [2] 23, (1904) 451; *Ber. Wien. Akad.* [II<sup>1</sup>] 113, (1904) 725; *Z. Kryst.* 42, (1907) 496). Anfärbung durch Kongorot: R. MARC (*Z. physik. Chem.* 75, 710; *C.-B.* 1911, I, 779). Negative Doppelbrechung; Ebene der optischen Achsen {010}, 1. Mittellinie die c-Achse. Brechungsindices nach SCHRAUF (*Ber. Wien. Akad.* 43, (1860) 120):

|         | $\alpha$ | $\beta$ | $\gamma$ | 2V     | 2E      |
|---------|----------|---------|----------|--------|---------|
| Linie B | 1.7915   | 2.0595  | 2.0613   | 8° 22' | 17° 17' |
| D       | 1.8037   | 2.0763  | 2.0780   | 8° 14' | 17° 8'  |
| E       | 1.8164   | 2.0919  | 2.0934   | 7° 35' | 15° 55' |

2E nimmt mit steigender Temp. merklich zu. Farbloser Cerussit (Friedrichsseggen): Brechungsquotienten  $\nu_\alpha = 2.0780$ ,  $\nu_\beta = 2.0763$ ,  $\nu_\gamma = 1.8037$ ; Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_a = 25.4$ ,  $\epsilon_b = 23.2$ ,  $\epsilon_c = 19.2$ . W. SCHMIDT (*Ann. Phys.* [4] 9, (1902) 919; *Z. Kryst.* 39, (1904) 419). DE. 18.58. THWING (*Z. physik. Chem.* 14, (1894) 286). — Cerussit: Photogramme der Interferenzfiguren. P. SEVE (*J. Phys.* [6] 1, (1920) 161). Im ultraroten Spektrum bei 300  $\mu$  (wie die übrigen Bleisalze) sehr hohes Reflexionsvermögen. H. TH. LIEBISCH u. H. RÜBENS (*Ber. Berl. Akad.* 1919, 198). Sehr undurchlässig für Röntgenstrahlen. C. DORLTER (*N. Jahrb. Miner.* 1896, II, 931). Röntgenbild: F. M. JAEGER u. H. HAGA (*Verslag Akad. Amst.* 24, (1916) 1410). — Das durch Kathodenstrahlen erregte Leuchten hat eine ähnliche Farbe wie das Fluoreszenzlicht und zeigt keine Spur von Polarisation. A. POCHETTINO (*Atti dei Linc.* [5] 13, (1904) I, 301; *Z. Kryst.* 42, (1907) 59). Weiteres: A. POCHETTINO (*Atti dei Linc.* [5] 14, (1905) II, 220). — Cerussit leitet el. schlecht. G. CESÀRO (*Bull. Acad. Belg.* 1904, 115). — Als Farbe deckt der Nd. nach (13) besser und schwärzt sich an der Luft schwieriger als das gewöhnliche Bleiweiß. Gebr. HEYL & Co. u. A. WULTZE. Die reine Verb. ist von dem sehr ähnlich zusammengesetzten Niederschlagsbleiweiß [s. die Analysen auf S. 453] physik. deutlich unterschieden, namentlich durch die niedrigere Deckkraft. SACHER (1262).

δ) *Chemisches Verhalten.* — *Wärmewirkung.* — Glühen [gelindes im Porzellantiegel] vertreibt das CO<sub>2</sub>. [Alte Angabe.] Zers. sich in der Leere bei 285° (Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bei 220°). A. COLSON (*Compt. rend.* 148, (1909) 837). Cerussit zeigt bis 150° eine Spannung des CO<sub>2</sub> unter 30 mm, bei 250° 75 mm. Sie wächst schnell bis 300° und beträgt bei dieser Temp. nach 2½ Stdn. bei eintretender vollständiger Zers. 2 Atm. L. JOULIN (*Compt. rend.* 76, 1588; *Bull. soc. chim.* [2] 19, 345; *Ann. Chim. Phys.* [4] 30, (1873) 276). Bei Atmosphärendruck in ruhender Gasschicht beginnt die Zers. (Cerussit von Mies) bei etwa 315°, Maximum der Wärmebindung 335°. Der Cerussit geht teilweise in basisches Carbonat über, für das die entsprechenden Zahlen 430° und 460° sind. K. FRIEDRICH mit L. G. SMITH (*Metall.* 9, (1912) 409). Spuren von Feuchtigkeit erleichtern die Einstellung des CO<sub>2</sub>-Drucks und ermöglichen die Rückbildung von PbCO<sub>3</sub> aus dem allotrop veränderten PbO bei 180°. Dissoziationsdrucke:

|                                                 |     |      |     |     |
|-------------------------------------------------|-----|------|-----|-----|
| t°                                              | 184 | 210  | 233 | 280 |
| trockenes Salz (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) | 10  | 32.5 | 102 | 548 |
| feuchtes Salz                                   | 12  | 33   | 104 |     |

Der Atmosphärendruck wird erreicht bei 302° (durch Extrapolation) gef.), A. COLSON (*Compt. rend.* 140, (1905) 865); 337° (aus der Dissoziationswärme = 22.6 WE., THOMSEN, ber.). O. BRILL (*Z. physik. Chem.* 57, (1907) 736). Bei Luftzutritt kann gegen 300° krist. Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [s. 205] entstehen. MICHEL.

Verhalten gegen Wasser. — Swl. in Wasser. 1 T. amorphes in 50000 T., DREVERMANN (I, 122), in 50551 T. bei mittlerer Temp. R. FRESSENIUS (*Ann.* 59, (1846) 124). Löslichkeit in wirklich (schwierig) CO<sub>2</sub>-freiem W. (durch Rechnung korrigiert) bei 18° 0.00018 Millimol/l (0.05 mg PbCO<sub>3</sub>). Die von KOHLRAUSCH und von BÖTTGER gef. Werte und die nicht korrigierten sind zu hoch. M. PLEISSNER (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 26, (1907) 405, 410). Bei 19.96° Ionen-(Gesamt-)Konz. 8.0 (8.3) × 10<sup>-6</sup>, 1.21 (1.26) × 10<sup>-5</sup>, 1.26 (1.31) × 10<sup>-5</sup> Aeq./l (PbCO<sub>3</sub>, verschiedener Darst.); oder 1.1, 1.6, 1.7, × 10<sup>-3</sup> g/l; oder 1 g in 901, 595, 571 l Lsg. W. BÖTTGER (*Z. physik. Chem.* 46, (1903) 602). Löslichkeitsprod. 0.33 × 10<sup>-13</sup>, PLEISSNER, koff. 1.5 × 10<sup>-13</sup>, selbst gef. 0.33 × 10<sup>-13</sup>, also sicher nur 10<sup>-13</sup> bei 18°. AUERBACH u. PICK (II, 162). Bei 18° in 1 l 0.011 g (ber. aus der Leitfähigkeit). KOHLRAUSCH. Spez. Leitvermögen der (von CO<sub>2</sub> nicht völlig freien Lsg.) bei 18°  $\kappa \times 10^6 = 2$ , F. KOHLRAUSCH (*Z. physik. Chem.* 44, (1903) 197; 50, (1904) 356); 1.6, PLEISSNER (405); bei 19.96° 1.02 bis 1.61. W. BÖTTGER (*Z. physik. Chem.* 46, (1903) 521). Dissoziationsgrad in gesättigter Lsg. (8.5 × 10<sup>-3</sup> Millimol PbCO<sub>3</sub>) bei 18° (molare Leitfähigkeit 190) gef. etwa 80%, in Wirklichkeit wahrscheinlich erheblich höher. PLEISSNER (405). — W. führt bei gewöhnlicher Temp. langsam, beim Erhitzen schneller unter Entw. von CO<sub>2</sub> in basisches Carbonat über. J. F. SACHER (*Chem. Ztg.* 34, (1910) 647). Hydrolyse ist bei 18° nicht merklich; bei 70° und darüber wird die Lsg. deutlich alkal., beim Erkalten wieder neutral. Der Bodenkörper bleibt selbst im sd. Wasserbad ungeändert, während beim Kochen über freier Flamme unter Luftdurchleiten Pb<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> entsteht. Dieses bildet sich bei gewöhnlicher Temp. nicht oder nur in sehr kleiner Menge. PLEISSNER (413, 404). Es entsteht bei 30° nicht, wohl aber bei 70°, schneller beim Kochen am Rückflußkühler. SALVADORI (88). — Im W. gel. CO<sub>2</sub> erhöht die Löslichkeit derart, daß nach theoretischen Erwägungen, TH. PAUL, W. OHLMÜLLER, R. HEISE u. FR. AUERBACH (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 23, (1906) 383), in gesättigter PbCO<sub>3</sub>-Lsg. die Pb<sup>++</sup>-Konz. unmittelbar proportional der Konz. des undissoziierten CO<sub>2</sub>, umgekehrt proportional der Quadrate der HCO<sub>3</sub>'-Konz. ist. Bei 18° findet entsprechend PLEISSNER (409):

| Gehalt von CO <sub>2</sub> in 1 l W. |          |            | Bleigehalt der Lsg. in 1 l |            |          |            | Spez. Leitfähigkeit<br>× 10 <sup>6</sup> |
|--------------------------------------|----------|------------|----------------------------|------------|----------|------------|------------------------------------------|
| mg                                   | Millimol |            | mg Pb                      |            | Millimol |            |                                          |
|                                      | unkorr.  | korrigiert | unkorr.                    | korrigiert | unkorr.  | korrigiert |                                          |
| 0.0                                  | 0.0      | 0.011      | 1.75                       | 1.7        | 0.085    | 0.008      | 2.7                                      |
| 2.8                                  | 0.064    | 0.075      | 6.0                        | 4.8        | 0.029    | 0.022      | 5.3                                      |
| 5.4                                  | 0.123    | 0.134      | 7.0                        | 5.8        | 0.034    | 0.028      | 6.8                                      |
| 14.4                                 | 0.328    | 0.339      | 8.2                        | 8.1        | 0.040    | 0.039      | 8.6                                      |
| 26.0                                 | 0.592    | 0.603      | 9.9                        | 9.8        | 0.048    | 0.047      | 9.9                                      |
| 43.5                                 | 0.988    | 0.999      | 10.9                       | 11.8       | 0.053    | 0.057      | 12.2                                     |
| 105.5                                | 2.40     | 2.41       | 15.7                       | 15.7       | 0.075    | 0.076      | 16.0                                     |

Die Löslichkeit des frisch gefällten in H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> enthaltenden Lsgg. nimmt mit deren Gehalt an Pb- und an HCO<sub>3</sub>-Ionen ab. C. A. SEYLER (*Analyst*

33, (1908) 454). PbCO<sub>3</sub> ist unl. in wss. CO<sub>2</sub>. FR. JAHN (*Ann.* 28, (1838) 17). L. in W. von Zimmertemp. unter Durchleiten von CO<sub>2</sub> zu 0.8% bei Ggw. von 2 Vol.-% 5% ig. Essigsäure, zu 4.6% bei 0.5 Vol.-% Essigsäure, bei höherer Temp. wohl wie bei Abwesenheit von CO<sub>2</sub>. ALTMANN (222). NH<sub>4</sub>Cl erhöht die Löslichkeit in W., namentlich beim Erhitzen. [Alte Angabe.] Sie steigt bei mittlerer Temp. auf 1 T. Salz in 23450 T. W., wenn dieses neben wenig (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> auch (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und NH<sub>3</sub> enthält; noch etwas mehr, wenn neben letztern viel (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zugegen ist. FRESSENIUS.

Sonstiges chemisches Verhalten. — H red. bei 325° vollständig (PbO bei 350° unvollständig), H. HÉLIER (*Bull. soc. chim.* [3] 21, (1899) 43); im Entstehungszustande (HCl und Zn, besonders in Ggw. von Pt) schon bei gewöhnlicher Temp. schnell und vollständig. H. MENNICKE (*Z. öffentl. Chem.* 6, (1900) 227). — H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wird katalytisch zers., nicht nur in wss. Lsg., sondern auch in Amylalkohol, Amylacetat, Isobutylalkohol, Chinolin. J. H. WALTON u. DE WITT O. JONES (*J. Am. Chem. Soc.* 38, (1916) 1956). — KOH in verd. Lsg. (0.1 n.) löst, starke zers. Cerussit. E. DITTLER (*Z. Kryst.* 54, (1915) 337). — NH<sub>3</sub> bildet in Glühhitze Bleicyanamid PbCN<sub>2</sub>, das durch H<sub>2</sub>S Cyanamid abspaltet. DEUTSCHE GOLD- u. SILBER-SCHIED-ANST. VORM. ROESSLER (*D. R.-P.* 139456, 7. 11. 1901). Wss. NaNO<sub>3</sub> reagiert schwach, aber deutlich. W. OECHSNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* 1910, 31). — S zers. (leichter als die Oxyde) beim Kochen mit Wasser. J. B. SENDERENS (*Bull. soc. chim.* [3] 6, (1891) 804). H<sub>2</sub>S führt in wss. und in alkoh. Aufschwemmung in sehr kurzer Zeit in reines PbS über, FALK (938); zers. in W. aufgeschwemmtes nicht bei gewöhnlicher Temp., etwas beim Erhitzen, weil dabei durch Hydrolyse basisches Carbonat gebildet wird. J. F. SACHER (*Chem. Ztg.* 34, (1910) 647). Wss. Alkalisulfat wandelt, selbst beim Kochen, nicht in PbSO<sub>4</sub> um. ROSE (*Pogg.* 95, (1855) 284). Dieses entsteht aber in der Aufschwemmung von PbCO<sub>3</sub> in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. durch CO<sub>2</sub>, bei Atm.-Druck in geringer Menge, mehr mit steigendem CO<sub>2</sub>-Druck. AUERBACH u. PICK (I, 830; II, 156). Unl. in wss. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, RUSSELL bei C. A. STETEFELDT (*Chem. Ztg.* 9, (1885) 233); l. [in konz.?] beim Verreiben zu etwa 5% Blei. P. JOCHUM (*Ueber die Einw. des unterschwefligs. Natrons auf Metallsalze, Dissert. Berlin* 1885, 25). — Fl bringt zum Erglühen; unter Gasentw. bildet sich geschm. PbFl<sub>2</sub>. H. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [6] 24, (1891) 266). — L. in MgCl<sub>2</sub>-Lsg., weniger als PbO, A. VOIGT (*Chem. Ztg.* 13, (1889) 695); in k. Lsg., D. 1.3, ohne Zers., von etwa 80° ab unter Entw. von CO<sub>2</sub> und Abscheidung von basischem Magnesiumcarbonat. H. HOF (*Chem. Ztg.* 33, (1909) 1078). Die Lsg. in MgCl<sub>2</sub>-Lsg., D. 1.16, wird beim Verd. mit W. nicht alkal. (Unterschied von Pb<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [S. 452]). H. HOF (*Chem. Ztg.* 34, (1910) 785). — KJ scheint, selbst in konz. Lsg., frisch gefälltes feuchtes PbCO<sub>3</sub> nicht anzugreifen. [S. dagegen Pb(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.] A. DITTE (*Compt. rend.* 92, (1881) 1455 [I]; *Ann. Chim. Phys.* [5] 24, (1881) 235 [II]). — Schwarzer Fluß und KCN reduzieren zu Metall. STAS (*Bull. Acad. Belg.* 10, (1843) 295). [Vgl. s. 28.] CO<sub>2</sub> beeinflußt die Einw. von W. und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. [Näheres oben.] K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. setzt in umkehrbarer Rk. zu Pb<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und KHCO<sub>3</sub> um. Das Gleichgew. [Zahlen s. bei Pb<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, S. 436] ist von der Gesamt-K-Konz. der Lsg. abhängig und verschiebt sich etwas mit der Temp. Bei 18° genügt ein CO<sub>2</sub>-Druck von nur 0.12 mm Hg zur Umkehrung der Rk. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wirkt nur in den verdünntesten Lsgg. (bis 0.077 n. Gesamt-Na) wie K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; schon in Lsg. mit 0.1 n. Na bildet sich unter bestimmten Bedingungen die etwas graugelbe Verb. NaPb<sub>2</sub>(OH)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [s. dieses], das mit 0.25 n. 1/2 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. quantitativ entsteht. AUERBACH u. PICK (I, 627; II, 117, 124, 127). Bei Ueberschuß

an PbCO<sub>3</sub> wird neben dem Doppelsalz auch Pb<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> beständig, aber ziemlich spät, weil die B. von Na<sub>2</sub>Pb<sub>2</sub>(OH)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> aus PbCO<sub>3</sub> wesentlich schneller als aus Pb<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> verläuft und durch Aufnahme geringer Mengen CO<sub>2</sub> durch die Lsg. unterstützt wird. AUERBACH u. PICK (II, 128). Verd. NaHCO<sub>3</sub> (0.1 n.) löst, auch in Ggw. von NaCl und CO<sub>2</sub>, nur wenig Pb auf (bei 37° höchstens 0.3 bis 4.6 mg in 1 l). AUERBACH u. PICK (II, 193). NaPb<sub>2</sub>(OH)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> entsteht auch in 0.25 n. Lsg. nicht. AUERBACH u. PICK (II, 122). Ggw. von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> macht auch bei stärkerer Gesamtkonz. an Na das Pb<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> beständiger. AUERBACH u. PICK (II, 138). — Ameisensäure greift Cerussit schwach an und liefert schimmerndes kristallinisches Bleiformiat. Essigsäure sowie konz. Oxal- und Weinsäure verhalten sich ähnlich. Konz. Citronensäure löst leicht in der Kälte. H. C. BOLTON (*Ber.* 13, (1880) 728, 732). — Silikate lassen sich mit PbCO<sub>3</sub> aufschließen. R. CANAVAL (*Z. prakt. Geol.* 18, (1910) 460; *C.-B.* 1911, 1, 756). — K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> führt unvollständig in PbCrO<sub>4</sub> über. [Näheres unter Pb und Cr.] H. GOLBLUM u. G. STOFFELLA (*J. Chim. Phys.* 8, (1910) 135). [S. a. Darst. (10), S. 454.] — Molybdatslg. des NH<sub>4</sub> (konz.) führt bei 150° amorphes PbCO<sub>3</sub> zum kleinen Teil in PbMoO<sub>4</sub> [Näheres bei diesem] über, liefert bei 100° mit Cerussitpulver ein olivgrünes Gemenge von MoO<sub>3</sub> und MoO<sub>3</sub>; ebenso die des Na [in der Kälte?]. E. DITLER (*Z. Kryst.* 54, (1915) 338). — Wss. Pb(OH)(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>) verwandelt beim Digerieren in A<sup>2</sup>, f) oder A<sup>2</sup>, g), schneller, wenn jene Verb. sich erst bildet. Demnach gibt PbO in Ggw. von W. und von wenig Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> als Katalysator in der Kälte A<sup>2</sup>, f), in der Wärme A<sup>2</sup>, g) [S. 433 und S. 444]. Das PbCO<sub>3</sub> muß kristallinisch und frei von basischem Carbonat sein. FALK (568). [S. dagegen Bleiweiß, S. 451.] Die Rk. ist [bei Ggw. von Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und W.] mit kristallinischem PbCO<sub>3</sub> schnell und glatt, mit amorphem und auch mit getrocknetem kristallinischem (ohne Aenderung seiner Zus.) sehr träge. FALK (937). Die Rk. ist träge, wenn das PbCO<sub>3</sub> grobkörnig, und wenn das PbO bei hoher Temp. dargestellt ist. J. F. SACHER (*Chem. Ztg.* 35, (1911) 326). Basischer Bleiacetatslg. wird Pb(OH)<sub>2</sub> entzogen. [S. Bleiweiß, Eigenschaften, S. 452.] EUSTON.

e) *Zusammensetzung.* — Gef. nach (7) 83.4% PbO (ber. 83.53), AUERBACH u. PICK (II, 153); — nach (11) 83.46 PbO, BERZELIUS, 83.85, PROUST; (11, a) 83.47, (11, b) 83.56 (ber. 83.52), SALVADORI; (12) PbO : CO<sub>2</sub> = 1.088 und 1.014, STRÖMHOLM (II, 5); (11) 77.5 und 77.4 Pb, 16.5 u. 16.3 CO<sub>2</sub> (ber. 77.52, 16.48), nach Behandlung der wss. Aufschwemmung mit Luft 77.5 Pb, 16.3 CO<sub>2</sub>, PLEISSNER; nach (11) 83.25, 83.4, 83.4 PbO, AUERBACH u. PICK (II, 117); — nach (13, a) auf 3.1735 g 3.1744, (13, b) 1.4731 g 1.4722, (13, c) 0.9033 g 0.9033, (13, d) 2.1416 g 2.1443, ALTMANN (225); — nach (14) 83.45 (83.4) PbO, 16.0 CO<sub>2</sub>, 0.35 H<sub>2</sub>O, 16.6 (16.6) Glühverlust, FRIST; — nach (16) 83.7 PbO, 16.3 CO<sub>2</sub> (ber. 83.5, 16.6). RIBAN (I, 1026; II, 112). — Gef. in gefälltem von C. A. F. KAHLBAUM 83.52% PbO (77.54 Pb), 16.41 CO<sub>2</sub>; in techn. („Niederschlagsbleiweiß“) 83.51 PbO (77.52 Pb), 16.31 CO<sub>2</sub>. SACHER (I, 1262). — *Cerussit*:

|                      | KLAPROTH. | BERGEMANN. | ANTIPOFF. | HOBBS. | MINGAYE. |
|----------------------|-----------|------------|-----------|--------|----------|
| PbO                  | 83.52     | 83.67      | 83.51     | 77.63  | 80.83    |
| CO <sub>2</sub>      | 16.48     | 16.33      | 16.49     | 14.12  | 15.51    |
| PbO, CO <sub>2</sub> | 100.00    | 100.00     | 100.00    | 99.15  | 99.66    |

Von Leadhills. KLAPROTH (*Beitr.* 3, 167). — Von Griesberg aus der Eifel. BERGEMANN (*Chem. Unters. d. Miner. des Bleibergs*, 167, 175). — Literatur über andere Vorkommen bei C. F. RAMMELSBERG (*Handb. Mineralchem.*, 2. Aufl., Leipzig 1875, II, 222). — Aus dem Altai; Summe mit 1.42% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.51 ZnO, 0.15 CaO, 0.63 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2.07 SO<sub>3</sub>, 1.24 H<sub>2</sub>O, 1.38 Unl. J. A. ANTIPOFF bei P. VON JEREMEJEFF (*Verh. russ. miner. Ges.* 36, (1899) 12; *Z. Kryst.* 32, (1900) 12). — Mit PbS überzogener von Missoula, Mont., Summe mit 0.55 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Spur S, 2.15 SiO<sub>2</sub>. W. B. HOBBS (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 50, (1895) 121). — Gelblichgrüner von der Adelaide Proprietary-Grube, Dundas, Tasmanien, Summe mit Spur Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.62 Unl. MINGAYE bei W. F. PETTERD (*Pap. Proc. Soc. Tasmania* 1902, 18; *Z. Kryst.* 42, (1907) 392). — Cerussit vom Friedrich-Christian-Gang bei Schapbach enthält etwas Ag, Au und Pt. F. SANDBERGER (*Unterss. über Erzgänge, 1. Heft, Wiesbaden* 1882; *Z. Kryst.* 7, (1883) 414).

*Bleierde* von Kall und von Eschweiler ist erdiges Weißbleierz, das mit  $\text{CaO}$ , Thon und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  verunreinigt ist und etwas  $\text{H}_2\text{O}$  (1.7 bis 6.3 %) enthält. J. F. JOHN (*Schw.* 4, (1812) 227; 32, (1821) 114; *Chem. Unterss., Berlin* 1811, II, 230); BERGEMANN. — Ueber Cerussit mit etwas Sr s. unter Pb und Sr, mit 7%  $\text{ZnCO}_3$  unter Pb und Zn.

b) *Kolloides Bleicarbonat.* — Man fällt 10 g einer 10 % ig. Lsg. von protalbinsaurem Na (3.85 % Na) mit  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg., die genau 20 % Pb enthält, löst den Nd. in 10 % ig. NaOH unter geringem Erwärmen auf dem Wasserbad und leitet in die braune Lsg. 15 Min.  $\text{CO}_2$  ein. Ein Nd. von  $\text{PbCO}_3$  fällt nicht aus. — Die Fl. ist kurze Zeit haltbar. Nach einigem Stehen wird sie milchig. Im Dialysator scheidet sich bei zeitweiser Zugabe von verd.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. reichlich  $\text{PbCO}_3$  ab. Die Lsg. enthält nach 24 Stdn. noch merkliche Mengen Pb, zers. sich jedoch beim Eindampfen vollkommen. W. LEUZE (*Zur Kenntnis kolloider Metalle u. ihrer Verb., Dissert., Erlangen* 1904, 28).

A<sup>4</sup>. *Saure Bleicarbonat.* a)  $4\text{PbO}, 5\text{CO}_2$  [?]. — Die gemischten k. Lsgg. von  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  oder  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  mit  $\text{Na}_2\text{H}_2(\text{CO}_3)_2$  geben ohne merkliche Entw. von  $\text{CO}_2$  einen weißen schweren Nd. (gef. 80 %  $\text{PbO}$ , 20  $\text{CO}_2$ ; ber. 80.22, 19.78), der nach dem Waschen und Trocknen an der Luft dem Bleiweiß ähnelt. BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* 29, (1825) 286).

b)  $\text{Pb}(\text{HCO}_3)_2$  [?]. — Ueber natürliches „Bleihydrocarbonat“ s. S. 431. — In der Lsg. von  $\text{PbCO}_3$  in  $\text{CO}_2$  enthaltendem W. [S. 459]. — Die Lsg. des  $\text{PbO}$  in W. wird durch wenig  $\text{CO}_2$  getrübt, durch mehr fast völlig wieder geklärt. Die Fl. rötet Lackmus und trübt sich beim Erhitzen oder mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . WETZLAR. Pb, das mit wss.  $\text{CO}_2$  in einem Luft enthaltenden Gefäße übergossen ist, läuft erst am 2. Tage an. [Vgl. S. 96, 103.] Die nicht trübe Fl. bräunt sich stark mit  $\text{H}_2\text{S}$  und gibt beim Kochen einen geringen weißen Nd. Spuren verschiedener Salze in  $\text{CO}_2$ -haltigem W. hindern jedoch das Lösen des Bleis. TUNNERMANN. Aus  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  durch  $\text{CO}_2$  gefälltes Bleiweiß löst sich in wss.  $\text{CO}_2$ . Die 0.00017 bis 0.0002 %  $\text{PbO}$  enthaltenden Lsg. trübt sich mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  sowie  $\text{KHCO}_3$  und bräunt sich mit  $\text{H}_2\text{S}$ . YORKE. Unter (4 bis 6 Atm.) Druck gesättigtes  $\text{CO}_2$ -W. löst käufliches Bleiweiß nur spurenweise, durch Fällung mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dargestelltes reichlicher (in 1000 T. Lsg. 0.5 T.  $\text{PbCO}_3$ ). R. WAGNER (*Z. anal. Chem.* 6, (1867) 170). [S. a. S. 459.]

KJ löst zu  $\text{K}_2\text{PbJ}_4, 4\text{H}_2\text{O}$  [s. a. bei diesem], bei überschüssigem  $\text{Pb}(\text{HCO}_3)_2$  zu  $\text{PbJ}_2$ , dessen B. aber bald wegen der Einw. des  $\text{KHCO}_3$  unterbleibt. DITTE (I, 1455). KJ bildet aus frisch gefälltem feuchten  $\text{PbCO}_3$ , das in seiner Lsg. aufgeschwemmt ist, beim Durchleiten von  $\text{CO}_2$  die Verb.  $\text{K}_2\text{PbJ}_4, 4\text{H}_2\text{O}$ . Sie entsteht auch nach vorheriger B. von  $\text{PbJ}_2$  aus  $\text{KHCO}_3 + \text{Pb}(\text{HCO}_3)_2$  durch überschüssiges KJ, während bei Ueberschuß an  $\text{Pb}(\text{HCO}_3)_2$  die dem Phosgenit entsprechende Verb.  $\text{PbJ}_2, \text{PbCO}_3$  erhalten wird. DITTE (II, 235, 237, 239). —  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  (verd. Lsg.) führt durch Schütteln bei 18° in umkehrbarer Rk. in  $\text{PbO}, \text{PbCrO}_4$  [s. dieses] über. Gleichgew.-Konstante ( $\text{NaHCO}_3$ )<sub>2</sub>:  $\text{Na}_2\text{CrO}_4 = 1.95$ . AUERBACH u. PICK (II, 175, 183). —  $\text{CaMoO}_4$  in wss. Aufschwemmung setzt schwer zu Bleimolybdat [vgl. dieses] um. DITTLER (336).

B. *Bleiacetat.* B<sup>1</sup>. *Pb<sup>I</sup>-Verbindung.*  $\text{PbC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . *Blei(1)-acetat, Bleisubacetat, Bleimonoacetat.* — Zuweilen wird [fälschlich, namentlich in der ausländischen Literatur] auch das basische Pb<sup>II</sup>-Acetat Subacetat genannt. — *α) Wasserfrei.* — 1. Aus  $\text{Pb}_2\text{O}$  (im Gemisch mit der vierfachen Menge Glaspulver) und Essigsäureanhydrid bei 195° in N. Nach 80 bis 90 Min. langem langsamen Ueberdest. der vorerhitzten Dämpfe unter Erhitzen der Leitungsröhren wird der Ofen auf 180° abgekühlt und das Essigsäureanhydrid vollständig abgesaugt. Sonst Arbeitsweise und App. (ohne Trockenmittel) wie bei  $\text{PbBr}$  [S. 366]. Die Verb. hält hartnäckig 1 bis 3% W. fest [s. unter β)], wenn Spuren Essigsäure zugegen waren. — 2. Methyl- und Aethylacetat-Dämpfe reagieren, wenn Zers. der Verb. vermieden wird, zu langsam auf  $\text{Pb}_2\text{O}$ . — Bläulichgrau, kristallinisch. In der Leere entwickelt sich bei 200° langsam Gas, bei 240°



schneller. Hat (nach 7 Stdn.) die Entw. bei fortgesetztem Saugen noch nicht aufgehört, so ist der Kolben von langen graulichen Nadeln erfüllt (außerhalb des Ofens etwas weißes amorphes basisches Sublimat).  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  verhält sich durchaus anders. Bei  $310^\circ$  vollständig zers. El. Widerstand der gesättigten Lsg. in A. bei  $25^\circ$  6000 bis 6400 Ohm ( $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  4100, A. 90000). Säuren zers. schnell in Pb und Blei(2)-salz. — Gef. 77.6, 77.9, 77.9% Pb; 22.3, 22.0, 22.2  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$  (ber. 77.82; 22.18). H. G. DENHAM (*J. Chem. Soc.* 115, (1919) 109).

$\beta$ ) Mit  $\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ (?). — Entsteht vielleicht, wenn das Anhydrid bei Darst. 1. von  $\alpha$ ) Spuren Essigsäure enthält. — Gef. im Mittel aus 7 Verss. 75.8% Pb, 21.5  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ; bei andern 75.4, 75.2, 75.1, 75.2 Pb (ber. 75.3). DENHAM (110).

B<sup>2</sup>) *Pb<sup>II</sup>-Verbindungen. Bleiacetate schlechthin.* a) *Basisch.* — Die Körper von nicht angegebener Zus. werden unter  $\text{PbO}, \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  gebracht. — SCHEELÉ (*Götting. Almanach* 1788, 139) erkannte zuerst die Darstellbarkeit basischer Acetate, wenn auch Bleiessig schon BASILIUS VALENTINUS bekannt gewesen sein soll. Weiteres Geschichtliches bei WITTSTEIN (182).

a<sup>1</sup>) *Allgemeines.* — Sicher ist  $2\text{PbO}, \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ; a<sup>2</sup>) ist ein Gemenge; andere Körper sind Zwischenglieder (Verbb.?) zwischen a<sup>1</sup>) und  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ . WITTSTEIN (209). Die bisherigen Verff. liefern als bestimmte Verbb. nur (wasserfrei angenommen)  $2\text{PbO}, \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  und  $\text{PbO}, \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ . J. LÖWE (*J. prakt. Chem.* 98, (1866) 413). [Ob nicht beim Kochen von  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. mit wenig PbO ein minder basisches Salz als  $\text{PbO}, \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  entsteht, hat Löwe nicht untersucht. PETERS.] Im System  $\text{PbO}-\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2-\text{H}_2\text{O}$  sind bei  $25^\circ$  die festen Phasen  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2, 3\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{PbO}, 3\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2, 3\text{H}_2\text{O}$ ;  $2\text{PbO}, \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2, 4\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ , letzteres im Gleichgewicht mit Lsgg. mit weniger als 7.4% PbO und 4.8%  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ . R. F. JACKSON (*J. Am. Chem. Soc.* 36, (1914) 2351; *J. Franklin Inst.* 178, (1915) 492). Die Verbb. sind als  $[\text{Pb}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)](\text{OH})_3$  und  $[\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)](\text{OH})$  aufzufassen. C. BLOMBERG (*Chem. Weekbl.* 11, (1914) 1030; *Z. Elektrochem.* 21, (1915) 438). PbO erhöht Gefrierpunkt und Leitfähigkeit von  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. Erhöhung des Gefrierpunkts von 100 ccm 16.25%ig.  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. durch 1.33, 1.90, 2.22, 2.66, 3.32 g PbO um 0.09, 0.11, 0.12, 0.14, 0.17. Die spez. Leitfähigkeit bei  $25^\circ$  0.004048 bleibt durch Zusatz von 1.16 g PbO zu 1 l 3%ig. Lsg. (n./96) ungeändert, steigt durch 2.32, 4.64, 9.29 g auf 0.004071, 0.004226, 0.004481. CH. L. PARSONS (*J. Phys. Chem.* 11, (1907) 667). — WITTSTEIN (200, 192, 199, 203, 205, 190, 189) führt außer den Verbb.  $\text{PbO}:\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3 = 3:1$  und  $3:2$  noch Körper an mit  $14:5$ ,  $8:3$ ,  $5:2$ ,  $11:6$ ,  $7:5$ ,  $4:3$ , die aus PO und Essigsäure oder  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  entstehen. — B. eines basischen Salzes aus  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. [FOUSSEREAU] siehe bei dieser.

a<sup>2</sup>)  $6\text{PbO}, \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ . *Sechstelsaures Salz.*  $5\text{PbO}, \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ . *Fünffach basisches Salz.* (?) — Nach den angegebenen Verff. entstehen sicher nur Gemenge von PbO mit  $2\text{PbO}, \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ . LÖWE (413). a<sup>2</sup>) bildet sich nicht nach (1), PAYEN, nicht nach (3). KÜHN; G. C. WITTSTEIN (*Repert.* 84, (1844) 200). — 1.  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. oder Bleiessig wird durch stark überschüssiges  $\text{NH}_3$  gefällt. BERZELIUS (*Ann. Chim.* 94, (1815) 298). Es entsteht zunächst  $2\text{PbO}, \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  in Nadeln und aus dessen Lsg. durch  $\text{NH}_3$  weiter Bleioxydhydrat, in der Hitze PbO. PAYEN (*Ann. Chim. Phys.* 65, (1837) 239 [I]; *Ann.* 25, (1838) 116; 60, (1837) 37 [II]). Dieses „Oxydhydrat“ ist Verb. a<sup>2</sup>). LIEBIG (*Chim. Org.* [II]). Uebersättigt man  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. stark mit  $\text{NH}_3$ , filtriert vom etwa gefällten  $\text{PbCO}_3$  ab und stellt ins Dunkle, so schießen in einigen Tagen Kristalle an, die 5 Mol. PbO auf 1 Mol. Essigsäure enthalten. BEHRENS (*J. Pharm.* [3] 4, (1843) 18). Ueberschüssiges  $\text{NH}_3$  bildet aus  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  in der Kälte auf keine Weise a<sup>2</sup>), ebenso wenig aus a<sup>1</sup>) in der Kälte oder Hitze, LÖWE (401, 403); aus Bleiessig fällt ein Gemenge von a<sup>1</sup>) und  $2\text{PbO}, \text{H}_2\text{O}$ . LÖWE (408). — 2. Durch überschüssiges wss. KOH aus wss.  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  bei allen Temp. unter  $100^\circ$ . WINKELBLECH (*Ann.* 21, (1837) 27). [S. Löwe unter a<sup>1</sup>),  $\beta$ ), Darst. 5.] — 3. PbO wird mit den Lsgg. des  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  oder der niedern basischen Acetate geschüttelt oder erhitzt. Schüttelt man im verschlossenen Gefäß 10 T.  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ,

3H<sub>2</sub>O, 14PbO und 96 h. W. und läßt stehen, so erhält man in 1 Stde. eine weiße steife M., die nach dem Verd. mit W. und Waschen mit ausgekochtem W. unter Luftabschluß 8.08 T. weißen Filtrückstand hinterläßt. Er ist Pb(OH)<sub>2</sub> mit etwas PbCO<sub>3</sub> und höchstens einer Spur Acetat. KÜHN (*Schw.* 61, (1831) 236). Nach mehrstündigem Digerieren bleiben nur 2.84 T. weißer Satz, der kein reines Pb(OH)<sub>2</sub> ist. 10 T. Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, 3H<sub>2</sub>O lösen 11.76 T. PbO, sodaß die Lsg. 2PbO, Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> enthält. LIEBIG (*Mag. Pharm.* 35, (1831) 124). Der weiße Rückstand ist wohl zuerst ein Gemenge von a<sup>2</sup>) mit 2PbO, Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, aus dem letzteres durch fortgesetztes Waschen gel. wird. Es bliebe dann a<sup>2</sup>) zurück, während KÜHN in dem ersten Gemenge fast 100% PbO fand. L. GMELIN (*Handb. Chem.*, 4 Aufl., Heidelberg 1848, IV, 642). Man kocht 2 T. PbO mit der Lsg. von 1 T. Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, 3H<sub>2</sub>O, BASSE (*Gehl.* [2] 5, (1808) 126), 3 Mol. mit 1 Mol. DÖBEREINER (*Schw.* 17, (1816) 257). Schütteln der Lsg. von 2PbO, Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> mit überschüssigem PbO. Die Fl. wird fast bleifrei. MITSCHERLICH. Selbst bei großem Ueberschuß an PbO entsteht aus Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> oder PbO, Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> in der Kälte und in der Hitze nie a<sup>2</sup>), sondern a<sup>1</sup>); bei weniger großem Ueberschuß an PbO bildet sich auch a<sup>2</sup>) [s. diese]. LÖWE (395, 394, 403, 391). — 4. Kocht man die Lsg. von 1 T. Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, 3H<sub>2</sub>O mit 3 T. fein gepulvertem PbO 30 Min., so werden höchstens 1.5% Na<sub>2</sub>O frei und die schwach alkal. Fl. enthält eine Spur Blei. ANTHON (*Repert.* 76, (1842) 223). Hierbei entsteht vielleicht etwas a<sup>2</sup>). GMELIN.

Weißes Pulver, aus der Lsg. in sd. W. (swl.) seidenglänzende Nadeln. Verliert bei 212° in der Leere 3% H<sub>2</sub>O und wird rötlich. BERZELIUS. Entwickelt bei der trocknen Dest. ohne Schwärzung CO<sub>2</sub> und Aceton und hinterläßt PbO, LIEBIG (1); PbO und Blei. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entwickelt keine Essigsäure. WINKELBLECH. Zieht CO<sub>2</sub> aus der Luft begierig an. MITSCHERLICH. — Gef. 91.3% PbO, 5.7 C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub> [aus der Differenz<sup>2</sup>], 3.0 H<sub>2</sub>O (ber. 89.60, 6.80, 3.60). BERZELIUS.

a<sup>3</sup>) 4PbO, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>8</sub>, H<sub>2</sub>O. Viertel saures Salz. 3PbO, Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O. Dreifach basisches Salz. Pb<sub>2</sub>(OH)(C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>. — 1. Man übergießt Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, 3H<sub>2</sub>O öfter mit stets erneuertem abs. A. und krist. aus h. abs. A. um. PAYEN glaubte so wasserfreies normales Salz erhalten zu haben. J. PLÜCHL (*Ber.* 13, (1880) 1647). — 2. Erhitzen von PbO mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>-Lsg. im geschlossenen Gefäß. W. SMITH u. W. ELMORE (*D. R.-P.* 71144, 1. 11. 1891). — Perlmutterglänzende sechsseitige Täfelchen. Verliert bei 100° nicht an Gew. Ll. in W.; wl. in k. A., leichter l. in h. Zers. sich beim Umkryst. der wss. Lsg. in Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und ein stärker basisches Salz. PLÜCHL. Erhitzen im geschlossenen luftleeren Rohr auf 175° scheidet aus 5%ig. Lsg. reichlich Pb(OH)<sub>2</sub> ab. J. RIBAN (*Compt. rend.* 93, (1881) 1142; *Bull. soc. chim.* [2] 38, (1882) 158).

|    | Berechnet | PLÜCHL.<br>Gefunden |       |
|----|-----------|---------------------|-------|
| Pb | 68.09     | 67.88               | 68.13 |
| C  | 11.84     | 11.96               | 11.83 |
| H  | 1.64      | 1.82                | 1.79  |

a<sup>4</sup>) 3PbO, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>8</sub>. Drittel saures Salz. 2PbO, Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Zweifach basisches Salz. — S. a. S. 194 und 195.

a) Wasserfrei. — 1. Man digeriert 1 T. Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, 3H<sub>2</sub>O mit 1.2 T. PbO und mit W., versetzt das Filtrat mit A., wäscht den Nd. mit A., trocknet in der Leere über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und bewahrt unter Abschluß von CO<sub>2</sub> auf. BERZELIUS (299). — 2. Man kocht 800 g Mg(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. von D. 1.0347 (1.0492) längere Zeit mit 100 g PbO, bringt durch W. wieder auf das ursprüngliche Gew., filtriert die h. Lsgg. mit etwa 8 (10)% PbO in Kolben, die davon vollständig gefüllt werden, verschließt, läßt mehrere Tage stehen, filtriert, wäscht mit etwas gewöhnlichem A., preßt zwischen mehreren Lagen Filtrierpapier, zuletzt unter einer starken Presse, verteilt den Kuchen in A., preßt, wäscht das Mg(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> vollständig mit A. fort in einem verschlossenen Zylinder mit einem Zufußrohr für den A. und einer Zuleitung für CO<sub>2</sub>-freie Luft und trocknet im Luftstrom, zuletzt bei 130°. Beim Verdampfen der Mutterlange wird ein weiterer großer Teil der Verb. erhalten.

Schließlich erstarrt die M. butterartig. KUBEL (*Arch. Pharm.* 230, (1892) 178). So entsteht [?] 2PbO, Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> aus der Lsg. (Magnesiumbleiessig) von Mg(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, Pb(OH)<sub>2</sub>. KOSSMANN (*Arch. Pharm.* 230, (1892) 352).

U. Mk. zarte seidenglänzende Nadeln. KUBEL (178). Schmeckt weniger süß als Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. BERZELIUS. Verpufft bei schwachem Glühen nach Befeuchten mit HNO<sub>3</sub>. KUBEL (178). CO<sub>2</sub> zers. schnell. BERZELIUS. Zil. in W. Die Lsg. (in Mg(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Lsg.) reagiert gegen Lackmus und Phenolphthalein alkal., auch nach Zusatz von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. KUBEL (179). Sie rötet Curcuma, färbt Veilchen grün. BERZELIUS. Der durch Cl-W. entstehende Nd. löst sich leicht wieder; nach längerem Stehen fällt PbO<sub>2</sub>. KJ gibt einen weißen Nd., der bei längerem Stehen gelb wird; AgNO<sub>3</sub> fast eigelbe Flocken (nach der Menge des AgNO<sub>3</sub> heller oder dunkler), die später dichter und dunkler werden. K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> fällt gelb; Phenol Flocken. Chrysarobin in A. färbt rot und fällt gelbrot. [Vgl. dagegen die entsprechenden Rkk. bei Bleiessig.] Ll. in Lein- und Mohnöl. KUBEL (180). — Gef. 86.77% PbO, BERZELIUS; 86.30 u. 86.15 PbO (ber. 86.5); gef. 56.8% ungesättigtes PbO (ber. 57.66). KUBEL (178).

β) Mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O. — 1. Man kocht 1 T. Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O mit 2 PbO und 10 W. 30 Min. und läßt das Filtrat mindestens 2 Tage verschlossen stehen oder verdunstet es unter Ausschluß von CO<sub>2</sub> und versetzt mit ½ Vol. Aethyl- oder besser Methylalkohol. PAYEN (I; *J. prakt. Chem.* 13, (1838) 474 [III]). Auf 1 Mol. Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> sind viel mehr als 2 Mol. PbO (bei Darst. aus Essigsäure als 3 Mol. PbO), WITTSTEIN (205, 209); mindestens 2 Mol. reines PbO oder nahe an 3 Mol. Bleiglätte nötig. LÖWE (413). Man digeriert 100 g Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, 150 g PbO und 1000 g W. 6 Stdn. im verschlossenen Kolben in der Wärme, dampft das Filtrat bei sehr gelinder Wärme ziemlich weit ab, läßt mehrere Stdn. in der Kälte stehen und trocknet auf Druckpapier in gelinder Wärme. Auch bei dem Verhältnis 100:200:1000 und 100:300:1000. WITTSTEIN (205, 208). Man behandelt 6 T. Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O mit 14 Bleiglätte und 30 W. mehrere Tage in der Hitze und filtriert nach dem Erkalten. Auch der in k. W. wl. kristallinische Rückstand besteht (bis auf PbO und PbCO<sub>3</sub>) aus der Verb. (in der wss. Auskochung, die, wie bei den Analysen angegeben, behandelt wurde, gef. 84.97% PbO). LÖWE (395). [S. a. LIEBIG unter a<sup>2</sup>], S. 464.] — 2. Aus der k. oder h. Lsg. von a<sup>b</sup>) durch PbO. Man behandelt (a) die Filtrate von a<sup>5</sup>, γ), Darst. (1), k. oder h. mit einem größeren Ueberschuß an Bleiglätte und filtriert nach längerer Zeit (bei der letzten Analyse nach 2 Wochen), LÖWE (394); erwärmt (b) die nach (3) unter a<sup>5</sup>, γ) [S. 468] erhaltene Lsg. mit überschüssigem PbO, wobei sie bald kristallinisch erstarrt. LÖWE (409). [Vorschriften nach 1. singgemäß brauchbar.] — 3. Aus Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub>. Man mischt 5 Vol. bei 30° gesättigter Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. mit 5 Vol. ausgekochtem W., fügt zu dem 80° w. Gemisch 1 Vol. wss. NH<sub>3</sub> und 5 T. W. von 70°, läßt erkalten, wäscht unter Luftabschluß, preßt zwischen Papier und trocknet bei 15° in der Leere. Weitere Mengen der krist. Verb. aus der Mutterlauge durch dasselbe Vol. A. oder Holzgeist. PAYEN (I, 239). Zweckmäßig gießt man die Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. in das NH<sub>3</sub>. Sonst entsteht zunächst a<sup>b</sup>), das durch mehr NH<sub>3</sub> zwar a<sup>4</sup>) bildet, zugleich aber Pb(OH)<sub>2</sub> abscheidet. Erwärmen auf dem Wasserbade beschleunigt die B. und erhöht die Ausbeute. Für 100 ccm bei mittlerer Temp. gesättigter Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. genügen schon 36 ccm NH<sub>3</sub>, D. 0.96. LÖWE (400). In deutlichen Kristallen: Man verd. (a) 100 ccm bei gewöhnlicher Temp. gesättigte Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. mit 100 ccm W., gießt in 40 bis 50 ccm NH<sub>3</sub>, D. 0.96, in einem Kolben möglichst unter Ausschluß des CO<sub>2</sub> der Luft, erwärmt längere Zeit im Wasserbade, läßt erkalten, wäscht mit wenig W., preßt zwischen Leinwand scharf aus und trocknet zwischen Fließpapier mit Hilfe der Presse (sowie neben H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). LÖWE (401). Auch in der

Kälte Kristalle durch Eingießen von 500 ccm bei mittlerer Temp. gesättigter Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. in (b) 125, (c) 130, (d) 250 ccm NH<sub>3</sub>, D. 0.96. LÖWE (398). Allgemein aus mit NH<sub>3</sub> übersättigter Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. nach dem Filtrieren, oder durch Fällen der konz. Lsg. mit NH<sub>3</sub>, Kochen des aus feinen Nadeln bestehenden Nd. mit NH<sub>3</sub> und Erkaltenlassen. Alkoh. Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. gesteht beim Vermischen mit überschüssigem NH<sub>3</sub>. Die aus mkr. Nadeln bestehende M. löst sich beim Erhitzen; beim Erkalten scheidet sich die Verb. wieder in größeren Nadeln ab. PAYEN (I). Die Mischung von 500 ccm bei mittlerer Temp. gesättigter Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. mit 100 ccm NH<sub>3</sub> (0.96) gibt (e) bei zweitägigem Stehen im gut verschlossenen Kolben bei gewöhnlicher Temp. reiche Kristallisation von a<sup>4</sup>). Das Filtrat enthält a<sup>6</sup>) (gef. in dem durch KNO<sub>3</sub> erhaltenen Nd. 77.99% PbO) und liefert mit neuen Mengen NH<sub>3</sub> wieder a<sup>4</sup>) (gef. im Nitrat 84.96% PbO) LÖWE (397, 400). Bei weniger NH<sub>3</sub> bleibt die Mischung unter Luftabschluß längere Zeit klar und enthält vorzugsweise a<sup>5</sup>) (gef. aus dem Nitrat 78.00% PbO). LÖWE (399). — 4. Durch Uebersättigen von Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. oder von Bleiessig mit NH<sub>3</sub> und Erhitzen leicht. KUBEL (177). Aus letzterem, d. h. der Lsg. von a<sup>5</sup>), (1 Vol.) und NH<sub>3</sub> (1 Vol., D. 0.96) neben 2PbO, H<sub>2</sub>O. Man läßt im verschlossenen Kolben 24 Stdn. stehen, wäscht auf Leinwand mit wenig W., drückt aus, preßt zwischen Papier und trocknet neben H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Beim Lösen in k. W. [Analyse der Lsg. s. unten] bleibt ein Rückstand von 2PbO, H<sub>2</sub>O oder PbO. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> hindert die Ausscheidung von 2PbO, H<sub>2</sub>O und fördert die Ablagerung von a<sup>4</sup>). LÖWE (408). — 5. Man tropft KOH-Lsg. unter Schütteln in konz. Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Lsg., bis die Fl. erstarrt, filtriert durch Leinwand, wäscht, preßt scharf ab und trennt von 2PbO, H<sub>2</sub>O durch sd. Wasser. LÖWE (406). — 6. Man erhitzt Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, 3H<sub>2</sub>O länger als nach (4) unter a<sup>5</sup>, γ) [s. 468], bis die M. fest und grauweiß geworden ist, verfährt sonst wie dort (a). Ist noch a<sup>5</sup>) beigemischt, so setzt man (b) 90% ig. A. zur wss. Lsg. oder zieht (c) damit aus, wobei a<sup>4</sup>) fällt oder zurück bleibt. LÖWE (410).

Nach (1) weißer undurchsichtiger Nd. aus mkr. durchsichtigen Nadeln. nach (3) größere feine glänzende durchsichtige Nadeln, schöner aus NH<sub>4</sub>C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> enthaltendem W. als aus reinem, PAYEN (I); nach (1) sternförmig angeordnet als gelblichweiße Kruste beim Abdampfen, darunter in Büscheln. WITTSTEIN (206). Nach (3, a) seidglänzende um einen Mittelpunkt angeordnete Nadeln. LÖWE (399). — Verwittert in der Leere bei 15° nicht, verliert darin bei 100° das H<sub>2</sub>O. PAYEN (I). — Schm. unter Zers. L. in 5.56 T. sd. Wasser. PAYEN (II; III). — Wl. in k. W., leichter l. in h. ohne Ausscheidung. LÖWE (396, 398, 401). — Die Lsg. zers. sich beim Abdampfen an der Luft sehr wenig. WITTSTEIN (208). KOH fällt aus ihr 2PbO, H<sub>2</sub>O [s. Nachtrag zu s. 202], LÖWE (405); NH<sub>3</sub> in Mittelwärme bei jedem Verhältnis Bleioxydhydrat, beim Kochen PbO, nicht in Ggw. von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. PAYEN (II; III). NH<sub>3</sub> scheidet aus dem festen Salz nur etwas gelbes kristallinisches PbO ab, bildet aber kein stärker basisches Salz (gef. nach 2 tägiger Behandlung in der Kälte durch Fällung mit KNO<sub>3</sub> in dem basischen Nitrat 84.95% PbO, nach Erhitzen im Wasserbade 84.99, 84.94); gibt in der h. Lsg. nur eine schwache Trübung von PbCO<sub>3</sub>, in sehr konz. k. (bei 8 tägigem Stehen) einen stärkeren Nd. aus PbCO<sub>3</sub> und kristallinischem 2PbO, H<sub>2</sub>O (in der Lsg. gef. wie vor 84.89 und 84.97% PbO). LÖWE (403, 402). KNO<sub>3</sub> fällt aus den Lsgg. 2PbO, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 1/2 H<sub>2</sub>O. [s. bei den Analysen.] LÖWE (397). PbO wird nicht verändert und führt nicht [auch WITTSTEIN] in stärker basisches Salz über (gef. nach 3 tägiger Behandlung auf dem Wasserbade im Nitrat 84.90% PbO); Bleioxydhydrat wird gel., durch NH<sub>3</sub> wieder ausgeschieden. LÖWE (403, 402). 3PbO, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, H<sub>2</sub>O wird gel. LÖWE (388, Fußnote). — L. in wss. Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> zu PbO, Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> [s. dieses]. LÖWE (404). — Etwas l. in wss. Methyl- und Aethylalkohol, auch noch ein wenig in h. 97% ig. Methylalkohol, aber unl. in 96% ig. A. Beide Alkohole

scheiden die Verb. aus der gesättigten wss. Lsg. in Nadeln aus, PAYEN (II; III); 90% ig. A. fast schon bei gleichem Vol. nach kurzer Zeit. LÖWE (396). — Gef. nach (1) 84.45% PbO, 12.92 C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>, 2.25 H<sub>2</sub>O, WITTSTEIN (208); nach (3) 85.00% PbO, 6.40 C, 0.99 H, 7.61 O (ber. 84.85, 6.06, 1.01, 8.08). PAYEN. Gießt man die Lsg. in nicht zu konz. KNO<sub>3</sub>-Lsg., so lange noch ein Nd. entsteht, läßt bedeckt einige Stdn. stehen, gießt die Fl. ab, krist. den Nd. aus k. W. um und trocknet zwischen Fließpapier, darauf bei 100°, so ergibt das basische Nitrat bei schwachem Glühen nach (1) 84.92, 85.02% PbO (ber. für 2PbO, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 1/2 H<sub>2</sub>O 85.11); (2, a) 84.84, 84.72, 84.99, 84.71; (2, b) 84.97; (3, a) 84.90; (3, b) 84.84; (3, c) 84.80, 84.98; (3, d) 85.02; (3, e) 84.23, 84.26, 84.09; (4) 84.91; (5) 84.95; (6, a) 83.47, 83.35, 85.00; (6, b) 84.93; (6, c) 84.32. LÖWE.

$\gamma$  Mit 4 Mol. H<sub>2</sub>O. — Krist. und veranlaßt dadurch ein Erstarren der Fl., wenn man 15% Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> mit 20% in W. aufgeschwemmtem Pb(OH)<sub>2</sub> schüttelt und einige Min. stehen läßt. JACKSON (2349). — Bei langsamem Verdunsten kleine, ziemlich schlecht ausgebildete Nadeln, sonst anscheinend amorph. Beständig gegen seine Lsgg. Grenzen des Sättigungsgebietes bei 7.4% PbO, 4.8 Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und bei 24.74 PbO, 49.21 Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. — Gef. aus dem Gleichgewichts-Diagramm 52.5% PbO, 8.6 H<sub>2</sub>O (ber. 52.9, 8.55). JACKSON (2352, 2357).

d) Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. [?] — S. KOSSMANN unter Darst. 2. von  $\alpha$ ) [S. 465].

a<sup>5</sup>) 2PbO, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>. Halb saures Salz. PbO, Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Einfach basisches Salz. — Krist. aus wss. Lsgg. mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O. — Von PAYEN nicht erwähnt.

$\alpha$ ) Wasserfrei. — Aus  $\gamma$ ) [nach (1)] bei 100°. — Gef. 81.22% PbO, 18.69 C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>, Summe 99.91 (ber. 84.46, 18.54). R. SCHINDLER (*Arch. Pharm.* [2] 41, (1845) 129).

$\beta$ ) Mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O. — Aus  $\gamma$ ) [nach (1)] bei 70°. — Gef. 78.62% PbO, 18.11 C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> (ber. 78.87, 17.96). SCHINDLER.

$\gamma$ ) Mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O. — 1. Kochen der Lsg. von 2 T. Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O mit 3 PbO. THÉNARD (*Gehl.* 1, (1803) 335). So kann die Verb. nicht entstehen. LÖWE (408). Die sd. wss. Lsg. von 1 Mol. Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> löst 1 Mol. PbO. DÖBEREINER (*Schw.* 17, (1816) 257). Beim Digerieren von 190 T. Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O und 95 PbO mit W. hinterbleiben nur 0.62 PbCO<sub>3</sub>, bei Ueberschuß von PbO ein weißer Satz; die Lsg. enthält in beiden Fällen 2 Mol. PbO auf 1 Mol. Essigsäure. KÜHN. [S. dagegen LIEBIG unter Darst. (3) von a<sup>3</sup>), S. 464.] Man schüttelt 190 T. (1/2 Mol.) Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O mit 112 T. (1/2 Mol.) durch gelindes Glühen von CO<sub>2</sub> befreiter und gepulverter Bleiglätte sowie 224 W. anhaltend 3 bis 4 Stdn., bis sich der weiße Bodensatz von a<sup>4</sup>) gel. hat, klärt durch 8 tägiges Stehen, dekantiert und mischt mit dem doppelten oder vierfachen Vol. A. (Kristalle in 1 bis 24 Stdn.) oder dampft unter Luftabschluß ab. Im letztern Falle erhält man bei 50°  $\gamma$ ) mit 6% H<sub>2</sub>O als k. trocken aussehende M., die bei 60° bis 70° weich, dann unter Verlust von 2.9% (1 Mol.) H<sub>2</sub>O trocken und hart [ $\beta$ )], bei 100° wasserfrei [ $\alpha$ ] wird. Der M.  $\gamma$ ) läßt sich etwa beigemisches a<sup>4</sup>) leicht durch A. entziehen. Entwässert man sie vorher und pulvert, so geht die alkoh. Aufschwemmung milchig durchs Lsg.; nach dem Kochen filtriert die Lsg. klar. Beim Kochen der Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. mit PbO tritt zunächst Verdickung durch B. von viel mehr a<sup>4</sup>) als bei gewöhnlicher Temp. ein; es löst sich erst langsam in der Kälte zu a<sup>5</sup>). SCHINDLER. Man läßt 6 T. Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O und 7 T. fein geriebene Bleiglätte (weniger PbO als 1:2 entspricht, da die Glätte nicht rein ist) im verschlossenen Kolben (a) bei mittlerer Temp. stehen oder (b) erhitzt 4 Tage im Wasserbad, bis der Bodensatz vollständig weiß ist, und filtriert schnell. Der unl. Rückstand besteht großenteils aus a<sup>4</sup>) (gef. in dem Auszug durch sd. W. nach Fällen mit KNO<sub>3</sub> 84.91% PbO). LÖWE (391). Die Lsg. enthält noch etwas a<sup>4</sup>), das zurück bleibt (gef. im Nitrat 84.90% PbO), wenn man sie mit dem 8- bis 10fachen Vol. 90% ig. A. in verschlossener Flasche stehen läßt. Aus der filtrierten

Lsg. wird (c) der A. bei möglichstem Luftabschluß im Wasserbade verjagt. [Weitere Behandlung s. unter (3).] LÖWE (396). — 2.  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. wird unvollständig durch  $\text{NH}_3$ ,  $\text{KOH}$  oder  $\text{NaOH}$  zers. [S. a. unter  $\alpha^4$ ] und bei den  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsgg.]. LÖWE (413). (a) Man fügt zu 500 ccm bei mittlerer Temp. gesättigter  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{O}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. weniger als 100 ccm  $\text{NH}_3$ , D. 096. Bleibt bei Luftabschluß lange klar. LÖWE (399). — 3. Reiner und schneller als nach (1) aus  $\alpha^4$ ,  $\beta$ ) (dargestellt nach (3) [S. 465] aus 100 ccm k. gesättigter  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. und 30 bis 36 ccm  $\text{NH}_3$  durch 24 stündiges Stehen, Abspülen mit W., Ausdrücken zwischen Leinwand und Pressen zwischen Papier) durch Lösen im Kolben in 100 ccm bei mittlerer Temp. gesättigter  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. in der Kälte oder im Wasserbade. [S. a. unter Bleiessig und Darst. (3, e) von  $\alpha^4$ ,  $\beta$ ) S. 466.] Man konz. unter möglichstem Luftabschluß in einer Retorte stark und läßt neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  krist. Beim Lösen bleibt nur sehr wenig  $\text{PbCO}_3$  zurück. LÖWE (404, 407). — 4. Man schm. [s. a. unter  $\alpha^7$ ] umkrist. trocknen Bleizucker in einer Porzellanschale bei Luftabschluß bei  $280^\circ$ , bis die fl. M. eben fest wird, trennt nach dem Abkühlen von  $\text{PbO}$  und  $\text{PbCO}_3$  durch k. W. und filtriert. (a). Erhitzt man etwas länger, so mengt sich  $\alpha^4$  bei [vgl. S. 466]. Man mischt (b) die Lsg. mit k. 90 %ig. A. oder zieht die feste M. damit aus (c) und verdampft das Filtrat in einer Retorte auf dem Wasserbad. LÖWE (410).

Nach (1) Kristallblättchen, THÉNARD; weiße glänzende M., SCHINDLER, (3) aus feinen Nadeln. LÖWE (405). — Verliert bei  $70^\circ$  1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , über  $100^\circ$  2 Mol., wird matt und schm. dann. SCHINDLER. — Sll. in k. Wasser. LÖWE (396, 406). Die konz. wss. Lsg. schwelt die Oberhaut und Filtrierpapier stark auf, sodaß sie nicht filtriert (eine Lsg. von 1 T. Salz in  $1\frac{1}{2}$  W. dagegen leicht), SCHINDLER; wird durch einen großen Ueberschuß von 90 %ig. A. nicht gefällt. LÖWE (396, 408). Ueber die verd. Lsg. s. a. unter  $\delta^2$ ).  $\text{NH}_3$  fällt aus der Lsg.  $\alpha^4$ ,  $\beta$ ) [s. dessen Darst. (4) auf S. 466] neben  $2\text{PbO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{PbO}$ , bei Ggw. von  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$  nur  $\alpha^4$ ,  $\beta$ ).  $\text{KNO}_3$  scheidet [s. a. die Analysen]  $\text{Pb}(\text{OH})(\text{NO}_3)$  [S. 272] ab. LÖWE (408).  $\text{PbO}$  erzeugt in der k. oder w. Lsg.  $\alpha^4$ ,  $\beta$ ) [s. dessen Darst. (2), S. 465]. LÖWE (394, 409). — L. in 90 %ig. Alkohol. LÖWE. — Viele flüchtige und fette Oele färben gelb, gelbrot und rot. SCHINDLER.

|                                                                    |     |        | TRENARD. | SCHINDLER. |
|--------------------------------------------------------------------|-----|--------|----------|------------|
|                                                                    |     | nach   | (1)      | (1)        |
| $2\text{PbO}$                                                      | 448 | 76.45  | 78       | 75.88      |
| $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_8$                                   | 102 | 17.41  | 17       | 17.49      |
| $2\text{H}_2\text{O}$                                              | 36  | 6.14   | 5        |            |
| $2\text{PbO}, \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_8, 2\text{H}_2\text{O}$ | 586 | 100.00 | 100      |            |

Die unter  $50^\circ$  erhaltene Masse. SCHINDLER. — Gef. in dem wie S. 467 (oben) dargest.  $\text{Pb}(\text{OH})(\text{NO}_3)$  [Hydroxyl- $\text{H}_2\text{O}$  bei  $150^\circ$  bis  $160^\circ$  bestimmt] aus den Lsgg. von (1, a) 78.05 %  $\text{PbO}$ , 3.00  $\text{H}_2\text{O}$  [ber. 77.95, 3.15]; (1, b) 78.01, 3.03; (1, c) 78.00  $\text{PbO}$ ; (2) 78.00; (3) 78.07, 78.02, 78.02, 77.93; (4, a) 77.92, 77.92, 78.04, 77.94; (4, b) 77.99; (4, c) 77.89. LÖWE.

$\delta$ ) *Lösungen*. — Im wesentlichen von  $\alpha^6$ ). Die von nicht angegebener Zus. werden unter  $\delta^2$ ) gebracht. — Konz. werden als *Bleixtrakt*, *Extractum Saturni*, verdünntere als *Bleiessig*, *Liquor Plumbi subaceticici*, *Acetum Saturni* s. *Lythargyri* bezeichnet.

$\delta^1$ ) *Bleiessig*. — S. a. unter  $\alpha^6$ ,  $\gamma$ ).

1. *Zusammensetzung*. — Der gewöhnliche, arzneilich benutzte ist ein Gemisch von  $\text{PbO}$ ,  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  [ $2\text{H}_2\text{O}$ ?] mit etwas, LÖWE (407), überschüssigem, KUBEL (181),  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ . Die Lsg. des Gemischs ist ionisiert nach:  $2\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \rightleftharpoons [\text{PbAc}]^+ + [\text{PbAc}_3]^-$  und  $\text{Pb}(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 \rightleftharpoons [\text{PbAc}]^+ + [\text{OH}]^-$ . C. BLOMBERG (*Chem. Weekbl.* 11, (1914) 1030). Der aus 6 T. Bleizucker und 7 T. Bleiglätte enthält neben  $\alpha^4$ ) auch etwas  $\alpha^4$ ). LÖWE (396). Bei 19:22 (1:1 Mol.) bleibt ein weißer Satz,  $\alpha^4$ ) [?] zurück und geht  $\alpha^6$ ) in Lsg.; bei 19:9.5 (1:  $\frac{1}{2}$ ) weniger Satz, in Lsg.  $\alpha^6$ ) mit etwas  $\alpha^7$ ); bei 19:6.3 (1: etwas über  $\frac{1}{4}$ ) sehr wenig Satz, in Lsg. größtenteils  $\alpha^4$ ), das aber durch A. nicht fällt [?] und noch mehr  $\text{PbO}$  auf-

nehmen kann. J. A. BUCHNER (*Repert.* 81, (1843) 296). Bleiessig ist eine Lsg. von  $2\text{PbO}$ ,  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ . KOLBE; GERHARDT; LIEBIG. Vorzuziehen ist eine durch w. Digerieren von 1 T.  $\text{PbO}$ , 3  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  und  $5\frac{1}{2}$  W. erhaltene Lsg. von  $\text{PbO}$ ,  $2\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ; D. 1.360. WITTESTEIN (211).

2. *Bereitung.* — Die Glätte muß frei von  $\text{CO}_2$  und Fremdmetallen sein. — Man kocht Essig mit überschüssiger Glätte ein und filtriert. [Alte Darst.] [Näheres: WITTESTEIN (186).] — 1. Aus  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ,  $3\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{PbO}$  (1:1 Mol. oder weniger) durch Digerieren in der Kälte oder Wärme oder durch Kochen oder durch allmähliches Eintragen des  $\text{PbO}$  in die h.  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. Man verreibt 3 T. rohes  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ,  $3\text{H}_2\text{O}$  mit 1 T. Bleiglätte, erhitzt mit 0.5 T. W. im bedeckten Gefäß an dem Wasserbade, bis die gelbliche Mischung weiß oder rötlichweiß geworden ist, fügt allmählich 9.5 T. W. zu, erhitzt, bis höchstens nur noch ein kleiner Rückstand geblieben ist, läßt die trübe Fl. sich absetzen und filtriert. (D. Arzneib. III, 191). Man nimmt am besten 19:11 T. (2:1 Mol.). DÖBEREINER (*Schw.* 17, (1816) 257); BUCHNER; BERZELIUS (*Berz. J.-B.* 24, (1845) 222). Zur Bereitung einer konz. Lsg. verreibt man die Ausgangsstoffe mit so viel W., daß ein weicher Brei entsteht, läßt einige Min. unter gelegentlichen Rühren stehen, schüttelt in einer Flasche von Zeit zu Zeit und filtriert nach 12 Stdn. G. F. MERSON (*Pharm. J.* [4] 20, (1905) 70). Als Reagens ist die Lsg. von 112 g  $\text{PbO}$  und 380 g  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ,  $3\text{H}_2\text{O}$  in 1 l sehr geeignet. SIDERSKY (*Bull. Assoc. Chim. Sucr. Dist.* 3, (1885) 298). Für Fällungszwecke verreibt man lufttrocknes  $\text{PbO}$  und  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ,  $3\text{H}_2\text{O}$  in äq. Mengen, bis die M. fast weiß ist, verrührt mit wenig h. W. zum gleichmäßigen Brei, füllt auf das gewünschte Vol. auf und filtriert. Für wss. Lsgg., deren Konz. nicht geändert werden soll, und für alkoh. wird die feste Verreibung benutzt. H. LANGECKER (*Biochem. Z.* 122, (1921) 34). Das  $\text{PbO}$  löst sich im  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ , besonders schnell beim Digerieren in einer Ag-Schale. Man schm. 3 T. Bleizucker im Wasserbade, fügt 1 T. fein gepulverte, durch mäßiges Erhitzen von  $\text{CO}_2$  befreite Bleiglätte zu, rührt die Mischung (15 Min.) um, bis sie vollständig weiß geworden ist, und löst in 10 T. h. W. Etwa vorhandenes Cu wird in einer verschließbaren Flasche durch blank geschabte Pb-Streifen abgeschieden. ROCHLEDER (*Dingl.* 148, (1858) 467). — 2. Man löst 2 T.  $2\text{PbO}$ ,  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  in der Lsg. von 1 T.  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ,  $3\text{H}_2\text{O}$  in 4 bis 5 T. ausgekochtem W. durch Schütteln oder gelindes Erwärmen. LÖWE (407).

3. *Eigenschaften.* — Farblose klare Fl. Die D. (meist 1.235 bis 1.240) hängt von der Konz. und dem Gehalt an basischem Acetat ab. [Vgl. TRAUTWEIN (*Repert.* 81, (1843) 296); nach stärkerem Eindampfen über 1.28.] Schmeckt süß, zusammenziehend. Bläut rotes Lackmuspapier, rötet Phenolphthalein nicht (auch KUBEL (*Arch. Pharm.* 230, (1892) 179); J. F. SACHER (*Chem. Ztg.* 34, (1910) 1262)]. D. ARZNEIBUCH. Rötet Curcuma bald. GMELIN (645). — Scheidet im Sonnenlicht  $\text{PbCO}_3$  ab. J. DAVY (*Edinb. phil. J.* [2] 6, (1828) 126).  $\text{CO}_2$  (auch das im nicht ausgekochten W.) trübt und gibt einen wachsenden Nd., bis in der Lsg. nur noch sehr saures Salz ist. GMELIN (645). — Mit Bleiessig getränktes und dann getrocknetes Papier verbrennt beim Anzünden an der Luft wie Zunder. DÖBEREINER. — Ueber die Fällung durch  $\text{KNO}_3$ , s. VOGEL auf S. 271. Cl-W. oxydiert nicht so glatt wie  $\text{a}^4$  zu  $\text{PbO}_2$ . KJ-Lsg. fällt gelb. KUBEL (180).  $\text{FeCl}_3$  gibt eine rötliche Mischung, die einen weißen Nd. (l. in 50 T. W.) absetzt, während die Fl. dunkelrot wird.  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  fällt nach Zusatz von Essigsäure weiß. D. ARZNEIBUCH.  $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ -Lsg. (des Arzneibuchs, gleiche Vol.) setzt erst nach 5 bis 10 Min. allmählich  $\text{PbSO}_4$  ab, fremde Sulfate enthaltende sofort einen weißen dicken Nd. F. RABE (*Pharm. Ztg.* 65, (1920) 199).  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  fällt gelb;  $\text{AgNO}_3$  weiß. KUBEL (180). Verd.  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. (1:100 T. W.) gibt einen starken Nd., wohl von Bleioxychlorid. [Unterschied von  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg.] BÜCHNER (*Br. Arch.* 19, (1826) 270). — Viele organische Stoffe liefern Ndd. — Phenol gibt bei gehöriger Verd. eine milchige Fl.; Chrysarobin in alkoh. Lsg. einen schmutzig gelben Nd. [Vgl. die entsprechenden Rkk. bei  $\text{a}^4$ , S. 464.] KUBEL (180). Mit Zuckerarten entstehen Saccharate, wl. in W., ll. in wss.  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ . Das Drehungsvermögen der Zuckerlsgg. wird geändert. H. SVOBODA (*Z. Ver. Zuckerind.* 1896, 107; *C.-B.* 1896, I, 772). S. a. F. J. BATES und J. C. BLAKE (*Bull. Bur. Stand.* 3, (1907) 105; *Z. Ver. Zuckerind.* 1907, 314; *C.-B.* 1907, I, 1288).

*Bleiwasser* (Aqua Plumbi) der Apotheken ist eine Mischung von 1 T. Bleiessig mit 49 T. W.; *Goulards Wasser* eine aus 2 T. Bleiessig, 90 W. und 8 A. (D. 0.895). — Ueber Bleiessigersatz s. S. 164 oben.

δ<sup>2</sup>) *Andere Lösungen und Verbindungen von nicht angegebener Zusammensetzung.* — S. a. bei der Darst. von Bleiweiß [S. 445]. — 1. Aus Pb und Essigsäure bei Luftzutritt. [Vgl. bei Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.] Man oxydiert Bleifäden (Eingießen von geschm. Pb durch Siebe in W.) durch abwechselnde Behandlung mit Essigsäure oder Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. und Luft und bringt in Essigsäure. L. BRUMLEU (*Engl. P.* 731, 21. 3. 1860). Man läßt Pb mit Essigsäure 4 bis 6 Stdn., dann dieselbe Zeit an der Luft stehen, gibt wieder die Essigsäure zu usf., bis die Fl. die D. 1.145 bat. H. B. CONDY (*Engl. P.* 18705, 21. 12. 1888). Man befeuchtet abwechselnd Pb mit Essigsäure und setzt es der Luft aus. A. T. EYTON (*Engl. P.* 107115 (1916); *J. Soc. Chem. Ind.* 36, (1917) 872). Aus Pb, Essigsäure und Luft unter Druck. Gebr. HEYL & Co. u. A. WULTZE (*D. R.-P.* 173105, 3. 11. 1904). [S. a. unter Bleiweiß, β<sup>5</sup>], S. 445.] Unten einströmende Druckluft hebt eine verhältnismäßig niedrige Schicht Essigsäure (oder Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Lsg.) hoch. Sie rieselt dann über Pb hinab. *Westdeutsche Bleifarbenwerke Kalkow* (*D. R.-P.* 292960, 11. 5. 1912). — 2. Aus PbO und Essigsäure oder Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. [S. a. unter δ<sup>1</sup>.] Aus Bleiglätte und Essigsäure. L. BRUMLEU (*Engl. P.* 731, 21. 3. 1860). Aus 63 T. Glätte oder Massicot und der Lsg. von 30 Bleizucker in 400 W. Sehr geeignet zur Darst. von Bleiweiß. J. CHISHOLM u. M. H. BELLEMOIS (*Engl. P.* 7895, 6. 12. 1838). — 3. Aus PbCO<sub>3</sub> und Essigsäure oder wss. Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Erhitzen der Fl. mit Cerussit unter Röhren. E. WALLER u. C. A. GRIFFIN (*Engl. P.* 21545, 9. 12. 1891).

HCl, das gerade bis zur neutralen Rk. zugefügt wird, auch PbCl<sub>2</sub>, setzt zu Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und Bleioxychlorid um. L. BRUMLEU (*Engl. P.* 731, 21. 3. 1860; 2254, 5. 10. 1859). PbSO<sub>4</sub> und PbCl<sub>2</sub> werden in die basischen Salze übergeführt. F. M. LYTE (*Engl. P.* 10298, 11. 8. 1886). Man kann auch, um eine brauchbare Farbe zu erhalten, die Lsg., D. 1.315, mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gerade sauer machen und den Nd. mit einer weitem Menge der Lsg. δ<sup>2</sup>) digerieren. LYTE (*Engl. P.* 11889, 18. 9. 1886). PbCO<sub>3</sub> und basisches Bleicarbonat entzieht beim Schütteln in gewöhnlicher Temp. Pb(OH)<sub>2</sub> [s. bei Bleiweiß, S. 452]. Ähnlich entstehen mit BaSO<sub>4</sub>, BaCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub> und Zn<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bestimmte, teilweise wie Bleiweiß als Farbstoffe verwendbare Verb. [s. diese]. Kaolin nimmt um 10,6%. ZnO um 0,6% an Gew. zu. E. EUSTON (*J. Ind. Eng. Chem.* 6, (1914) 383). — Ueber Einw. von Mg(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> s. unter Pb und Mg.

a<sup>0</sup>) 5PbO, 3C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>. *Bzw.* 2PbO, 3Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> [?]. — Ist in dem beim Polarisieren von Zuckerlsgg. gebrauchten Bleiessig enthalten. BROWN (*Handbook of Sugar Anal.*, 207).

a<sup>1</sup>) 3PbO, 2C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>. *Zweidrittel saures Salz.* PbO, 2Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. *Halb basisches Salz.*

α) *Wasserfrei.* — 1. Erhitzen von γ) über 90°. SCHINDLER. — 2. Erhitzt man Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (wasserfrei) bis zum Schm. und dann fortgesetzt stärker, so verliert es  $\frac{1}{3}$  C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub> und erstarrt plötzlich zu einer grauweißen M. der Verb. [s. 472]. MATTEUCCI (*J. Chim. méd.* 7, (1831) 419). So entsteht bei 270° bis 280°, je nach der Dauer des Erhitzens, überwiegend PbO, Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> oder 2PbO, Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> [s. diese, S. 468 und 466] oder ein wechselndes Gemenge beider. LÖWE (413). — Weiße, SCHINDLER, schmutzig weiße amorphe, MATTEUCCI, poröse Masse. WÖHLER (*Ann.* 29, (1839) 63). Entwickelt bei starkem Erhitzen Aceton mit viel CO<sub>2</sub>. MATTEUCCI. [S. a. unter Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, S. 474.]

β) *Mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O.* — 1. Man löst durch Digerieren 56 T. fein gepulvertes CO<sub>2</sub>-freies PbO in der Lsg. von 190 T. Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, 3H<sub>2</sub>O (1:2 Mol.) und verdunstet das Filtrat in der Leere über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zum Kristallisieren. — 2. Man dampft die Lsg. von 396 T. 2PbO, Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und höchstens 190 T. Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, 3H<sub>2</sub>O (1:1 Mol.) schnell stark ein, läßt im verschlossenen Kolben erkalten, preßt nach 4 Tagen die sirupartige Mutterlauge von den Kristallen ab, trocknet zwischen Papier, pulvert,



trocknet in der Leere bei 100° und reinigt durch Lösen in absol. A., Filtrieren von etwa überschüssigem  $2\text{PbO}, \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  [oder  $\text{PbO}, \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ?] und Abdampfen zur Kristallisation..

Wasserhelle glänzende sechseitige Tafeln und Blätter. Luftbeständiger als  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Verliert in der Leere über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  weder  $\text{H}_2\text{O}$  noch Säure. Schm. in der Hitze erst nach dem Verlust des  $\text{H}_2\text{O}$ . Reagiert alkal. — L. in 0.9 T. W. bei 12.75°, also reichlicher als  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Aus der Lsg. fällt wenig  $\text{NH}_3$  die Verb.  $2\text{PbO}, \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , mehr  $\text{NH}_3$  Bleihydroxyd oder in der Hitze  $\text{PbO}$ .  $\text{CO}_2$  fällt  $\text{PbCO}_3$ . Die k. gesättigte Lsg. liefert mit einigen Tropfen Essigsäure Kristalle von  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Die Lsg. löst  $\text{PbO}$  zu  $2\text{PbO}, \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ , wird durch Aufnahme des letztern und von  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  sirupdick und verliert ihre Kristallisierbarkeit. Beim Digerieren mit  $\text{PbO}$  entsteht  $2\text{PbO}, \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ . — In A. schwerer l. als in W., aber leichter als  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Die k. gesättigte wss. Lsg. wird durch ein gleiches Vol. A. nicht gefällt. Die Verb. krist. [vgl.  $\gamma$ ] schöner aus h. wenig verd. A. als aus W. — Gef. 74.91%  $\text{PbO}$  (ber. 75.17). PAYEN (I; II; III).

$\gamma$ ) Mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — 1. Aus der mit  $\frac{1}{2}$  bis 2 Vol. A. gemischten konz. Lsg. von  $\beta$ ). SCHINDLER. — 2. Die Lsg. von  $\alpha$ ) wird unter Luftabschluß zur Sirupdicke gedampft und bleibt einige Zeit stehen. WÖHLER. [WÖHLER gibt nicht an, ob  $\beta$ ) oder  $\gamma$ ) krist.] — Perlgänzende Blätter. SCHINOLER; WÖHLER. Schm. bei 90° unter Verlust von 2% (1 Mol.)  $\text{H}_2\text{O}$ , erstarrt beim Erkalten zu einem farblosen Gummi und wird bei weiterem Erhitzen wasserfrei. SCHINDLER. — Gef. 73.34%  $\text{PbO}$ , 22.60  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$  (ber. 73.60, 22.44). SCHINDLER.

$\delta$ ) Lösung. — Aus 75 g  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 25 g  $\text{PbO}$  und 150 g W. durch 6stündiges w. Digerieren im verschlossenen Kolben. WITTSTEIN (204).

$a^3$ )  $4\text{PbO}, 3\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O}$ . Dreiviertel saures Salz.  $\text{PbO}, 3\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Drittel basisches Salz. — Praktisch nicht rein zu isolieren. — 1. Man kocht 6 T. verd. Essigsäure (1:5) mit 1 T.  $\text{PbO}$  im offenen Kolben, bis Lackmuspapier nicht mehr gerötet wird, und filtriert. WITTSTEIN (187). — 2. Aus wss.  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  und  $\text{PbO}$  [S. 463]. — Nadeln, gewöhnlich sehr klein, glänzend, seidig. Sll. in W. zu Fll. mit D. 1.93 bis 2.28. Unbeständig gegen seine Lsgg., bei 25° beständig gegen basische Lösungen zwischen 15.89%  $\text{PbO}$ , 48.95  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  und 24.74  $\text{PbO}$ , 49.21  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ . — Gef. aus dem Gleichgewichts-Diagramm [S. 463] 77.9%  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ , 4.2  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 77.9, 4.3). JACKSON (2351, 2357).

$a^9$ )  $\text{PbO}, 4\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2, 19\text{H}_2\text{O}$  [?]. — Gleicht dem Bleizucker. [Analyse s. bei  $\beta$ ), S. 475.] THOMSON.

b) Normales Bleiacetat.  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ . — Das gewöhnliche krist. [ $\beta$ ] kannte schon im 15. Jahrhundert BASILIUS VALENTINUS.

$\alpha$ ) Wasserfrei. — 1. Bildungswärme aus den Elementen 232.6 WE., THOMSEN (Thermochem. Unters. 1, 387); aus  $\text{PbO}$  und Essigsäure 3.15 bis 3.3. BERTHELOT (Compt. rend. 77, (1873) 31; 78, (1874) 1177; Ann. Chim. Phys. [5] 4, (1875) 95). — 2. Aus  $\beta$ ) in der Leere über konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sowie an der Luft über 40°, BERZELIUS (Ann. Chim. 94, (1815) 298), PAYEN; durch gelindes Schmelzen unter fortwährendem Rühren, MITSCHERLICH; durch Erhitzen in der Retorte über 100°, MATTEUCCI (J. Chim. méd. 7, (1831) 419; Schw. 63, (1831) 236); durch abs. Alkohol. PAYEN. [S. a. unter  $\beta^2$ ]. — 3. Reinigung von den letzten Spuren  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  durch Behandeln des geschm. mit Blei. F. HAHN (86. Vers. d. Naturf.; Chem. Ztg. 44, (1920) 757).

Weißer staubiger oder fester M., nach dem Schmelzen durch Abkühlen sechseckige Tafeln. PAYEN. D. des pulverigen 3.251 (Mittel aus 3.264 bis 3.238). H. SCHRÖDER (*Ber.* 14, (1881) 1609). — Schmelze bei 204°, J. PETERSEN (*Z. Elektrochem.* 20, (1914) 328), in der Retorte bei 280° zu einer klaren Fl. MATTEUCCI. Elektrolyse der Schmelze liefert C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> und reichlich CH<sub>4</sub> [Weiteres s. unter Pb und Na sowie Zn]. PETERSEN; mit Hg-Kathode Pb und CO<sub>2</sub>. Durch hauptsächlich pyrochem. Rkk. entstehen phenolartige (anscheinend) Stoffe. E. BERL (*Ber.* 37, (1904) 327). Beim Erhitzen in der Leere tritt bei 200° sehr langsame Gasentw. auf, die bei 240° etwas lebhafter wird und sehr lange bei fortgesetztem Saugen anhält (19 Stdn.). Dabei ändert sich die Farbe kaum und sublimieren lange weiße Nadeln. H. G. DENHAM (*J. Chem. Soc.* 115, (1919) 111). Die Schmelze wird bei 230° lebhaft zers. PETERSEN (329). Bei der trockenen Dest. entwickeln sich unter Sieden Essigsäure und Aceton; nach einiger Zeit entsteht poröses basisches Salz (85.84%), das bei stärkerem Erhitzen in CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, Aceton, wenig Essigsäure und 66.02% lockeren grauen Rückstand zerfällt, der Pb im Gemenge mit etwas (2.24%) C ist. DÖBEREINER (*Schw.* 17, (1816) 256). Die Essigsäure und wenig Aceton [Aceton und CO<sub>2</sub>, WÖHLER] entwickelnde Schmelze färbt sich bräunlich und erstarrt bei stärkerem Erhitzen in der Retorte plötzlich zu PbO, 2Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, das in stärkerer Hitze den Rest der Essigsäure als CO<sub>2</sub> und Aceton abgibt. MATTEUCCI. Der Rückstand enthält etwas PbCO<sub>3</sub>. WÖHLER. Beim Erhitzen an der Luft hinterläßt die Schmelze schließlich ein Gemenge von PbO und Metallkugeln. Mit der Lsg. getränktes und dann getrocknetes Papier verbrennt beim Anzünden wie Zunder. DÖBEREINER. Bei der trocknen Dest. von 2 T. mit 1 T. trockenem Pariserblau entwickeln sich reichlich CO<sub>2</sub> sowie CO und geht eine äth. Fl. über, deren bei 71° sd. Anteil vielleicht ein Gemenge von 2 Mol. Aceton und 1 Mol. Acetonitril ist, während der bei 80° übergehende als eins von 2 Mol. Acetonitril und 1 Mol. Aceton angesehen werden kann. In höherer Temp. folgt ein gelbes Öl, dann viel (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Schließlich bleibt ein pyrophorischer Rückstand. LÖWIG u. SCHWEIZER (*Ann.* 75, (1850) 350). — S (10%) liefert bei 180° unter Luftabschluß Essigsäure als Hauptprod. und wenig (45 ccm aus 150 g) Gasgemisch aus 36.2% H, 0.8 O, 37.0 CO und 11.8 C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub> (n = 1.9). PETERSEN (331). — [Folgende Löslichkeitstbest. in W., Ameisensäure und Alkaliacetat sind großenteils mit β) ausgeführt; die Ergebnisse an α) ber.] L. in W. bei 25° zu 35.9% oder in 1000 Mol. W. 31.03, J. J. FOX (*J. Chem. Soc.* 95, (1909) 880); 50 g in 100 g Wasser. O. ASCHAN (*Chem. Ztg.* 37, (1913) 1117). In 100 T. W. lösen sich 54.38 T. bei 25°, 87.77 bei 35°, 154.25 bei 45°. Y. OSAKA u. R. HARA (*Mem. Coll. Sci. Kyoto* 2, (1917) 147). Lösungswärme bei 16° (440 Mol. W.) + 1.32 WE. (fest). BERTHELOT. [Eigenschaften der Lsgg. unter δ).] — El. Widerstand der gesättigten Lsg. in A. bei 25° 4100 Ohm (A. 90000). H. G. DENHAM (*J. Chem. Soc.* 115, (1919) 110). — L. in Ameisensäure, 0.99 in 100 g 95% ig. bei 21°. 100 ccm Lsg. enthalten 0.1546 g. ASCHAN. — Die Lsgg. in K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> haben bei 25° die Zus. 13.87% KC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, 38.05 Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, 48.06 W. und 15.40, 36.91, 47.69; oder auf 1000 Mol. W. 52.97 (59.25) Mol. KC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, 43.90 (42.88) Mol. Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Aus h. Lsgg. scheidet sich beim Abkühlen kristallinisches Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, 3H<sub>2</sub>O aus. Eine gesättigte Lsg. in NaC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> enthält 12.58% NaC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, 32.40 Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, 55.02 W. oder auf 1000 Mol. W. 50.2 Mol. NaC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> und 32.6 Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. FOX (887, 888). — Die grünliche Phosphoreszenz des CaS wird beeinflusst. Ein Prod. aus 100 T. Kalk von Hypopus, 30 T. Schwefel, 10 Stärke zeigt bei 0.035 T. Bleiacetat sehr schöne gelblichgrüne Phosphoreszenz. Bei 0.400 T. verschwindet die grüne Farbe, die Phosphoreszenz wird gelblichweiß und vermindert sich stark. Bei 1.60 T. tritt das Gelb noch mehr hervor. Bei 3.5 T. wird die Phosphoreszenz (ähnlich wie durch Mn) orange. A. VERNEUIL (*Compt. rend.* 103, (1886) 600; *Bull. soc. chim.* [2] 46, (1886) 302).

|                                                   |     |        | BERZELIUS. | PAYEN. |
|---------------------------------------------------|-----|--------|------------|--------|
| PbO                                               | 224 | 68.71  | 68.52      | 68.87  |
| 4C                                                | 48  | 14.72  | 14.75      | 14.38  |
| 6H                                                | 6   | 1.85   | 1.99       | 1.86   |
| 3O                                                | 48  | 14.72  | 14.74      | 14.89  |
| PbO, C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> | 326 | 100.00 | 100.00     | 100.00 |

β) Mit 3 Mol. H<sub>2</sub>O. — Technisch als *Bleizucker*, *Saccharum Saturni*, pharmazeutisch als *Plumbum aceticum* (rein und crudum). — Im großen nach (1), (2) oder (6) dargestellt. Verf. (2) wird jetzt meist bevorzugt. Nicht gereinigter Holzessig liefert den „brannen“ Bleizucker, während man sonst den „weißen“ erhält.

β<sup>1</sup>) *Darstellung*. — 1. Aus Pb und verd. Essigsäure unter Mitwirkung der Luft. Man läßt das zur Hälfte mit Essig übergossene Pb in flachen Schalen unter häufigerem Umwenden an der Luft stehen. Oder man übergießt gekörntes oder in dünne Blättchen durch Eingießen in W. verwandeltes Pb mit Essig, läßt diesen bald in eineu zweiten, aus diesem in einen dritten usf. Bottich ab und wiederholt dies mit längeren Pausen, wenn das Pb sich mit einem bläulichweißen Häutchen bedeckt bat. BÉRARD (*Pogg.* 14, (1828) 285); HABICH (*Dingl.* 140, (1856) 122). Acetat [welches?] bildete sich auf Pb, das mit Al in Berührung war, im Gärkeller einer Brauerei. C. REICHARD (*Pharm. C.-H.* 52, (1911) 1395). Man arbeitet mit verdichtetem O bei 50° bis 60°, A. SCHMIDT (*D. R.-P.* 94 497, 16. 8. 1896; *Engl. P.* 7192, 19. 3. 1897); preßt Luft in die Essigsäure, die gut verteiltes Pb vollständig bedeckt. Aus 30 000 kg Pb, das sich sofort zu lösen beginnt, und 720 kg 80%ig. auf 8.8 cbm verd. Essigsäure werden in 3 Stdn. gegen 3700 kg Salz erhalten. Gebr. HEYL & Co. u. A. WULTZE (*D. R.-P.* 173 521, 12. 6. 1904). Man fügt ein oxydierendes Mittel (HNO<sub>3</sub>, Nitrate, Nitrite, PbO<sub>2</sub>) zu. J. LÖWE (*Engl. P.* 9358, 6. 7. 1888). — 2. Aus PbO und verd. Essigsäure. Diese wird zweckmäßig in Dampfform unter die Glätte geleitet. Man kann die Lsg. dann ohne Abdampfen krist. lassen. GENTELE bei GMELIN (647 [1848!]). Damit die Dämpfe von Anfang an säurereich sind, sättigt man den Essig mit NaCl. Die Glätte wird mit Quarzkörnern gemengt. Die h. Lsg. wird mit 36° Bé. abgezogen. STEIN (*Dingl.* 124, (1852) 121; 133, (1855) 376). Man stellt durch Einrühren von PbO in 60% ige Essigsäure bei höchstens 65° eine bei dieser Temp. 70° bis 72° Bé. starke Lsg. her. Die 99%ige Bleiglätte (103 kg) soll kein Fe und Al, die 60%ige Essigsäure (100 kg) kein Emphyreuma und keine homologen Säuren enthalten. Der Lösebottich aus pitch pine oder polnischer Kiefer ist mit Rückflußkühler versehen. Die saure Lsg. wird mit Mutterlaugen gemengt, sodaß sie auf 50 bis 52° Bé. kommt, bei etwa 60° geklärt unter gleichzeitigem Fällen von Cu durch Pb, filtriert und langsam krist. gelassen. Die kleinen Kristalle werden von den Resten der 35 bis 37° Bé. starken Mutterlange durch Abschleudern befreit und in Kästen mit Leinwandböden bei höchstens 30° unter Luftverd. getrocknet. Größere Kristalle aus den 60° w. Lsgg. von 70° Bé. durch tägliches Sinken der Temp. nm 3°. Aus 60 kg Bleiglätte und 55 kg Essigsäure 100 kg Bleizucker. C. BAUER (*Chem. Ztg.* 29, (1905) 1). [Polemik mit JUERGENSEN & BAUSCHLICHER (*Chem. Ztg.* 29, (1905) 324, 370).] — 3. Erhitzen von PbO mit Aethylacetat bei Ggw. von Wasser. L. J. SIMON u. G. CHAVANNE (*Norw. P.* 30 362, 19. 7. 1917; *Chem. Ztg.* 44, (1920) II, 97). — 4. Aus PbSO<sub>4</sub> durch Ammonium- oder Alkaliacetatlsg. [Vgl. S. 304, 305.] Es entstehen Ionen [Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>. NH<sub>3</sub> begünstigt die Rk., wahrscheinlich durch B. von Komplexen mit Pb<sup>2+</sup>. C. BLOMBERG (*Chem. Weekbl.* 11, (1914) 1030). Man läßt konz. Alkaliacetatlsg. bei 25° wirken. FOX (878). Aus unreinem PbSO<sub>4</sub> durch Erhitzen mit Kalkmilch im geschlossenen Gefäß unter Druck und Lösen des PbO in Essigsäure. F. BELTZER (*Rev. gén. chim. pure appl.* 6, (1903) 175). — 5. Aus PbCO<sub>3</sub>. Von überschüssigem PbCO<sub>3</sub> lösen 100 T. mäßig starke Essigsäure beim Steben in der Kälte 29.32 T. PbO., nach Verd. mit 800 T. W. 20.02 und mit 1600 T. W. 16.26. G. BISCHOP (*J prakt. Chem.* 7, (1836) 181). Anf Cerussit wirken Essigsäuredämpfe. TH. COBLEY (*Engl. P.* 20, 4. 1. 1861). — 6. Aus basischen Bleiacetaten. Man erwärmt Essig im Kupferkessel mit einigen Pb-Platten, um das Lösen des Cu zu hindern und das sich aus der Glätte lösende Cu zu fällen, trägt Bleiglätte, nureines Bleiweiß nsw. in solchen Mengen ein, daß Bleiessig entsteht, dekantiert, dampft ab, setzt Essig zu, bis Lackmus sich rötet, seibt durch einen Spitzbeutel und läßt krist. Die Mutterlauge kann noch wiederholt abgedampft und mit Essig versetzt werden.

Aus 1 T. Glätte gegen 1½ T. Bleizucker. MITSCHERLICH. — 7. Reinigen von PbCO<sub>3</sub> und braun färbenden Stoffen durch Umkristallisieren aus wenig Essigsäure enthaltendem W. [alte Angabe; auch R. F. JACKSON (*J. Am. Chem. Soc.* 36, (1914) 2347)]; der Lsgg. von teerigen Stoffen durch neutrale Seifen- oder Pflasterlsg. (Kaliumoleat). A. SCHMIDT (*D. R.-P.* 96764, 3. 12. 1896).

β<sup>2</sup>) *Eigenschaften.* — Wasserhelle glänzende monokline Prismen. BROOKE (*Ann. Phil.* 22, (1817) 374); JACKSON (2351); a : b : c = 2.1791 : 1 : 2.4790; β = 70° 12'. RAMMELSBURG (*Pogg.* 90, (1853) 25). Nach zweimaligem Umkrist. des reinen von KARLBAUM, Absaugen und Trocknen auf Fließpapier: rein weiß, perlmutterähnlich schillernde feine Nadelchen. M. PLEISSNER (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 26, (1907) 389). Sehr große Kristalle in beschränkter Zahl entstehen schon unter gewöhnlichen Bedingungen. Sie wachsen in gesättigter Lsgg. noch längere Zeit regelmäßig weiter. C. v. HAUER (*Z. Kryst.* 6, (1882) 527). Aus übersättigter Lsg. (200 g Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O in 75 ccm h. W.) tritt in der einen durch eine Membran von einander geschiedenen Abteilungen Kristallisation ein, wenn man in die andere einen Kristall der Verb. bringt und die Membran durchlässig für W. ist. J. H. WALTON JR. (*J. Phys. Chem.* 13, (1909) 495; 15, (1911) 48). Isomorph mit Strontium- und Baryumacetat. MITSCHERLICH. — D. 2.575, THOMSON (*Ann. Phil.* 14, (1813) 382; 18, (1815) 142); 2.496. BUIGNET (*J. Pharm. Chim.* [3] 40, (1861) 161). D. 2.540 von frischen Kristallen nach dem Pulvern und schnellen Pressen zwischen Fließpapier; 2.560 (2.599) von lufttrocknen mit Spuren beginnender Verwitterung. SCHRÖDER. — Refraktionsäquivalent 23.77. A. HEYDWEILLER (*Ann. Phys.* [4] 41, (1913) 502). — Schmeckt süß, zusammenziehend; färbt Veilchen grün. MORVEAU. So reagiert auch die Lsg., in die CO<sub>2</sub> geleitet ist, bis sie Lackmus rötet. Nur die aus sehr saurer Lsg. erhaltenen Kristalle röten Lackmus. WALCHNER (*Schw.* 48, (1826) 257). — Verwittert etwas in trockner w. Luft durch Verlust von H<sub>2</sub>O und Essigsäure und Anziehung von CO<sub>2</sub>. Ist die Luft nicht völlig mit W.-Dampf gesättigt, so wird kein CO<sub>2</sub> aufgenommen, falls auch Essigsäure verdunstet. HOCHSTEDTER (*J. prakt. Chem.* 26, (1842) 338). Die Dampfspannung bleibt bis zur Entwässerung ungeändert. Relative bei 14.9° 0.34, bei 21° 0.39, W. MÜLLER-ERZBACH (*Ber.* 20, (1887) 2977; *Z. physik. Chem.* 2, (1888) 258); abs. bei 12.5° 2.92 mm Hg, 15.8° 4.29, 20.9° 6.81, 30.1° 24.91. PICK u. AHRENS bei R. ABEGG u. FR. AUERBACH (*Handb. anorg. Chem.*, Leipzig 1909, III, 2, 733). Bei andern Präparaten (Handels- und gereinigtem Salz) fiel von 1 Mol. H<sub>2</sub>O der Dampfdruck sehr schnell und wurde minimal bei ½ Mol. noch zurückgehaltenem H<sub>2</sub>O. Wird dieser Rückstand an feuchte Luft gebracht, so treten in trocken gehaltener Atm. höhere und weniger konstante Spannungswerte auf. Eine abweichende Stellung des letzten H<sub>2</sub>O-Mol. ist daraus nicht zu folgern. MÜLLER-ERZBACH. Verliert das H<sub>2</sub>O in der Leere über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, BERZELIUS, bei 0° in 8, bei 22° in 2 Tagen; in letzterm Falle bei längerer Dauer etwas Säure. Auch an der Luft über 40° wasserfrei. PAYEN. Schm. bei 75.5°, MATTEUCCI, und erstarrt dann beim Erkalten erst nach längerer Zeit zu einer strahligen Masse. MARX (*J. prakt. Chem.* 22, (1841) 143). Verliert bei allmählich über 100° steigender Hitze unter Sieden sein H<sub>2</sub>O (ohne Säure) und erstarrt dann bei dieser Temp. zu α. MATTEUCCI. — L. in 2.3 T. W., D. ARZNEIBUCH (239), in 1 T. von 40°, WENZEL, in etwa ½ T. sd. PAYEN. L. in W. zu 35.5%. JACKSON (2351). [S. a. unter α, S. 472.] 1 Mol. bindet beim Lösen in 240 Mol. W. bei 11° 5.5 WE., BERTHELOT; in 800 Mol. 6.14. J. THOMSEN (*Ber.* 6, (1873) 710). [Eigenschaften der wss. Lsgg. unter δ.] — H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wird nicht nur in wss. Lsg., sondern auch in Lsg. in Amylalkohol, Amylacetat, Isobutylalkohol und Chinolin katalytisch zers. J. H. WALTON u. DE WITT O. JONES (*J. Am. Chem. Soc.* 38, (1916) 1956). — N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (wasserfrei) gibt beim Stehen mit dem festen Salz einen schwarzen Nd. T. W. B. WELSH u. H. J. BRODERSON (*J. Am. Chem. Soc.* 37, (1915) 819). — KSH-Lsg. reduziert unter geeigneten Bedingungen zu einem Metallskelett. KJ-Lsg.



Nach A. C. OUDEMANS JR. (*Z. anal. Chem.* 7, (1868) 421) (Luftleere):

| %Pb(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O | 0      | 1      | 2      | 3      | 4      | 5      | 6      | 7      | 8      |
|------------------------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| D. <sup>14</sup>                                                                   | 0.9993 | 1.0057 | 1.0121 | 1.0186 | 1.0251 | 1.0317 | 1.0384 | 1.0452 | 1.0520 |
| $\frac{1}{100}\beta$                                                               | 9      | 10     | 11     | 12     | 13     | 14     | 15     | 16     | 17     |
| D. <sup>14</sup>                                                                   | 1.0589 | 1.0659 | 1.0729 | 1.0800 | 1.0872 | 1.0945 | 1.1018 | 1.1092 | 1.1167 |
| $\frac{1}{100}\beta$                                                               | 19     | 20     | 21     | 22     | 23     | 24     | 25     | 26     | 27     |
| D. <sup>14</sup>                                                                   | 1.1321 | 1.1399 | 1.1478 | 1.1559 | 1.1641 | 1.1724 | 1.1808 | 1.1894 | 1.1981 |
| $\frac{1}{100}\beta$                                                               | 29     | 30     | 31     | 32     | 33     |        |        |        |        |
| D. <sup>14</sup>                                                                   | 1.2151 | 1.2248 | 1.2339 | 1.2432 | 1.2525 |        |        |        |        |

Nach SALOMON (*Dingl.* 234, (1879) 225):

|                      |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $\frac{1}{100}\beta$ | 1      | 2      | 3      | 4      | 5      | 6      | 7      | 8      | 9      | 10     |
| D.                   | 1.0062 | 1.0124 | 1.0186 | 1.0248 | 1.0311 | 1.0373 | 1.0435 | 1.0497 | 1.0559 | 1.0622 |
| $\frac{1}{100}\beta$ | 11     | 12     | 13     | 14     | 15     | 16     | 17     | 18     | 19     | 20     |
| D.                   | 1.0684 | 1.0746 | 1.0808 | 1.0870 | 1.0932 | 1.0994 | 1.1056 | 1.1118 | 1.1180 | 1.1242 |
| $\frac{1}{100}\beta$ | 21     | 22     | 23     | 24     | 25     | 26     | 27     | 28     | 29     | 30     |
| D.                   | 1.1302 | 1.1362 | 1.1422 | 1.1482 | 1.1543 | 1.1603 | 1.1663 | 1.1723 | 1.1783 | 1.1844 |
| $\frac{1}{100}\beta$ | 31     | 32     | 33     | 34     | 35     | 36     | 37     | 38     | 39     | 40     |
| D.                   | 1.1903 | 1.1963 | 1.2022 | 1.2082 | 1.2142 | 1.2201 | 1.2261 | 1.2320 | 1.2380 | 1.2440 |
| $\frac{1}{100}\beta$ | 41     | 42     | 43     | 44     | 45     | 46     | 47     | 48     | 49     | 50     |
| D.                   | 1.2499 | 1.2558 | 1.2617 | 1.2677 | 1.2735 | 1.2794 | 1.2853 | 1.2912 | 1.2971 | 1.3030 |

[S. a. unter Leitfähigkeit.] — *Brechung*: Exponenten n der Lsgg. mit m g-Aeq. Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> in 1 l bei 18° für die D-Linie (Na-Licht) (für W. n = 1.33327) und Dispersion  $\mathcal{A}_n$  für H<sub>v</sub> und H<sub>r</sub> nach A. HEYDWEILLER (*Ann. Phys.* [4] 41, (1913) 502):

|                                   |         |         |         |         |         |
|-----------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| m                                 | 0.1     | 0.2     | 0.5     | 1.0     | 2.0     |
| n                                 | 1.33511 | 1.33691 | 1.34213 | 1.35075 | 1.36770 |
| 10 <sup>3</sup> × $\mathcal{A}_n$ | 1380    | 1365    | 1329    | 1311    | 1291    |

Ionenmoduln der Lichtbrechung für Pb: HEYDWEILLER (517). Refraktionsäquivalent für das gel.  $\frac{1}{2}$ -Mol. 24.73, für das gel. Ion 24.50. HEYDWEILLER (519). Refraktions-Aeq. 24% ig. Lsg. (A-Linie) 64.87. GLADSTONE (*J. Chem. Soc.* 59, (1891) 189). Atomistische Brechung des Pb 23.04 (n), 12.89 (n<sup>2</sup>). A. GIIRA (*Atti dei Linc.* [5] 3, (1894) I, 328; *Gazz. chim. ital.* 34, (1904) I, 320). Die Birotation von Glukoselsg. wird, außer im Grenzfall, herabgesetzt, bzw. ihr Rückgang beschleunigt. H. TREY (*Z. physik. Chem.* 72, (1897) 427, 433). — *Lackmuspapier* wird gerötet, Curcumapapier gebräunt. G. C. WITTSTEIN (*Repert.* 84, (1844) 186). Amphoter. Die saure Rk. auf Lackmus ist etwas stärker als die alkal. Letztere tritt deutlich auch dann auf, wenn der Bleizucker frisch bereitet ist und stark nach Essigsäure riecht. ALTMANN (224). Taucht man Lackmuspapier in die Lsg., so treten übereinander eine „basische“, „saure“ und „feuchte“ Zone auf. Die erstere zeigt sich in gleicher Weise durch Bläuung von Lackmus wie durch Bräunung beim Einbringen in H<sub>2</sub>S. Die „saure“ enthält kein Blei. ZD. H. SKRAUP (*Monatsh.* 30, (1909) 675).

*Hydrolysen*-Grad etwa 1.2, fast unabhängig von der Verd. Gef. ( $\frac{1}{2}$  Pb<sup>2+</sup>) nach dem Ausschüttlungsverf. für  $\frac{1}{2}$  n. 1.23,  $\frac{1}{4}$  n. 1.19,  $\frac{1}{8}$  n. 1.16,  $\frac{1}{10}$  n. 1.48,  $\frac{1}{20}$  n. 1.20, die beiden letzten Werte kolorimetrisch. N. LÖFMANN (*Z. anorg. Chem.* 107, (1919) 241). — Die *Dissoziation* beträgt bei 100° 5%, H. C. DEBBITS (*Ber.* 5, (1872) 820); ist bei 25° gering, in 0.1 n. Lsg. 37.6%, wenn man annimmt, daß 1 Mol. in 3 Ionen gespalten ist. A. A. NOYES u. W. H. WITCOMB (*J. Am. Chem. Soc.* 27, (1905) 756). [S. die Leitfähigkeit.] Wie bei PbCl<sub>2</sub> [S. 332] ist zweistufige Dissoziation: Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> = [PbC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>] + [C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>]' und [PbC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>] = Pb<sup>2+</sup> + [C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>]' anzunehmen. [PbC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>] vereinigt sich mit [PbJ], J. WHITE (*Am. Chem. J.* 31, (1904) 4), und mit [PbCl].

J. WHITE (*Am. Chem. J.* 35, (1906) 218). [Näheres unter Pb, C und Halogene.] In Lsg. ist anzunehmen  $2\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \rightleftharpoons [\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)] + [\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3]$ .  $\text{PbAc} \rightleftharpoons \text{Pb}'' + \text{Ac}'$ ;  $\text{PbAc}_3' \rightleftharpoons \text{PbAc} + 2\text{Ac}'$ . Dies erklärt die Pb''-Ionenkonz. 0.01 bis 0.001, den isotonischen Koeffizienten  $i = 1.05$  (statt bis 3), die äq. Leitfähigkeit 9.4 der n. Lsg. und die Löslichkeit von PbSO<sub>4</sub> in (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. C. BLOMBERG (*Chem. Weekbl.* 11, (1914) 1030; *Z. Elektrochem.* 21, (1915) 438). Konz. Lsgg. enthalten komplexe Ionen PbAc<sub>3</sub>', weil die EMK. in äq.-n.-Lsg. 0.48 Volt gegen die n.-HgCl-Elektrode in n. KCl ist (gegen 0.15 für normale Ionenkonz.), und weil die Leitfähigkeit niedrig ist [äq. 7.0 nach CHROUSTSHOFF (*Compt. rend.* 108, (1889) 1003)]. Die komplexen Ionen nehmen bei Ueberschuß an freier Säure zn. Ihre Ausscheidung veranlaßt vielleicht irreversible B. von PbO<sub>2</sub>. W. CONRAD (*Beiträge zum elektrochem. Verhalten des Bleis, Dissert., Göttingen* 1903, 21, 58). Aus dem Potential  $\epsilon_c$  (gegen die n.-Elektrode) von Pb gegen verschieden konz. Lsgg.: 0.473, 0.478, 0.489 Volt ergibt sich die Konz. an Pb''-Ionen zu 7 in äq.-n.-Lsg., 3 in 0.1 n., 1 in 0.01 n. Diese ist kleiner als bei PbCl<sub>2</sub> und noch kleiner als bei Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Die Zahl der komplexen Ionen nimmt bei Zusatz von NaC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> [s. a. unter Pb und Na] zu. ST. LABENDZINSKI (*Zur Kenntnis der Konstit. von Salzlsgg., Dissert., Breslau* 1904); R. ABEGG (*Z. Elektrochem.* 10, (1904) 78).

Gefrierpunkterniedrigung bei 1 g Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> in 100 g W. (0.038 Mol./l) 0.068, mol. 22.2, F. M. RAOULT (*Compt. rend.* 98, (1884) 1047; *Ann. Chim. Phys.* [6] 4, (1885) 407); nach L. KAHLBERG (*Z. physik. Chem.* 17, (1895) 583):

|                      |       |        |        |        |
|----------------------|-------|--------|--------|--------|
| g-Salz in 100 cem W. | 7.818 | 3.909  | 1.9545 | 0.9772 |
| Mol. in 1 l          | 0.241 | 0.1203 | 0.0601 | 0.0301 |
| ∟                    | 0.54  | 0.34   | 0.20   | 0.13;  |

nach P. CALAME (*Z. physik. Chem.* 27, (1898) 407):

|                      |            |       |       |       |       |
|----------------------|------------|-------|-------|-------|-------|
| g-Mol. in<br>1 kg W. | ∟          | 0.54  | 0.34  | 0.20  | 0.13  |
|                      | gef.       | 0.290 | 0.183 | 0.108 | 0.070 |
|                      | ber.       | 0.206 | 1.103 | 0.052 | 0.026 |
|                      | Verhältnis | 1.41  | 1.78  | 2.08  | 2.69  |

Das bei -1.4° erstarrende Kryohydrat hat 82.3 Mol. H<sub>2</sub>O. FR. GUTHRIE (*Phil. Mag.* [5] 6, (1878) 35). — Dampfdruckerniedrigung bei 100° nach G. TAMMANN (*Z. physik. Chem.* 2, (1888) 42):

|                     |     |      |      |      |      |      |      |
|---------------------|-----|------|------|------|------|------|------|
| g-Mol. in 1000 g W. | 0.5 | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    |
| mm Hg               | 8.0 | 14.1 | 23.3 | 33.0 | 41.8 | 50.2 | 59.3 |

Leitfähigkeit [s. a. S. 116] bei 23° nach G. JÄGER (*Ber. Wien. Akad.* [II] 96, 317; *Monatsh.* 8, (1887) 721):

|         |        |        |        |        |        |
|---------|--------|--------|--------|--------|--------|
| g-Val.  | 1/80   | 1/180  | 1/320  | 1/640  | 1/1280 |
| absolut | 608    | 370    | 222    | 128    | 72     |
| relativ | 48 640 | 59 200 | 71 040 | 81 920 | 92 160 |

Molarleitfähigkeit (μ) bei 25° (die Eigenleitfähigkeit des W., 1.3 × 10<sup>-10</sup>, nicht abgezogen) nach H. LEY (*Z. physik. Chem.* 30, (1899) 246):

|   |      |      |      |      |      |      |
|---|------|------|------|------|------|------|
| v | 32   | 64   | 128  | 256  | 512  | 1024 |
| μ | 35.4 | 44.2 | 54.0 | 64.2 | 74.4 | 84.0 |

Molarleitfähigkeit (μ) und proz. Dissoziation (α) nach H. H. HOSFORD u. H. C. JONES (*Am. Chem. J.* 46, (1911) 255):

|      |      |        |       |        |       |        |       |         |
|------|------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|---------|
|      | 0°   |        | 12.5° |        | 25°   |        | 35°   |         |
| v    | μ    | α      | μ     | α      | μ     | α      | μ     | α       |
| 4    | 11.2 | 12.76  | 16.4  | 13.16  | 22.1  | 13.35  | 27.0  | 13.59   |
| 8    | 16.0 | 18.22  | 23.3  | 18.70  | 31.2  | 18.85  | 37.8  | 19.02   |
| 32   | 28.8 | 32.80  | 41.4  | 33.23  | 54.9  | 33.17  | 66.2  | 33.32   |
| 128  | 46.4 | 52.85  | 66.3  | 53.21  | 87.1  | 52.63  | 104.2 | 52.44   |
| 512  | 65.3 | 74.38  | 92.7  | 74.40  | 123.1 | 72.90  | 146.2 | 73.58   |
| 1024 | 74.5 | 84.86  | 108.2 | 86.84  | 139.1 | 84.05  | 167.2 | 84.15   |
| 2048 | 84.3 | 96.02  | 119.4 | 95.83  | 156.8 | 94.74  | 189.1 | 95.17   |
| 4096 | 87.8 | 100.00 | 124.6 | 100.00 | 165.5 | 100.00 | 198.7 | 100.00; |

nach S. F. HOWARD u. H. C. JONES (*Am. Chem. J.* 48, (1912) 522):

| v    | 35°    |        |        | 50°    |        |        | 65° |  |
|------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-----|--|
|      | μ      | α      | μ      | α      | μ      | α      |     |  |
| 4    | 27.00  | 13.18  | 34.57  | 13.25  | 41.42  | 13.13  |     |  |
| 8    | 37.98  | 18.54  | 48.18  | 18.46  | 58.12  | 18.42  |     |  |
| 32   | 66.83  | 32.62  | 84.36  | 32.33  | 102.61 | 32.52  |     |  |
| 128  | 105.95 | 51.72  | 132.56 | 50.80  | 158.54 | 50.25  |     |  |
| 512  | 152.89 | 74.63  | 191.61 | 73.42  | 228.18 | 72.32  |     |  |
| 1024 | 170.98 | 83.46  | 214.38 | 82.15  | 255.53 | 80.99  |     |  |
| 2048 | 191.50 | 93.47  | 242.06 | 92.75  | 289.42 | 91.73  |     |  |
| 4096 | 204.87 | 100.00 | 260.97 | 100.00 | 315.50 | 100.00 |     |  |

Temp.-Koeffizienten der Leitfähigkeit in Hundertteilen nach HOSFORD u. JONES SOWIE HOWARD u. JONES:

| v             | 4    | 8    | 32   | 128  | 512  | 1024 | 2048 | 4096 |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 0° bis 12.5°  | 3.66 | 3.63 | 3.50 | 3.42 | 3.35 | 3.62 | 3.34 | 3.35 |
| 12.5° bis 25° | 2.81 | 2.70 | 2.61 | 2.50 | 2.62 | 2.28 | 2.50 | 2.62 |
| 25° bis 35°   | 2.22 | 2.12 | 2.06 | 1.96 | 1.88 | 2.02 | 2.06 | 2.15 |
| 35° bis 50°   | 1.89 | 1.79 | 1.75 | 1.67 | 1.69 | 1.69 | 1.76 | 1.66 |
| 50° bis 65°   | 1.33 | 1.37 | 1.45 | 1.31 | 1.27 | 1.28 | 1.36 | 1.39 |

Aequivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verd.  $\Lambda_0 = 96$ . HEYDWEILLER.D., ihr prozentischer äq. Unterschied gegen W. ( $\Delta$ ), el. Leitfähigkeit ( $\kappa$ ) in Ohm<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>, Aequivalentleitfähigkeit ( $\Lambda$ ) und elektrol. Dissoziationsgrad ( $i = \Lambda : \Lambda_0$ ), sämtlich bei 18°, von Lsgg. der Konz. m (g-Aeq./l) nach A. HEYDWEILLER (*Ann. Phys.* [4] 37, (1912) 749):

| m      | D. <sub>18</sub> <sup>18</sup> | $\Delta$ | $\kappa \times 10^3$ | $\Lambda$ | i       |
|--------|--------------------------------|----------|----------------------|-----------|---------|
| 0.0811 | 1.00978                        | 12.07    | 1.876                | 23.13     | 0.241   |
| 0.1615 | 1.01939                        | 12.00    | 2.835                | 17.55     | 0.183   |
| 0.4024 | 1.04776                        | 11.87    | 4.598                | 11.43     | 0.119   |
| 0.8030 | 1.09463                        | 11.79    | 6.144                | 7.65      | 0.080   |
| 1.598  | 1.18686                        | 11.69    | 7.51                 | 4.700     | 0.049   |
| 2.292  | 1.26684                        | 11.64    | 7.76                 | 3.386     | 0.0352  |
| 3.425  | 1.39906                        | 11.65    | 7.35                 | 2.156     | 0.0222; |

nach NOYES u. WHITCOMB bei 25° (T nach den Angaben von TREY, L nach denen von LEY):

| v            | 2      | 3      | 4      | 8      | 12     | 20 (T) | 32 (L) | 48     | 64 (L) |
|--------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 100 $\kappa$ | 10.4   | 12.4   | 14.6   | 19.9   | 23.1   | 28.4   | 33.4   | 39.8   | 41.7   |
| $\Delta$     | 11.73  | 13.99  | 16.47  | 22.45  | 26.05  | 32.00  | 37.63  | 44.89  | 46.98  |
| i            | 0.6019 | 0.5808 | 0.6256 | 0.6148 | 0.5800 | 0.5635 | 0.5234 | 0.5461 | 0.4662 |

| v            | 128 (L) | 192    | 256 (L) | 512 (L) | 1024 (L) |
|--------------|---------|--------|---------|---------|----------|
| 100 $\kappa$ | 50.9    | 62.0   | 60.5    | 70.1    | 79.2     |
| $\Delta$     | 57.40   | 69.94  | 68.23   | 79.09   | 89.29    |
| i            | 0.4121  | 0.5264 | 0.3623  | 0.3209  | 0.2947   |

Die Leitfähigkeit der 0.81% ig. Lsg. sinkt durch 2.25% Glukoseanhydrid von 1.5058 auf 1.4275. TREY (433). — *Elektromotorische Kraft* an der Grenzfläche einer 4.5- und 37.8% ig. Lsg. — 0.0782 Volt. F. PASCHEN (*Wied. Ann.* 41, (1890) 337). [Im übrigen s. S. 477 bei Dissoziation.]

δ<sup>1</sup>) *Chemisches Verhalten.* — *Luft* [s. a. bei der Einw. von CO<sub>2</sub>] *und Wärme.* — Zers. sich an der Luft in Essigsäure, die verdunstet, und niederfallendes PbCO<sub>3</sub>. HOCHSTEDTER. Vgl. DENOIT (*J. Pharm.* 20, (1834) 81). — Beim Kochen entweicht mit dem W. etwas Essigsäure. VÖLCKEL (*Pogg.* 58, (1843) 141). Erhitzen im geschlossenen luftleeren Rohr auf 175° zers. die 5% ige Lsg. wenig. J. RIBAN (*Compt. rend.* 93, (1881) 1142; *Bull. soc. chim.* [2] 38, (1882) 158). — *Hydroxyde.* — KOH fällt beim Zutropfen zunächst 2PbO, Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, das sich beim Umschütteln wieder löst, aus der Lsg. von PbO, Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> bei weiterm Zusatz von KOH von neuem fällt und durch überschüssiges KOH leicht in 2PbO, H<sub>2</sub>O übergeht. Wird das Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>



zu KOH gesetzt, so kann PbO, Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> erhalten werden. J. LÖWE (*J. prakt. Chem.* 98, (1866) 406). Kalk- und Barytwasser fällen die Lsg. von 1 T. Bleizucker in 8 bis 16 W. bei völligem Ausschluß von CO<sub>2</sub> nicht. BUCHOLZ (*Gehl.* 5, (1805) 254). — *Stickstoffverbindungen.* — NH<sub>3</sub> verhält sich wie Kalkwasser, BUCHOLZ; wie KOH; doch besteht der endgültige Nd. nicht aus 2PbO, H<sub>2</sub>O, sondern aus seinem Gemenge mit 2PbO, Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. LÖWE (400). Beim Eintröpfeln der Lsg. in sehr überschüssiges NH<sub>3</sub> fällt in der Kälte weißes Hydroxyd, in der Hitze teils dieses, teils kristallinisches PbO. Tröpfelt man NH<sub>3</sub> zu der mit der doppelten Menge W. gemischten bei 22° gesättigten Lsg. so lange, bis das Gemisch schwach nach NH<sub>3</sub> riecht, so bleibt es klar, setzt aber nach einigen Stunden 2PbO, Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O ab. PAYEN. — *Schwefel und Verbindungen.* — [S. a. S. 144.] — S zers. beim Kochen. J. B. SENDERFENS (*Bull. soc. chim.* [2] 6, (1891) 804). H<sub>2</sub>S schwärzt Bleipapier erst beim Befeuchten. R. E. HUGHES (*Phil. Mag.* [5] 33, (1892) 491). K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fällt eine lose Verb. von PbSO<sub>4</sub> und K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. TROMMSDORFF. Ggw. von Gummi erschwert die Fällung durch Sulfate. Die Lsg. von 1 T. Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, 3H<sub>2</sub>O in 3000 W. wird durch Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gefällt. Enthält aber das W. 2% seines Gew. an Gummi gel., so zeigt sich der Nd. erst bei 1:1000 T. In Ggw. von 3% Gummi tritt er auch bei diesem Verhältnis nicht auf, wohl aber bei Zugabe von wenigen Tropfen HNO<sub>3</sub>, HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. WALCKER (*N. Quart. J. Sc.* 3, (1828) 376). Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fällt aus verd. Lsgg. PbS<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, KESSLER [Weiteres S. 310], das sich in wss. NaC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> bei Zugabe von Essigsäure löst. P. LEMOULT (*Compt. rend.* 139, (1904) 422). Die dabei entstehende Verb. 2PbS<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> [s. unter Pb, C, S] fällt aus konz. Lsgg. äq. Mengen unmittelbar. W. H. PERKINS u. A. TH. KING (*J. Chem. Soc.* 103, (1913) 300). — *Halogene und Verbindungen.* — [S. a. S. 146.] Verd. HgCl<sub>2</sub>-Lsg. (1:100 T. W.) wird durch wenig Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> nicht getrübt. Da Bleiessig einen starken Nd. gibt [S. 469], läßt sich eine Beimischung von basischem zum normalen Acetat so leicht feststellen. BÜCHNER. J (in wss., stärker in alkoh. Lsg.) fällt PbJ<sub>2</sub> unter Entw. von CO<sub>2</sub> und B. von CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>. Daneben können Pb(JO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Essigsäure und Methylalkohol entstehen. A. CHWALA u. H. COLLE (*Z. anal. Chem.* 50, (1911) 232). Jodhaltige KJ-Lsg. fällt, PIFFARD, DOSSIER u. WEITH, ein ziemlich kompliziert zusammengesetztes K-Pb-Jodidcarbonat [s. unter Pb und K]. J. J. JOHNSON (*J. Chem. Soc.* [2] 33, (1878) 236). HClO<sub>4</sub> und Perchlorate liefern Verb. mit komplexen Kationen und mit komplexen Anionen. Zu erstern gehören wahrscheinlich [Pb<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>5</sub>]ClO<sub>4</sub>, [Pb<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>4</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und [Pb<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]Cl<sub>4</sub>. Das komplexe Anion kann ein reines Perchloratanion sein, oder ein Hydroxoanion, wie in Na [Pb<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>], oder ein Acetatoanion, wie in Na [Pb<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] und Na [Pb(ClO<sub>4</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]. Auch 1. basische Bleiperchlorate, wie Pb<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und 3Pb(OH)(ClO<sub>4</sub>), 2H<sub>2</sub>O, entstehen. Beide Arten von Komplexen enthält vermutlich [Pb(ClO<sub>4</sub>)]<sub>4</sub>[Pb<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>6</sub>], 3H<sub>2</sub>O. Die Verb. [s. unter Pb, C und N sowie Cl] schwärzen sich über dem Schmp. und explodieren heftig. R. WEINLAND mit R. STROH (*Z. angew. Chem.* 34, (1921) 354). — *Phosphor und Verbindungen.* — [S. a. S. 144, 147 und 410.] Beim Erhitzen mit amorphem P, dessen Zers. des W. befördert wird, entsteht ein dichter Nd. von Pb, Bleiphosphat und einem unbeständigen Phosphid. C. F. CROSS u. L. HIGGIN (*J. Chem. Soc.* 35, (1879) 249). Unterphosphorsäure wird weiß gefällt. TH. SALZER (*Ann.* 187, (1877) 322).

*Kohlenstoffverbindungen.* — [S. a. S. 144, 147, bei 3PbO, 2CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, S. 434, 435, und PbCO<sub>3</sub>, S. 455.] — CO<sub>2</sub> fällt basisches und normales Bleicarbonat, letzteres umso vollständiger, je verd. die Lsgg. sind. [Alte Angabe.] An Hundertteilen Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, 3H<sub>2</sub>O werden gefällt nach A. ALTMANN (*Z. anorg. Chem.* 52, (1907) 223):

aus Lsgg., die sind:

| bei t° | 2 n.  | n.    | 0.5 n. | 0.25 n. | 0.2 n. | 0.02 n. |
|--------|-------|-------|--------|---------|--------|---------|
| 20     | 32.80 | 49.63 | 67.11  | 73.12   | 77.02  | 80.21   |
| 30     | 27.24 | 41.48 | 61.96  | 69.30   | 70.25  | 77.24   |
| 40     | 26.47 | 46.47 | 57.52  | 66.65   | 69.04  | 71.92   |
| 50     | 24.36 | 40.37 | 49.36  | 61.09   | 64.42  | 69.52   |
| 100    | 6.32  | 12.27 | 23.25  | 32.25   | 34.80  | 48.25   |

CO<sub>2</sub> scheidet aus Lsgg. [von welcher Konz.?] vom PbO des Acetats 45.65% als essigsäurefreies PbCO<sub>3</sub> (54.68%) ab. Die noch 13.3% PbO enthaltende Fl. löst, so lange sie mit CO<sub>2</sub> beladen ist, kein PbCO<sub>3</sub> auf, wobl aber nach Anstreihung des CO<sub>2</sub>. Bei ihrer Dest. geht Essigsäure über. Die rückständige, nur noch schwach Lackmus rötende Fl. wird durch CO<sub>2</sub> aufs neue gefällt. WALCHNER (*Schw.* 48, (1826) 257). Aus 100 T. Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O in 500 T. W. fällt CO<sub>2</sub> 15.98 T. PbO als PbCO<sub>3</sub>, aus solchen in 1300 T. W. 39.64, in 2100 T. 38.87 und in 3000 T. 40.54 T. PbO. Beträgt also das W. mehr als das 13fache vom Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, so scheint die Fällbarkeit nicht mehr merklich zuzunehmen. G. BISCHOF (*J. prakt. Chem.* 7, (1836) 181). Methyl-, auch Aethyljodid führt in essigsaurer Lsg. in Jodidacetate [s. diese] über. L. CARIUS (*Ann.* 125, (1863) 87); J. WHITE (*Am. Chem. J.* 31, (1904) 18); J. WHITE u. J. M. NELSON (*Am. Chem. J.* 35, (1906) 229). — 95% ig. A. fällt die gesättigte Lsg. PAYEN. — [Ueber die Einw. anderer organischer Verbh. s. S. 149.] — Erythrosin wird echter. Die Bleichung von Aethylgrün im Lichte wird befördert. R. ED. LIESEGANG (*Phot. Arch.* 34, (1893) 321). — Grenze der adstringierenden Wrkg. 0.008 (nach andern Verf. gef. 0.0066 und 0.013). J. GRÖNBERG (*Skand. Arch. Physiol.* 38, (1919) 256; *C.-B.* 1920, II, 632). Mit Globulin, in dem allein sich Pb nach Einführung der Acetatslg. in die Leber findet, scheint es fest verbunden zu sein. A. RIVA (*Arch. Pharmacol.* 14, (1912) 406; *C.-B.* 1913, I, 1047).

**Metalle.** — [s. a. S. 143.] — Al wirkt bei 10° bis 16° unter Luftabschluß sehr langsam. Aus der Lsg. mit  $\frac{1}{50}$  Mol. Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> in 1 l scheidet sich in 5 Monaten sehr wenig Pb ab, aus der mit  $\frac{1}{10}$  Mol. das gesamte unter Entw. einiger H-Blasen, während die Lsgg. mit  $\frac{1}{10}$  und  $\frac{1}{2}$  Mol. nach einem Monat nur teilweise red. sind. Sehr wenig Alkalichlorid beschleunigt die Rk. sehr. J. B. SENDERENS (*Bull. soc. chim.* [3] 17, (1897) 278 [III]). — Sb reagiert anscheinend nicht, Bi nicht. SENDERENS (III, 279, 278). — Zn wirkt auf Lsgg. mit  $\frac{1}{2}$  Mol./l, bis das sich fest auf ihm abscheidende Pb weitem Angriff verhindert; fällt aus Lsgg. mit  $\frac{1}{10}$  Mol. und darunter in etwa 8 Tagen das gleiche Mol.-Gew. Pb aus. Danach geht noch wenig Zn unter Zers. des W. in Lsg. SENDERENS (III, 276). — Cd fällt aus verd. Lsgg. das Pb vollständig, wobei etwas mehr als die ber. Menge sich löst. SENDERENS (*Bull. soc. chim.* [3] 15, (1896) 1247). — Sn ändert die Lsgg. nicht. SENDERENS (III, 274). — Pb, auch verunreinigtes, wirkt nicht ein (Gegensatz zu Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Seine Oberfläche bleibt vielmehr monatelang in der Fl. blank. J. B. SENDERENS (*Bull. soc. chim.* [3] 11, (1894) 425). — Fe greift in Form von (angelassenem oder nicht angelassenem) Klavierdraht bei keiner Konz. der Lsgg. an. Gewöhnliches Handels-Fe wirkt auf konz. Lsgg. anscheinend nicht; scheidet aus sehr verd. ( $\frac{1}{50}$  Mol./l) sehr langsam das Pb vollständig in nadelförmigen Blättchen ab, die um den Eisenstab ineinander wachsen, während Fe(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> in Lsg. geht. Bei Lsgg. mittlerer Konz. ( $\frac{1}{10}$  Mol./l) wird die Rk. durch die allmählich sich abscheidende Hülle von kristallinischem Pb beschränkt. SENDERENS (III, 281). — Ni reduziert nicht, Co unbedeutend, sodaß trotz der Rosafärbung der Fl. nach 3 Monaten noch keine Abscheidung wahrzunehmen ist. SENDERENS (III, 274, 275). — **Metallverbindungen.** — [s. a. S. 147 und 148 sowie unter Pb mit den andern Metallen und diesen mit ihm.] K<sub>3</sub>V(SCN)<sub>6</sub> wird nach einiger Zeit weiß gefällt. A. CROCI (*Z. anorg. Chem.* 19, (1900) 308). PbO (reines) wird bei Abwesenheit von CO<sub>2</sub> ohne Rückstand gel.; 2PbO, Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> in PbO, Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> übergeführt. LÖWEN (407). [s. a. bei den basischen Acetaten, S. 463 ff.]

c) *Saure Bleiacetate* [?]. — [Entstehen wohl beim Lösen von b) in Essigsäure und von a) in überschüssiger. Bestimmte Verb. sind nicht dargestellt worden.]

B<sup>3</sup>. Pb<sup>IV</sup>-Verbindung. Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>4</sub>. *Blei(4)acetat, Bleitetracetat, Plumbi-acetat*. — Von JACQUELAIN PbO<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>4</sub> geschrieben. Die richtige Zus. erkannte J. HUSNIK [nicht veröffentlicht] mit HUTCHINSON u. POLLARD zu gleicher Zeit. B. BRAUNER (*Z. anorg. Chem.* 7, (1894) 2). — 1. Aus der farblosen Lsg. von Mennige in überschüssigem Eisessig von 40° beim Erkalten. A. JACQUELAIN (*Compt. chim.* 1851, 1; *J. prakt. Chem.* 53, (1851) 151). [Vgl. S. 210.] Schon BALARD und DUMAS bekannt. Mennige [PbO<sub>2</sub> nicht, GMELIN] löst sich reichlich (als solche) in konz. Essig [Eisessig, GMELIN (650)] zu einer farblosen Fl., die sich im verschlossenen Gefäß hält, aber an der Luft, beim Verdunsten oder Verd. mit W. braunes PbO<sub>2</sub> abscheidet. N. FISCHER (*Schw.* 53 (1828) 124). Man trägt künstliche Mennige allmählich so lange in h. Eisessig ein, bis sie nicht mehr gel. wird und PbO<sub>2</sub> sich auszuscheiden beginnt, filtriert entweder heiß oder läßt zunächst erkalten und wäscht von den Kristallen auf der Filterscheibe das fein verteilte PbO<sub>2</sub> durch k. Essigsäure fort, krist. aus h. Eisessig um und trocknet über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in der Leere. Wahrscheinlich verbindet sich das PbO<sub>2</sub> im Augenblick seines Freiwerdens aus der Mennige mit der Essigsäure, in der es sonst unl. ist. A. HUTCHINSON u. W. POLLARD (*J. Chem. Soc.* 63, (1893) 1136 [I]; 69, (1896) 213 [II]). Das Verf. ist zu empfehlen. O. RUFF (*Z. anorg. Chem.* 98, (1916) 30). Man löst Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in überschüssigem Eisessig unter gelindem Erwärmen, kühlt mit fließendem W., schleimt die Nadeln durch k. Eisessig von PbO<sub>2</sub> ab, saugt ab, preßt zwischen Fließpapier und trocknet im Exsikkator. A. SKRABAL u. J. GRUBER (*Monatsh.* 38, (1917) 21). Man trägt fein gepulverte Mennige in die 10- bis 12fache Menge k. Eisessig ein, läßt 18 Stdn. unter häufigem Schütteln bei gewöhnlicher Temp. stehen, erwärmt einige Stunden unter Schütteln auf 35°, filtriert, läßt bei 12° krist., saugt schnell über Glaswolle ab, wäscht mit Essigsäure, preßt zwischen Fließpapier und trocknet in der Leere. Das Filtrieren kann unterbleiben. Kühlt man in Eis ab, so erhält man Eisessigkristalle, die die Verb. einschließen und beim Schm. bei 15° einen kristallinen Rückstand hinterlassen, der die Verb. mit Kristallessigsäure zu sein scheint. Die überschüssige Essigsäure wird in der Leere abgegeben. Nur 1/3 des Pb wird in die Verb. verwandelt. A. COLSON (*Compt. rend.* 136, (1903) 676, 892 [I]). — 2. Man leitet Cl in abgekühlte saure Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. oder die Mutterlauge von (1), saugt auf Porzellan ab und krist. zweimal aus sd. Eisessig um, in der das gleichzeitig entstandene PbCl<sub>2</sub> wl. ist. Die Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. wird erhalten durch Schütteln von Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> mit k. Essigsäure oder durch Lösen von PbO in Essigsäure und Zufügen von so viel Eisessig, daß er das bei der Rk. entstandene W. aufnimmt. Bei starkem Ueberschuß an Eisessig beeinträchtigt das W. die Darst. nicht merklich, besonders nicht zwischen 0° und 12°. COLSON (I, 892; *Bull. soc. chim.* [3] 31, (1904) 423 [II]). — 3. Man trägt Pb(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> in kleinen Anteilen in Eisessig von 40° bis 50° ein und läßt erkalten. Reichliche Ansbeute. K. ELBS u. F. FISCHER (*Z. Elektrochem.* 7, (1900.01) 345). — 4. Elektrolyse von Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. Das Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>4</sub> entsteht wohl als Zwischenkörper vor PbO<sub>2</sub>. K. ELBS (*Z. Elektrochem.* 3, (1896/97) 71; 6, (1899/1900) 45). S. a. M. LE BLANC (*Z. Elektrochem.* 6, (1899/1900) 49); E. BAUER (*Dissert.*, Gießen 1897); K. ELBS u. F. W. RIXON (*Z. Elektrochem.* 9, (1903) 267). Eine dauernd reichliche B. erfordert in der Lsg. des von basischem Salz freien Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> in Essigsäure die Ggw. von etwas W. und von NaC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Letzteres erhöht die Stromstärke und die Löslichkeit des Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, wohl auch des Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, und ändert die Beschaffenheit des kathodisch abgeschiedenen Pb günstig. Man elektrolysiert im geschlossenen App. mit Pt-Drahtanode (9.4 qcm einseitig), die nm ein kühlendes Reagensrohr gewickelt ist, Rührer im Anodenraum und Schaber für die außen um die Thonzelle gelegte Bleikathode die Lsg. von 85 g wasserfreiem Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> in 230 ccm 99.4% ig. Essigsäure mit 37.5 g trockenem NaC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> in 120 ccm W. 4 Stdn. Fest an der Anode abgeschieden 3.5 g reine Verb., gel. 2.67 g, gesamte Stromausbeute 80%. Sehr kleine Mengen lassen sich auch ohne NaC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> im geschlossenen eisgekühlten U-Rohr darstellen. C. SCHALL u. W. MELZER (*Privatmitt.; Verh. Ges. Naturf.* 1922; *Z. Elektrochem.*).

Farblose [weiße, ELBS u. FISCHER, und flache, COLSON] durchsichtige (10 bis 25 mm lange bei 1 bis 2 × 1 bis 2 mm Querschnitt) monokline, nach der c-Achse stark verlängerte Prismen; a : b : c = 0.5874 : 1 : 0.48485; β = 74° 24'; b {010}, m {110}, n {210}, q {011}; b und m oft gleich entwickelt, sodaß ihre Kombination ein fast hexagonales Prisma gibt; n selten, dann klein und untergeordnet; spaltbar nach b vollkommen. [Winkelmessungen im Original.] D.<sub>4</sub><sup>16.0</sup> 2.228 (wahrscheinlich genauer als D.<sub>4</sub><sup>18.2</sup> 2.218). Die Auslöschung in b bildet mit der c-Achse den Winkel -16.5°. HUTCHINSON u. POLLARD (II, 215). The krist. mit der Verb. in erheblicher Menge. W. METZNER (*Ber.* 46, (1913) 983). — Schm. bei 160°, JACQUELAIN; 175°, etwas darüber zers., HUTCHINSON u. POLLARD (I; II, 214); bei 180° unter gleichzeitiger Zers. BUFF. — Verhält sich im allgemeinen wie Tl(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub> und Mn(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O. HUTCHINSON u. POLLARD (II, 226). — W. zers. augenblicklich in PbO<sub>2</sub> und Essigsäure, JACQUELAIN; unter Wärmebindung (-2.75 Cal. [auch COLSON (1665)] bei 11 g in 400 ccm W., -4.9 Cal. bei 5 g), HUTCHINSON u. POLLARD (I); so leicht, daß die Verb. in einigen Augenblicken an der Luft braun wird, weshalb sie zum Nachweis von Feuchtigkeit in Gasen brauchbar ist. Die Zers. erfolgt quantitativ (4 Mol. C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> auf 1 Mol. PbO<sub>2</sub>). HUTCHINSON u. POLLARD (II, 218). Die Verb. scheint sich in W. znnächst unter starker Temp.-Erniedrigung zu lösen und sich dann unter Wärmeentw. zu zers. COLSON (1666). — H<sub>2</sub>S bildet (aus dem festen Salz und in der Lsg. in Eisessig und Chloroform) wahrscheinlich PbS im Gemenge mit S, nicht PbS<sub>2</sub> (II, 220). — Konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> färbt bei gewöhnlicher Temp. nach einiger Zeit gelb, gelatiniert und zers. endlich zu PbSO<sub>4</sub> (sofort bei Wasserbadwärme), wobei sich etwas Gas, hauptsächlich CO<sub>2</sub>, entwickelt. Pb(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> konnte mit befriedigender Sicherheit nicht festgestellt werden. Unl. in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, die schnell in PbO<sub>2</sub> überführt (II, 221). — Ll. in 37% ig. HFl farblos. [Ueber die Lsg. s. unter Pb u. Fl, S. 321.] HUTCHINSON u. POLLARD (II, 220). — HCl (trocken) wirkt kräftig unter B. von PbCl<sub>4</sub> neben C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Letztere kann durch CCl<sub>4</sub> oder andere Fl. nicht vom PbCl<sub>4</sub> getrennt werden, wohl aber durch konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. [Weiteres unter H<sub>2</sub>PbCl<sub>6</sub>, S. 344.] HUTCHINSON u. POLLARD (II, 219). L. in HCl, JACQUELAIN; ll. in konz. HCl zu einer tief gelben Fl., die PbCl<sub>4</sub> enthält, wie sich durch den gelben Nd. von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PbCl<sub>6</sub> nachweisen läßt, der beim Eingießen der Fl. in verd., mit (NH<sub>4</sub>)Cl gesättigte HCl sofort entsteht. Die Fl. zers. sich beim Stehen, schneller beim Erwärmen, zu PbCl<sub>2</sub> unter Entw. von Cl, das sehr wahrscheinlich teilweise die Essigsäure chloriert. HUTCHINSON u. POLLARD (I; II, 218). — L. in konz. HBr und HJ. Die Lsgg. zers. sich fast sofort zu Br(J) und PbBr<sub>2</sub>(PbJ<sub>2</sub>) (II, 220). — H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> führt unvollkommen in Pb(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> über (II, 221). [Die bei Einw. der HFl-Lsg. von Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>4</sub> auf H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> entstehenden Prodd. sollten (II, 224, Fußnote) noch untersucht werden.] — A. zers. COLSON (676). — Unverändert l. nur in Eisessig, 2.77 g in 100 g bei 17°, ll. in h.; krist. beim Erkalten. D.<sub>4</sub><sup>16.4</sup> der gesättigten Lsg. 1.0692, D.<sub>4</sub><sup>17.2</sup> 1.0678. Die Lsg. enthält im wesentlichen Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-Mol., denn aus der Erhöhung des Gefrierpunkts (0.049 bis 0.243 für 0.50 bis 2.55 g in 100 g Eisessig) bzw. des Sdp. (0.075 bis 0.609 für 1.11 bis 8.72 g in 100 g) folgt das Mol.-Gew. 394.5 bis 412.0 bzw. 355 bis 376 (ber. 443). Mol.-Vol. 199, also, entsprechend dem empirischen Gesetz von SCHRODER (*Ber.* 14, (1881) 1607), dasselbe wie das von 4C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (II, 195). HUTCHINSON u. POLLARD (II, 214, 216). Ll. in Essigsäure bei 21° unter Bindung von 3.85 Cal. COLSON (II, 427). Die Lsg. in verd. Essigsäure (1:1 Vol.) enthält die unzers. Verb., die beim Kochen oder durch eine große Menge W. zerfällt. Letzteres erfolgt langsam, wohl weil sich Hydrate des PbO<sub>2</sub> (mit ¼ oder ⅓ Mol. H<sub>2</sub>O) bilden. COLSON (1666). Die Lsg. [s. a. S. 210] trübt sich beim Verd. [in Zimmertemp. nach einiger Zeit, beim Erhitzen sofort] durch Abscheidung von PbO<sub>2</sub>. ELBS u. FISCHER. Durch Doppelzers. entstehen sehr unbeständiges Sulfat, Phosphat und Arsenat. HUSKIN. — Ll. in k. Chloroform unter teilweiser Zers.

schmutzig-braun, klar nach vorherigem Anfeuchten mit etwas Essigsäure; ähnlich wl. in sd. trockenem  $\text{CCl}_4$  (aus der Lsg. krist. der größere Teil beim Erkalten); etwas mehr in h. wasserfreiem Benzol. Swl. unter langsamem Angriff in vollkommen wasserfreiem A. und Petroläther. HUTCHINSON u. POLLARD (II, 215).

HUTCHINSON u. POLLARD.

|                                                  | (I)    | (II, 214) |       |        |       |
|--------------------------------------------------|--------|-----------|-------|--------|-------|
| $\text{PbO}_2$                                   | 53.93  | 54.22     | 54.07 | 54.22  | 54.16 |
| $(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CO})_2\text{O}$ | 46.07  | 45.88     | 45.85 | 45.88  |       |
| $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4$    | 100.00 | 100.00    | 99.92 | 100.00 |       |

Gef. 46.45% Pb, 21.30 C, 2.45 H (ber. 46.72, 21.67, 2.70). COLSON (II, 424). — Drei Proben gaben beim Zers. mit W. gleiche Geww.  $\text{PbO}_2$  und  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , wie die Gleichung (1:4 Mol.) verlangt. COLSON (676). — Ähnlich läßt sich nach (1) das *Propionat* erhalten, HUTCHINSON u. POLLARD (I, 1137); auch die *Butyrate*; nach (2) das *Propionat* und *Isobutytrat*; durch Umsetzen von  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4$  mit den Säuren das normale *Butytrat*, das *Stearat* und *Palmitat*. COLSON (677, 1664; II, 424).

C. *Bleioxalate*. C.<sup>1</sup> *Basisch*. a) *Von nicht angegebener Zusammensetzung*. —

1. Aus  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  und  $\text{NaOH}$ . G. LUNGE u. C. H. MAXWELL-LYTE (*Engl. P.* 13156, 13. 7. 1893). — 2. Aus basischem Bleisulfat [„sublimiertem Bleiweiß“, S. 291] oder Bleioxychlorid und einem l. Oxalat. W. E. B. BLENKINSOP u. F. M. LYTE (*Engl. P.* 11926, 17. 8. 1888).

b)  $10\text{PbO}\cdot 3\text{C}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  (?). Oder  $7\text{PbO}\cdot 3\text{PbC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  (?) — Der  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt schwankt. — 1. Man setzt zu Bleihydroxydschlamm [vgl.  $6\text{PbO}\cdot\text{N}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ , S. 269] 0.05 n.  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  so lange unter Schütteln, bis die Rk. (sehr schnell) vollendet ist und die Lsg. viel Oxalsäure enthält, und läßt lange stehen. — 2. Versetzen von  $\text{PbC}_2\text{O}_4$  mit [0.05 n.?]  $\text{NaOH}$ , bis die Fl. nicht mehr alkal. ist. — 3. Versetzen von  $\text{PbC}_2\text{O}_4$  mit 0.16 n.  $\text{NH}_3$ . Die Fl. behält die halbe Alkalität. — Nach (1) weiße etwas voluminöse M. aus kleinen Nadeln. D. STRÖMHOLM (*Z. anorg. Chem.* 38, (1904) 447).

|     | Berechnet für     |                                 |       | STRÖMHOLM. |       |       |
|-----|-------------------|---------------------------------|-------|------------|-------|-------|
|     | wasserfreies Salz | mit 1 Mol. $\text{H}_2\text{O}$ | nach  | (1)        | (2)   | (3)   |
| PbO | 91.17             | 90.28                           | 91.24 | 91.00      | 90.87 | 90.55 |
| C   | 2.94              | 3.24                            | 3.02  | 3.02       | 3.25  | 3.47  |

Die gef. Zahlen sind auf wasserfreies Salz ber. Nach (2) und (3) vielleicht mit etwas  $\text{PbC}_2\text{O}_4$  gemengt. Nach (1) gef. 0.73 und 0.61%  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. für 1 Mol. 0.73), nach (2) und (3) über 1%. STRÖMHOLM.

c)  $3\text{PbO}\cdot\text{C}_2\text{O}_3$ . Oder  $2\text{PbO}\cdot\text{PbC}_2\text{O}_4$ . — 1. Fälln von wss.  $2\text{PbO}\cdot\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  mit  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . — 2. Erhitzen von  $\text{PbC}_2\text{O}_4$  mit wss.  $2\text{PbO}\cdot\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ , das hierbei in  $\text{PbC}_2\text{O}_4$  übergeht. — 3. Mischen einer sd. Lsg. von  $\text{C}_2\text{O}_2(\text{NH}_2)_2$  (Oxamid) mit  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  oder  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ , dann mit etwas  $\text{NH}_3$ . — Nach (1) und (2) weißes Pulver; (3) weiße, glänzende, zart anzufühlende Blättchen. Zerfällt an der Luft durch Aufnahme von  $\text{CO}_2$  in ein Gemenge von  $\text{PbCO}_3$  und  $\text{PbC}_2\text{O}_4$ . Essigsäure entzieht das überschüssige  $\text{PbO}$ , ebenso sd. wss.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , das dadurch basisch wird. J. PELOUZE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 4, (1842) 104; *Ann.* 42, (1842) 206; *J. prakt. Chem.* 25, (1842) 487).

PELOUZE.

|                                        |     |        |       |
|----------------------------------------|-----|--------|-------|
| $3\text{PbO}$                          | 672 | 90.32  | 90.5  |
| $\text{C}_2\text{O}_3$                 | 72  | 9.68   | 9.5   |
| $3\text{PbO}\cdot\text{C}_2\text{O}_3$ | 744 | 100.00 | 100.0 |

Es ist nicht zu ersehen, ob die Zahlen der letzten senkrechten Reihe beide gef. sind. STRÖMHOLM (448).

C<sup>2</sup>. *Normal*. PbC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. — 1. Irgend eine Bleilsg. wird mit Oxalsäure gefällt. BERGMAN (*Opusc.* 1, 251; 3, 364, 370); C. LUCKOW (*Z. anal. Chem.* 26, (1887) 10). Man trocknet bei 140°. BERZELIUS (*Ann. Chim.* 94, (1815) 180 [I]; *Pogg.* 47, (1839) 199 [II]). [S. a. S. 168 unter 10., S. 169 unter 3.] Man versetzt saure Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. mit Oxalsäure. H. G. DENHAM (*J. Chem. Soc.* 111, (1917) 36). Aus salpetersaurer Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. fallen je nach den Vers.-Bedingungen PbC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Bleinitratoxalat, Gemenge oder basische Abkömmlinge. A. PARTHEIL (*Arch. Pharm.* 245, (1907) 519). Feste Oxalsäure fällt sd. Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. nicht ganz vollständig, festes (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> noch weniger, beide vollständig, wenn zur Fl. dasselbe Vol. Eisessig gesetzt wird. H. L. WARD (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 33, (1912) 334; *Z. anorg. Chem.* 77, (1912) 269). — 2. Aus Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. und (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. E. FLEGRIVE (*Z. anal. Chem.* 53, (1914) 422). [S. a. S. 164 unter c.] Durch überschüssiges K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> entsteht K<sub>2</sub>Pb(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, das sich beim Kochen mit Essigsäure zers. Man gibt zu neutraler Pb-Lsg. die dreifache Menge K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> oder (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, kocht mit dem doppelten Vol. konz. Essigsäure und wäscht mit einer Mischung gleicher Teile A., Essigsäure und Wasser. M. A. VON REIS (*Ber.* 14, (1881) 1174). Auch aus Bleisaccharat-Lsgg. (Bleiessig mit Zucker) durch (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZAMARON (*Bull. Assoc. Chim. Sucr. Dist.* 13, (1895/96) 346; 14, (1896/97) 181), besser durch K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, WENDELER (*Z. Ver. Zuckcrind.* 1901, 1542), das selbst im Ueberschuß nicht wieder löst. H. E. SAWYER (*J. Am. Chem. Soc.* 26, (1904) 1634). — 3. Aus PbO<sub>2</sub> und Oxalsäurelsg. [vgl. S. 223], CHWALA u. COLLE; durch Kochen mit Harnsäure (ans Guano). W. G. TURNER (*Engl. P.* 11 019, 24. 12. 1845).

Weißes Pulver, BERGMAN; kristallinischer Nd., VON REIS; auch in Nadeln zu erhalten. BERZELIUS (*Lehrbuch*, 3. Aufl.). Das Kristallisationsvermögen scheint sehr unvollkommen zu sein. C. v. HAUER (*Z. Kryst.* 6, (1882) 524). — D. 5.28. R. F. JACKSON (*J. Am. Chem. Soc.* 36, (1914) 2349). — Erhitzen unter Luftabschluß liefert Pb<sub>2</sub>O [Weiteres s. S. 181 und Nachträge], Glühen im geschlossenen Tiegel C-freies Blei. WINKELBLECH (*Ann.* 21, (1837) 21). Behutsames Erhitzen in einer Retorte hinterläßt Pb<sub>2</sub>O und entwickelt CO<sub>2</sub> mit weniger CO, DULONG, BOUSSINGAULT, bei 300° 3 T. CO<sub>2</sub> auf 1 CO, bei etwas über 300° (zur vollständigen Zers. gegen Ende nötig) etwas mehr CO<sub>2</sub>. PELOUZE. Zunächst findet die Zers. nach: 3PbC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> = 2PbO + Pb + 4CO<sub>2</sub> + 2CO statt. Bei fortgesetztem Erhitzen wirkt PbO auf CO, sodaß fast völlig reines CO<sub>2</sub> entweicht. MAUMENÉ (*Bull. soc. chim.* [2] 13, (1870) 194). Bei vorsichtigem Erhitzen im Tiegel und Glühen des zers. mit geschm. (NH<sub>4</sub>)NO<sub>3</sub> entsteht quantitativ PbO. VON REIS. — K bringt das damit gemengte trockne Salz weit unterhalb der Temp., bei der es für sich zers. wird, zur heftigen Verpuffung, bei der sich Pb und K<sub>2</sub>O, nicht C bildet. SERULLAS (*J. Pharm.* 12, (1826) 575).

*Löslichkeit*. — Unl. in W., BERGMAN, F. MOHR (*Z. anal. Chem.* 12, (1873) 146); fast unl. LUCKOW. Aus der el. Leitfähigkeit [vgl. a. S. 116]  $1.3 \times 10^{-6}$  der bei 18° gesättigten Lsg., F. KOHLRAUSCH (*Z. physik. Chem.* 44, (1903) 197), folgt die Löslichkeit 1.5 mg/l. F. KOHLRAUSCH (*Z. physik. Chem.* 50, (1904) 355). Sie beträgt nach F. KOHLRAUSCH (*Z. physik. Chem.* 64, (1908) 168, 166 [III]):

|                             |        |        |                 |
|-----------------------------|--------|--------|-----------------|
| bei t°                      | 15.77  | 18     | 22              |
| mg/l                        | 1.6    |        | 17 <sub>2</sub> |
| 10 <sup>6</sup> g.-Äeq./ccm | 0.0103 | 0.0108 | 0.0117          |

Die el. Leitfähigkeit der gesättigten Lsg. ergibt als Löslichkeit bei 18° 1.55 mg/l, M. PRUDHOMME (*J. Chim. Phys.* 9, (1911) 519); bei 19.96° (Leitfähigkeit  $1.52 \times 10^{-6}$ )  $1.22 \times 10^{-5}$  Aeq. oder  $1.80 \times 10^{-3}$  g/l oder 1 g in 556 l Lsg. W. BÖTTGER (*Z. physik. Chem.* 46, (1903) 604). Die Löslichkeit bei 25° ist nach der Leitfähigkeit  $1.8 \times 10^{-8}$  g/l, nach der gewichtsanalytischen Best.  $2.5 \times 10^{-3}$ . POLLATZ (*Dissert., Leipzig* 1907, 20); BÖTTGER u. POLLATZ (*Pharm. Post* 40, (1907) 679). Der Dissoziationsgrad beträgt

95%. BÖTTGER. Das Löslichkeitsprod.  $[Pb] \times [C_2O_4] \times 10^{-11}$  ist bei 18° 2.7<sub>4</sub>, KOHLRAUSCH (III), bei 19.96° 3.38, BÖTTGER, bei 22° 3.2<sub>8</sub>, KOHLRAUSCH (III), bei 25° 3.50. POLLATZ.

NaOH und NH<sub>3</sub> führen in 7PbO, 3PbC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [s. 483] über. STRÖMHOLM (447). NH<sub>3</sub> wirkt nicht. WITTSTEIN (*Repert.* 63, (1838) 330). HNO<sub>3</sub> löst. Die Verb. wird aber leicht von andern Oxalaten, die aus saurer Lsg. fallen, mit eingeschlossen. H. L. WARD (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 33, (1912) 432; *Z. anorg. Chem.* 77, (1912) 266). Sd. wss. (NH<sub>4</sub>)NO<sub>3</sub> löst. WITTSTEIN. — Alkalisulfate zers. in der Kälte fast nicht, mehr mit steigender Temp., Dauer und Konz. Der Wirksamkeit nach folgen K, Na, NH<sub>4</sub>. H. CANTONI u. L. MAURI (*Bull. soc. chim.* [4] 3, (1908) 929). — HCl-Gas wird beim Stehen schnell aufgenommen. J. V. THOMAS (*J. Chem. Soc.* 33, (1878) 368). NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. löst in der Wärme. BRETT. Ihre Wrkg., der die des KCl und NaCl etwa gleich ist, ist sehr klein, in der Kälte fast Null. CANTONI u. MAURI. — Wss. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wirkt nicht. Sd. wss. Ammoniumsuccinat löst. WITTSTEIN. Unl. in Essigsäure, VAUQUELIN, und in Oxalsäure, MOHR, nicht völlig. BERGMAN. L. in Alkali-oxalat; aus der Lsg. durch sd. Essigsäure abgeschieden. VON REIS. — Gef. 75.46% PbO, BERZELIUS (I); 75.48 (ber. 75.68), BERZELIUS (II); in 4 Proben 70.11 u. 70.13; 70.11 u. 70.04, 70.14, 70.17 Pb (ber. 70.18). DENHAM.

D. *Bleitartrate*. — Pb findet sich in den reinsten Proben von Weinsäure und Weinstein. R. R. TATLOCK u. R. T. THOMSON (*Analyst* 33, (1908) 173). S. a. A. W. J. MACFADDEN (*Analyst* 32, (1907) 189). — Weinsäure hindert nicht die Fällung des Pb durch Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und Arsenat. GROTHE (*J. prakt. Chem.* 92, (1864) 175). Bleisgg. mit so viel HNO<sub>3</sub>, daß Weinsäure kein PbH<sub>4</sub>C<sub>4</sub>O<sub>6</sub> fällt, werden durch Alkalien nicht niedergeschlagen. H. ROSE (*Pogg.* 33, (1834) 48).

D<sup>1</sup>. *Basisch*. — Ueber die wahrscheinliche B. basischer Tartrate aus PbSO<sub>4</sub> s. REICHARD auf S. 305.

D<sup>1.a</sup>. *Gewöhnliche Tartrate*. a) 2PbO, PbH<sub>4</sub>C<sub>4</sub>O<sub>6</sub>. — Man läßt die h. konz. Lsg. von PbO [vgl. s. 194] in K<sub>2</sub>H<sub>4</sub>C<sub>4</sub>O<sub>6</sub>-Lsg. abkühlen, wäscht mit W., bis nahezu die Hälfte des schleimigen Nd. durch das Filter gegangen ist, und trocknet bei Abwesenheit von CO<sub>2</sub> bei 120°. Kristalle lassen sich aus der klaren Lsg. auf keine Weise erhalten. Fälen der Lsg. mit A. liefert ein Gemenge eines basischen Bleisalzes mit K<sub>2</sub>H<sub>4</sub>C<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, aus dem letzteres durch W. nicht fortzuwaschen ist. — Gef. 77.52% Pb, 5.97 C, 0.65 H (ber. 77.15, 5.99, 0.50). L. KAHLENBERG u. H. W. HILLYER (*Am. Chem. J.* 16, (1894) 97).

b) Pb<sub>2</sub>H<sub>2</sub>C<sub>4</sub>O<sub>6</sub>. — *Viertel saures Salz*. — [Könnte PbO, PbH<sub>4</sub>C<sub>4</sub>O<sub>6</sub> sein, aus dem intramolekular H<sub>2</sub>O ausgetreten ist; vgl. Darst. (3). P.] — 1. Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> wird 8 bis 12 Stdn. mit KH<sub>3</sub>C<sub>4</sub>O<sub>6</sub>-Lsg. gekocht. Zunächst entsteht Pb<sub>3</sub>(H<sub>3</sub>C<sub>4</sub>O<sub>6</sub>)<sub>2</sub>. K. FRISCH (*Arch. Pharm.* 181, (1867) 190). — 2. Eintropfen der Lsg. von 2 g Weinsäure oder (NH<sub>4</sub>)H<sub>5</sub>C<sub>4</sub>O<sub>6</sub> in 300 g sd. Bleiessig und 1 $\frac{1}{2}$ -ständiges Kochen. Auch mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>H<sub>4</sub>C<sub>4</sub>O<sub>6</sub> bei längerem Kochen aus dem anfangs bleireichen Nd. Trocknen bei 110°. KRUG (*Z. ges. Naturw.* 18, (1864) 213). — 3. Aus PbO, PbH<sub>4</sub>C<sub>4</sub>O<sub>6</sub> bei 130° (Gew.-Verlust 3.1 bis 3.3%, ber. für 1 Mol. H<sub>2</sub>O 3.1). H. SCHIFF (*Ann.* 125, (1863) 145). — Kristallinischer Nd. Ll. in KOH und HNO<sub>3</sub>. Unl. in Essigsäure und (Unterschied vom PbH<sub>4</sub>C<sub>4</sub>O<sub>6</sub>) in wss. NH<sub>4</sub>-Salzen. FRISCH. HCl scheidet unveränderte Weinsäure ab. FRISCH; KRUG; SCHIFF.

|                                                    |     |        | FRISCH. | KRUG.  | SCHIFF. |
|----------------------------------------------------|-----|--------|---------|--------|---------|
| 2PbO                                               | 446 | 79.64  | 79.35   | 79.85  | 79.8    |
| 2H                                                 | 2   | 0.36   | 0.40    | 0.49   |         |
| 4C                                                 | 48  | 8.57   | 8.49    | 8.45   |         |
| 4O                                                 | 64  | 11.43  | 11.76   | 11.21  |         |
| 2PbO, H <sub>2</sub> C <sub>4</sub> O <sub>6</sub> | 560 | 100.00 | 100.00  | 100.00 |         |

c)  $\text{PbO}_3 \cdot \text{PbH}_4\text{C}_4\text{O}_6$ . — Kochen der Lsg. von  $\text{PbH}_4\text{C}_4\text{O}_6$  in  $\text{NH}_3$ . ERDMANN (*Ann.* 21, (1837) 14). Der Nd. ist nach dem Trocknen neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diese Verb. SCHIFF. — Verliert bei  $130^\circ$  1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  und geht in b) über. SCHIFF.

d)  $\text{Pb}_3(\text{H}_3\text{C}_4\text{O}_6)_2$ . — *Drittel saures Salz*. — [Ist  $\text{PbO}_2 \cdot 2\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6$  weniger 2H, also vielleicht jene Verb. P.] — 1. Aus 4 Mol.  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  oder  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  und 1 Mol.  $\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6$  beim Erhitzen der gemischten Lsgg. Der Nd. enthält je nach der Dauer des Erhitzens 69.77 bis 70.72%  $\text{PbO}$ , während die in der Kälte fallenden Flocken  $\text{PbH}_4\text{C}_4\text{O}_6$  mit 62.83  $\text{PbO}$  sind. KRUG. — 2. Aus  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  und  $\text{KH}_5\text{C}_4\text{O}_6$  bei 3- bis 4stündigem Kochen. Trocknen bei  $100^\circ$ . [Vgl. Darst. (1) von b).] Im Nd. 72.7%  $\text{PbO}$ . K. FRISCH (*J. prakt. Chem.* 97, (1866) 598). — Kristallinischer Nd. KRUG. Essigsäure und  $\text{NH}_4$ -Salze lösen kein  $\text{PbH}_4\text{C}_4\text{O}_6$ . FRISCH. — Gef. 72.87%  $\text{PbO}$ , 0.70 H, 10.39 C, 16.04 O (ber. 73.12, 0.65, 10.49, 15.74). FRISCH.

D<sup>1, b</sup>. *Racemat*.  $\text{Pb}_2\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_6$ . — Wie D<sup>1, a</sup>, b), am besten aus Ammoniumracemat und sd. Bleiessig. KRUG (220).

D<sup>2</sup>. *Normal*.  $\text{PbH}_4\text{C}_4\text{O}_6$ . *Halb saure Salze*. a) *Rechts-Tartrate*. — a<sup>1</sup>) *Natur*. — Tritt in zwei Formen auf, dem swl. (0.002 g in 100 ccm bei  $15^\circ$ ) kristallinischen gewöhnlichen normalen Salz und der löslicheren (0.006) nicht kristallinischen, emulsionsartigen „Metallo-Verb.“ von besonderer Konstitution ( $\text{Pb}^{\text{IV}}$  im Anion), die von selbst in die erste übergeht. Sp. U. PICKERING (*J. Chem. Soc.* 109, (1916) 235, 240, 249).

a<sup>2</sup>) *Gewöhnliches*. a) *Wasserfrei*. — 1.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ - oder  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. [letztere konz. (schwache Ausbeute), H. CANTONI u. F. ZACHODER (*Bull. soc. chim.* [3] 33, (1905) 748)] wird mit Weinsäure gefällt. Trocknen bei  $100^\circ$  oder  $120^\circ$ . BERZELIUS (*Ann. Chim.* 94, (1815) 176; *Pogg.* 19, (1830) 306). [Bei Verw. von  $\text{K}_2\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6$  entsteht leicht die komplexe K-Verb. oder aus  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  ein Acetat haltender Nd. Siehe E., S. 489.] Der durch Umsetzen von  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. mit  $\text{K}_2\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6$  erhaltene Körper ist nicht das reine normale Salz [vgl. a<sup>1</sup>)], sondern ein Gemenge. Dieses besteht aus prismatischen Kristallen und aus Kugeln, welche letztere in einigen Tagen in Kristalle übergehen. PICKERING (243). Der durch  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  in  $\text{KH}_5\text{C}_4\text{O}_6$  erzeugte Nd. löst sich im Fällungsmittel. Aus den sd. vermischten klaren Lsgg. scheidet sich beim Erkalten die krist. Verb. ab. J. LIEBIG (*Ann.* 113, (1860) 10). — 2. Lösen von frisch gefälltem  $3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{PbCO}_3$  in Weinsäure liefert nur die normale Verb. PICKERING (243). [Die von KARSTEN (*Scher. J.* 5, (1801) 594) durch Digerieren von 5 T.  $\text{PbO}$  mit der Lsg. von 2 T.  $\text{K}_2\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6$  erhaltene Verb. war wohl nicht  $\text{PbH}_4\text{C}_4\text{O}_6$ , wie er annahm, sondern das K-Komplexsalz. S. dieses.]

Weißes Kristallpulver von D. 3.871. H. ROSE (*Pogg.* 33, (1834) 48). Feine glänzende Kristalle. LIEBIG. Von DE SCHULTEN [wie?] hergestellte Kristalle: Rhombisch-hemiedrisch; a : b : c = 0.9429 : 1 : 0.9021; {110} : {110} =  $86^\circ 38'$ , {101} : {101} =  $87^\circ 28'$ , {110} : {111} =  $37^\circ 23'$ , {110} : {101} =  $59^\circ 50'$ , {111} : {101} =  $33^\circ 4'$ . J. HERBETTE (*Bull. soc. franç. minér.* 29, (1906) 116). — Ist wasserfrei. HERBETTE. Das lufttrockne verliert bei  $120^\circ$  eine Spur hygroskopisches, BERZELIUS, bei  $200^\circ$  kein  $\text{H}_2\text{O}$ . FRÉMY (*Ann.* 78, (1851) 324). Trockene Dest. liefert brenzliches Oel, Essigsäure und 0.2% Brenzweinsäure. GRUNER. — Kaum l. in Wasser. ERDMANN. 100 g W. lösen bei  $18^\circ$  0.01 g, bei  $25^\circ$  0.0108 g; oder 1 Mol. ist in 3549.4 l W. bei  $18^\circ$ , in 3286.4 l bei  $25^\circ$ . A. PARTHEIL u. W. HÜBNER (*Arch. Pharm.* 241, (1903) 417). In 100 ccm Lsg. sind nach CANTONI u. ZACHODER (750):

|               |    |      |      |      |      |     |     |
|---------------|----|------|------|------|------|-----|-----|
| bei $t^\circ$ | 14 | 34   | 45   | 55   | 65   | 75  | 86  |
| mg Salz       | 0  | 1.05 | 2.25 | 2.95 | 3.15 | 3.3 | 5.4 |

nach M. DUBOUX u. L. CUTTAT (*Helv. Ch. A.* 4, (1921) 745):

|               |     |     |     |      |
|---------------|-----|-----|-----|------|
| bei $t^\circ$ | 1   | 12  | 25  | 37.5 |
| mg Salz       | 2.7 | 3.2 | 3.4 | 4.6  |



— KOH oder NaOH löst unter Erwärmung. WERTHER (*J. prakt. Chem.* 32, (1844) 385). [Ueber die Natur der Lsgg. s. unter Pb und K.] A. fällt aus der Lsg. eine zusammenbackende M., die zu einem feinen Kristallmehl austrocknet. WERTHER. Kochen mit W. und  $\text{PbO}_2$  oder  $\text{MnO}_2$  zers. zu Bleiformiat. PERSOZ (*Compt. rend.* 11, (1840) 522). — L. in  $\text{NH}_3$ . ERDMANN. [Verhalten der Lsg. unter D<sup>1</sup>. a, c), S. 486.] Ll. in  $\text{HNO}_3$ . ERDMANN. L. in w.  $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ -Lsg. WITTSTEIN. — HCl-Gas wird (entgegen dem Oxalat [S. 485]) beim Stehen mit der festen Verb. nicht aufgenommen. J. W. THOMAS (*J. Chem. Soc.* 33, (1878) 368). L. in  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . BRETT. — Unvollkommen l. in  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . WITTSTEIN. 100 g A., D. 0.8092, lösen bei 18° 2.8 mg, bei 25° 3.15 mg; oder 1 g Mol. erfordert zum Lösen bei 18° 12676.4 l A., bei 25° 11267.9. PARTHEIL u. HÜBNER. Ll. in Weinsäure. Die Lsg. wird durch A. nicht getrübt; setzt beim Eindampfen nur normales Salz ab. ERDMANN. Ll. reichlich in  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6$ , WÖHLER; l. in Alkalitartrat. [S. die komplexen Verb.] L. in w. Ammoniumsuccinat-Lsg. WITTSTEIN. Einw. auf die Drehung von Zuckern, mehrwertigen Alkoholen und Oxyssäuren: H. GROSSMANN (*Z. Ver. Zuckerind.* 1905, 650, 941, 1058).

Gef. 62.74% PbO, 1.12 H, 13.57 C, 22.57 O (ber. 62.92, 1.12, 13.49, 22.47). BERZELIUS. Gef. 62.56 PbO, THOMSON; 63, BUCHOLZ; 66. THÉNARD (*Ann. Chim.* 38, (1801) 30; *Schw. J.* 8, (1802) 630). Gef. [als Summe] im Mittel 99.87%, CANTONI u. ZACHODER (748); in dem aus  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  durch Weinsäure gefällten 58.24 Pb (ber. 58.30). DUBOUX u. CUTTAT (744). 0.6381 g der von DE SCHULTEN [wie?] hergestellten Kristalle lieferten 0.5441 g  $\text{PbSO}_4$  (ber. 0.5443). HERRETTE.

$\beta$ ) Mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  [?]. — Aus  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  oder  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  durch  $\text{K}_2\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6$ . — Weißes zartes Pulver. Bei 120° wasserfrei. — Gef. 56.97% PbO 8.24  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 57.03, 9.72, P.). WERTHER. [Weitere Eigenschaften unter a).]

a<sup>2</sup>) *Bleimetatartrat*.  $\text{PbH}_4\text{C}_4\text{O}_6$ . — [Teilweise Gemenge mit basischem Salz?] —  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  wird mit unvollständig durch  $\text{NH}_3$  neutralisierter Metaweinsäure gefällt. Auch die freie Säure gibt in  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  weiße Ndd. mit 60.13 bis 64.48% PbO. — Weißer Nd. Unl. in k. W.; swl. in sd. W. Aus letzterer Lsg. beim Erkalten Flocken. Ll. in  $\text{NH}_3$ , Metaweinsäure und anderen Säuren. O. L. ERDMANN (*Ann.* 21, (1837) 19).

a<sup>4</sup>) *Inaktives Bleimesotartrat*. a) *Wasserfrei*. — Aus  $\beta$ ) bei 100°. LÖWIG (*J. prakt. Chem.* 84, (1861) 3); S. PRZYBYTEK (*Bull. Acad. Pétersb.* 11, (1880) 279; *Ref. Ber.* 14, (1881) 1203 [I]). — Gef. 62.98% PbO. Löwig. [Analysen von PRZYBYTEK im Original.]

$\beta$ ) Mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — Aus  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  und der Säure. — Glänzende Kristalle. V. DESSAIGNES (*Compt. rend.* 55, (1862) 769; *Ann. Suppl.* 2, (1862) 242). Weißer klumpiger, später körniger Nd. PRZYBYTEK (I). Verliert bei 100° das  $\text{H}_2\text{O}$  (gef. 5.08%, ber. 4.82) ohne weitere Zers. Geht in Lsg. durch Kristalle von Rechts-Tartrat nicht in dieses über. PRZYBYTEK (*Ber.* 17, (1884) 1414, 1415).

a<sup>5</sup>) *Racemat*.  $(\text{PbH}_4\text{C}_4\text{O}_6)_2$ . — Trocknet man krist. Säure mit der dreifachen Menge PbO und mit W. im Wasserbade ein, so gehen 32.76%, etwas über 100° 36.07%  $\text{H}_2\text{O}$  (4 Mol.) fort. BERZELIUS.

a) *Wasserfrei*. — Die gefällte Verb. ist wasserfrei. BERZELIUS. — Aus  $\beta$ ) DUBOUX u. CUTTAT (748); aus der Kristallrinde nach (1) unter  $\beta$ ), BERZELIUS (*Pogg.* 19, (1830) 305; 36, (1835) 1), bei 100°. [S. a. unter  $\beta$ .] — D<sup>10</sup>. 2.530, also sehr viel kleiner als von gewöhnlichem Tartrat. H. ROSE (*Pogg.* 33, (1834) 48). Glühen unter Luftabschluß gibt eine grauschwarze zusammenhängende M., die sich nach dem Erkalten an der Luft entzündet, wobei das Pb zu Kügelchen zusammenfließt, die bald zu PbO verbrennen. BÖTTGER

(*Beitr.* 2, 38). — 100 g Lsg. enthalten bei 1° 3.8 mg, 12° 2, 25° 3.4, 37.5° 6.6. DUBOUX u. CUTTAT (748). — Gef. 62.75% PbO, 37.25 H<sub>4</sub>C<sub>4</sub>O<sub>6</sub> (ber. 62.92, 37.08). BERZELIUS.

β) *Mit 4 Mol. H<sub>2</sub>O.* — H<sub>2</sub>O-Gehalt nach DUBOUX u. CUTTAT. — 1. Aus Traubensäure durch Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Versetzt man die sd. Säure mit nur so viel Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, daß der Nd. bleibend zu werden beginnt, und filtriert sd., so scheiden sich beim Erkalten einige Nadelchen ab. Setzt man mehr wss. Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> hinzu, so fällt ein blendend weißer kristallinischer Nd. R. FRESSENIUS (*Ann.* 41, (1842) 25). Herrscht die Säure vor, so überziehen sich die Gefäßwände mit einer Kristallrinde. BERZELIUS. Aus der Lsg. der Säure (Man versetzt äq. Mengen des rechts drehenden K- und links drehenden NH<sub>4</sub>-Salzes mit wenig überschüssigem CaCl<sub>2</sub>, löst in HCl, fällt mit NaC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, reinigt das Ca-Salz durch zweimalige Wiederholung, zers. mit nicht völlig hinreichender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, und fällt das CaSO<sub>4</sub> vollständig durch 2 Vol. A.) durch Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> in der Kälte. DUBOUX u. CUTTAT. — 2. Durch normales Natriumracemat. WALCHNER (*Schw.* 89, (1827) 239). Aus Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> durch norm. Kaliumracemat. Waschen. FRESSENIUS. — Nd. oder spießige Kristalle. FRESSENIUS. Flockiger Nd. aus zarten Nadeln. WALCHNER. — Swl. in W., kaum mehr bei Ggw. von Traubensäure. Ll. in KOH, NH<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gibt in der Lsg. einen Nd., unl. im Ueberschuß. FRESSENIUS. L. in Traubensäure, WALCHNER; leichter als das gewöhnliche Tartrat in Weinsäure. Die h. Lsg. gibt beim Erkalten kleine Kristallkörner, die beim Erhitzen unter leisem Verknistern und Verlust von H<sub>2</sub>O zu Mehl zerfallen. BERZELIUS. — Gef. 52.74 u. 52.64% Pb, 8.64 H<sub>2</sub>O (ber. 52.94, 9.20). DUBOUX u. CUTTAT.

D<sup>3</sup>. *Blei(4)-Tartrat* [?]. — PbIV ist im „emulsionsartigen“ PbH<sub>4</sub>C<sub>4</sub>O<sub>6</sub> anzunehmen [S. 486]. PICKERING.

D<sup>4</sup>. *Saure Bleitartrate* [?]. — Die Lsg. des gewöhnlichen Bleitartrats in Weinsäure gibt beim Abdampfen [auch durch A.?] kein saures Salz. ERDMANN. [Ist ein solches in der Lsg. des Metatartrats in der Säure?]

D<sup>5</sup>. *Bleitartrat* oder *Bleiditartrylat*. PbH<sub>3</sub>C<sub>3</sub>O<sub>11</sub>. — 1. Man fällt Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> durch Tartralsäure, wäscht schnell mit k. W. und trocknet schnell zwischen Papier, dann in der Leere. Nimmt man NH<sub>4</sub>- oder K-Salz zur Fällung, so mischt sich etwas dem Nd. bei. E. FRÉMY (*Ann. Chim. Phys.* 68, (1838) 353; *Ann.* 29, (1839) 142; *J. prakt. Chem.* 16, (1839) 322 [I]). — 2. Fällung von Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> mit Ditartrylsäure und Alkohol. H. SCHIFF (*Compt. rend.* 54, (1862) 1075; *Ann. Chim. Phys.* [3] 69, (1863) 257; *Ann.* 125, (1863) 129); FRÉMY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 30, (1851) 329; *Ann.* 78, (1851) 297). Trocknen neben H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in der Leere. SCHIFF. — 3. Aus Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und CaH<sub>5</sub>(C<sub>3</sub>O<sub>11</sub>). LAURENT u. GERHARDT (*Compt. chim.* 1849, 6, 105; *Ann.* 70, (1849) 354). — Weißer Nd., FRÉMY; Flocken, die sich zu Harz vereinigen, beim Kneten mit A. kristallinisch, beim Abdunsten des A. wieder harzartig. SCHIFF. — Bei 150° bis 160° entsteht saures Metatartrat. — W. löst nicht, LAURENT u. GERHARDT; verwandelt den feuchten Nd. in 24 Stdn. völlig in PbH<sub>4</sub>C<sub>4</sub>O<sub>6</sub>. FRÉMY. — Gef. 54.55 bis 52.61% PbO, 1.44 bis 1.43 H, 16.74 bis 17.40 C, 27.27 bis 28.56 O, FRÉMY (I); 55 bis 55.2 PbO, entsprechend Pb<sub>3</sub>H<sub>10</sub>C<sub>10</sub>O<sub>23</sub>. FRÉMY (II); 46.2 bis 46.8 PbO (ber. 45.9). SCHIFF.

D<sup>6</sup>. *Bleitartrat*. Pb(H<sub>3</sub>C<sub>4</sub>O<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. — 1. Man reibt durch Erhitzen bis zum Aufblähen getrocknete Tarttralsäure (100 T.) mit überschüssigem PbO (100 T.) und wenig A. zusammen und trocknet bei 150° im Luftstrom. LAURENT u. GERHARDT (9, 101; 356). — 2. Aus überschüssigem wss. Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und der Säure. Schnelles Waschen des Nd. mit A. Sonst entsteht Meta- oder

gewöhnliches Tartrat. LAURENT u. GERHARDT; SCHIFF (*Ann.* 125, (1863) 140). — Weiß. LAURENT u. GERHARDT. — Gef. 43.9% Pb, LAURENT u. GERHARDT; 43.56 Pb, 1.82 H, 19.48 C, 35.14 O (ber. 44.25, 1.28, 20.43, 34.04), FRÉMY (I); 47.4 PbO (ber. 47.6). SCHIFF.

E. *Bleiacetattartrat* [?]. *Basisch*. — Aus  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  und  $\text{K}_2\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6$  entsteht ein Nd. von acetathaltigem Bleitartrat: Mischt man die Lsgg. von 2 Mol. und 1 Mol., so enthält der Nd. etwa 9 T.  $\text{PbH}_4\text{C}_4\text{O}_6$  und 2 T.  $5\text{PbO}\cdot\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ . Die überstehende Fl. ist sauer und weist noch Tartrat auf. GEIGER (*Rep.* 9, (1820) 176). Der unter verschiedenen Verhältnissen fallende Nd. enthält nach dem Waschen mit sd. W. außer  $\text{PbH}_4\text{C}_4\text{O}_6$  wenig  $5\text{PbO}\cdot\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  und  $\text{KH}_5\text{C}_4\text{O}_6$ . Im Filtrat ist  $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ , Essigsäure, etwas  $\text{K}_2\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6$  und Pb [wohl als  $\text{PbH}_4\text{C}_4\text{O}_6$ ]. BOLLE (*Br. Arch.* 20, (1826) 1).

IV. **Blei, Kohlenstoff und Stickstoff.** A. *Allein.*  $\text{Pb}(\text{CN})_2$ . *Bleicyanid*. — 1. CN wirkt erst gegen  $500^\circ$  bis  $550^\circ$  im geschlossenen Rohr auf Pb, aber wenig. Neben  $\text{Pb}(\text{CN})_2$  entsteht eine kohlige M. und N. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] 18, (1879) 382; *Bull. soc. chim.* [2] 33, (1880) 2). — 2. Aus PbO und wss. HCN. LIEBIG (*Ann.* 25, (1828) 3). Es entsteht das basische Salz. JOANNIS. — 3.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg., WITTSTEIN,  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg., F. u. E. RODGERS (*Phil. Mag.* [3] 4, (1834) 91), wird mit HCN gefällt. Aus  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  entsteht nichts, ERLERMEYER; aus  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  das basische Salz. A. JOANNIS (*Ann. Chim. Phys.* [5] 26, (1882) 503). — 4. Man kocht den durch KCN in Pb-Lsgg. erhaltenen Nd. mit 5%ig. HCN am Rückflußkühler, filtriert und läßt im Exsikkator verdampfen. N. M. GUPTA (*J. Ind. Inst. Sci.* 1, (1914 [1919?]) 47; *J. Soc. Chem. Ind.* 39, (1920) A. 332). — 5. Aus  $\text{PbSO}_4$  und KCN. DITTE. [S. 305.] — 6. Durch  $\text{Ca}(\text{CN})_2$  aus  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. SCHEELE (*Opusc.* 2, 148). So entsteht basisches Salz. JOANNIS.

Weißer dicker Nd. WITTSTEIN; RODGERS. Dunkelgelbe Nadeln [?]. GUPTA. — Erhitzen unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit spaltet sämtlichen N als solchen ab und hinterläßt ein Gemenge von Pb und C, das pyrophorisch ist, wenn nicht zu stark geglüht wurde. Unter Luftzutritt werden N,  $\text{CO}_2$  und PbO erhalten. BERZELIUS; RAMMELSBERG (*Pogg.* 73, (1847) 80). [Im übrigen s. a., wie für die übrigen Eigenschaften, *ds. Handb.* I, 3, 740ff.]. — W. löst nicht, SCHEELE; k. sehr wenig, h. reichlicher, aber unter Zers. (blaßroter Rückstand). RODGERS. W. bildet Oxycyanid. GUPTA. —  $\text{NH}_3$  und  $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ -Lsg. geben trübe Gemische. WITTSTEIN.  $\text{HNO}_3$  löst unter Entw. von HCN, SCHEELE; greift nicht an [?]. GUPTA. —  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wirkt nicht [?], GUPTA; schon verd. k. entwickelt HCN. THOMSEN; SOUBEIRAN (*J. Pharm. Chim.* [3] 1, (1842) 121); L. GMELIN (*Handb. Chem.*, 4. Aufl., Heidelberg 1848, IV, 342). — Cl zers. in wss. Aufschwemmung in  $\text{PbCl}_2$  und CN. Vor vollständiger Zers. wird kein  $\text{CNCl}$  gebildet. LIEBIG (*Pogg.* 15, (1829) 571). Die klare Lsg. in h. wss.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  trübt sich beim Erkalten. WITTSTEIN. — Unl. in wss.  $\text{Ca}(\text{CN})_2$ . SCHEELE.  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lsg. liefert ein trübes Gemisch, h. Ammoniumsuccinatlsg. eine klare Fl., die sich beim Erkalten trübt. WITTSTEIN. — Die Lsg. [worin?] ist, besonders bei  $60^\circ$  bis  $70^\circ$  und in Ggw. von Rochellesalz, zum Verbleien vorteilhafter als  $\text{PbClO}_4$ ,  $\text{PbSiF}_6$  und Bleifluorurat. J. HAAS jr. (*Metal Ind.* 17, (1919) 12).

B. *Blei, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff.* a) *Bleioxycyanid.*  $\text{Pb}_3\text{O}_2(\text{CN})_2$ . α) *Wasserfrei*. — Aus  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. durch HCN und  $\text{NH}_3$ . Waschen bei Luftabschluß. Sorgfältiges Trocknen. — Gelblich weißer Nd. L. KUGLER (*Ann.* 66, (1848) 63); E. ERLERMEYER (*J. prakt. Chem.* 48, (1849) 356).

β) *Mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — 1. Man fällt wss.  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  durch KCN, wäscht den reichlichen Nd. unter Luftabschluß und trocknet in der Leere. — 2. Aus PbO und überschüssiger HCN nach einiger Zeit. — Bildungswärme  $2\text{PbO}$ ,  $\text{Pb}(\text{CN})_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  + 17.8 WE. — Weißer Nd. Beim Entwässern geht

auch etwas HCN fort. Unl. in W. Beim Lösen in  $\text{HNO}_3$  werden bei  $19^\circ$  18.4 W.F. frei. A. JOANNIS (*Compt. rend.* 93, (1881) 271; *Ann. Chim. Phys.* [5] 26, (1882) 504).

|                      | Berechnet für                        |                        |                                                          | $\alpha$ )  |         | $\beta$ ) |
|----------------------|--------------------------------------|------------------------|----------------------------------------------------------|-------------|---------|-----------|
|                      | $\text{Pb}_2\text{O}_2(\text{CN})_2$ | + $\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Pb}_4\text{O}_3(\text{CN})_2, \text{H}_2\text{O}$ | ERLENMEYER. | KUOLFR. | JOANNIS.  |
| Pb                   | 88.14                                | 85.89                  | 87.53                                                    | 88.09       | 87.22   | 85.72     |
| O                    | 4.52                                 | 4.44                   | 5.07                                                     | 4.56        | 6.00    | 5.13      |
| C                    | 3.39                                 | 3.30                   | 2.54                                                     | 3.35        | 2.78    | 2.99      |
| N                    | 3.95                                 | 3.87                   | 2.96                                                     | 3.90        | 2.34    | 3.70      |
| $\text{H}_2\text{O}$ |                                      | 2.49                   | 1.90                                                     |             | 1.66    | 2.46      |
|                      | 100.00                               | 100.00                 | 100.00                                                   | 99.90       | 100.00  | 100.00    |

Die *Cyanate* werden nicht behandelt.

b) *Bleiammonoacetat*.  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO.NH})_2$ . — Man setzt zu Bleimid eine Lsg. von Acetamid in fl.  $\text{NH}_3$ . Ist sie konz., so erfolgt die Umsetzung schnell. Kurzes Waschen. — Weiße amorphe M. Längeres Waschen scheint Ammonolyse zu bewirken. E. C. FRANKLIN (*J. Am. Chem. Soc.* 37, (1915) 2282).

c) *Ammoniumbleiacetat*. — [In der Lsg. von  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  in  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ .]

d) *Ammoniumbleioxalat*. —  $\text{PbC}_2\text{O}_4$  ist l. in  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . H. ROSE. — Aus der Lsg. fällt durch sd. Essigsäure  $\text{PbC}_2\text{O}_4$ . VON REIS. [S. 484.]

e) *Ammoniumbleitartrat*. — Die konz. Lsg. von  $\text{PbH}_4\text{C}_4\text{O}_6$  in wss.  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6$  gesteht nach einiger Zeit zu einer steifen Gallerte. WÖHLER.

f) *Bleinitratoxalate*.  $f^1$ ) *Basisch*.  $2\text{PbO}, 3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2, \text{PbC}_2\text{O}_4, 3\text{H}_2\text{O}$ . — 1. Nicht zu langes Kochen von  $2\text{PbO}, \text{PbC}_2\text{O}_4$  mit  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. (1:2). — 2. Man kocht Oxamid mit konz.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. und  $\text{NH}_3$ , wäscht mit k. W. und trocknet in der Leere. — Weiße glänzende Kristallkörner. Kochen mit  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. führt in  $f^2$ ) unter B. von  $\text{PbO}, \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  über. PELOUZE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 4, (1841) 104; *Ann.* 42, (1842) 206).

$f^2$ ) *Normal*.  $\text{Pb}_2(\text{NO}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}$ . — 1. Aus der Lsg. von  $\text{PbC}_2\text{O}_4$  in w. verd.  $\text{HNO}_3$ . DUJARDIN (*Inst.* [1] 6; *J. prakt. Chem.* 15, (1838) 308). — 2. Kochen von  $\text{PbC}_2\text{O}_4$  oder von  $f^1$ ) mit konz.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. PELOUZE. — 3. Aus dem Gemisch von verd.  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. und  $\text{HNO}_3$  durch verd. Oxalsäure. JOHNSTON (*Phil. Mag.* [3] 13, (1838) 25; *Arch. Pharm.* [2] 15, (1838) 166). — 4. Aus dem Gemisch von verd. Oxalsäure und viel  $\text{HNO}_3$  durch  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. Die Kristalle fallen umso langsamer aus, je weniger Oxalsäure vorhanden ist. Nicht waschen! JOHNSTON. — 5. Man fügt langsam verd. Oxalsäure zu Bleiessig, der mit viel  $\text{HNO}_3$  versetzt ist. JOHNSTON. — 6. Aus  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  durch  $\text{HNO}_3 + \text{A.}[?]$ . C. RICHARD (*Bull. soc. chim.* [3] 19, (1898) 213).

Weiße perlglänzende sechsseitige Blätter mit der Länge nach gestreiften Flächen und lange Nadeln, JOHNSTON; schiefe rhombische Säulen, MILLER; rhombische, DUJARDIN, sechsseitige, PELOUZE, Tafeln. — Bei  $100^\circ$  beständig, gegen  $260^\circ$  wasserfrei; unter  $300^\circ$  entweicht  $\text{N}_2\text{O}_3$  und hinterbleibt  $\text{PbCO}_3$ , bei stärkerm Erhitzen  $\text{PbO}$ . JOHNSTON; DUJARDIN. — W. zers., besonders schnell das nicht bei  $100^\circ$  getrocknete. JOHNSTON. K. W. zers. sehr langsam, sd. schnell. PELOUZE. K. W. zers.; sd. zieht fast sämtliches  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  aus, sodaß 52.35% eines Gemenges von  $\text{PbC}_2\text{O}_4$  und wenig unzers. Doppelsalz bleiben. JOHNSTON. — L. in w.  $\text{HNO}_3$ ; schießt beim Erkalten der Lsg. wieder an. DUJARDIN. — Gef. 67.28%  $\text{PbO}$ , 5.28  $\text{H}_2\text{O}$  (bei  $260^\circ$ ) (ber. 67.47, 5.42). JOHNSTON.

V. Blei, Kohlenstoff und Schwefel oder Selen. A. Blei und Kohlenstoff mit Schwefel, allein und mit Sauerstoff. a) Bleithiocarbonate. a<sup>1</sup>) Von nicht angegebener Zusammensetzung. — Aus Pb durch CS<sub>2</sub>-Dämpfe bei Weißglut. — Braungelbe Nadeln. A. GAUTIER u. L. HALLOPEAU (*Compt. rend.* 108, (1889) 1111).

a<sup>2</sup>) Bleitritiocarbonat. PbCS<sub>3</sub>. — 1. Fällung von H<sub>2</sub>CS<sub>3</sub> mit Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> bei der Temp. des festen CO<sub>2</sub>. I. G. O'DONOGHUE u. Z. KAHAN (*J. Chem. Soc.* 89, (1906) 1817). — 2. Aus Bleisalzlg. und (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CS<sub>3</sub>, ZEISE, Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und Alkalithiocarbonat. DELACHANAL u. MERMET (*Compt. rend.* 81, (1875) 92; *Bull. soc. chim.* [2] 24, (1875) 127). Schnell in der Leere neben H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu trocknen. ZEISE. CaCS<sub>3</sub> gibt einen dunkelbraunen Nd., der nach dem Trocknen schwarz ist und durch Druck glänzend wird. BERZELIUS. — Roter Nd. ZEISE; DELACHANAL u. MERMET. Beim Erwärmen sublimiert CS<sub>2</sub> in Tropfen und hinterbleibt PbS. ZEISE; BERZELIUS. Hellrot, amorph. Wird an der Luft langsam schwarz, schneller im luftleeren Exsikkator; geht beim Dest. in H quantitativ in PbS über. O'DONOGHUE u. KAHAN. — W. zers. bei gewöhnlicher Temp. in 2 Stdn., ZEISE, schnell beim Kochen, DELACHANAL u. MERMET, in PbS und CS<sub>2</sub> unter Schwarzfärbung. HNO<sub>3</sub>, konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und J verändern in der Kälte nicht. H. KOH und k. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S entziehen CS<sub>2</sub> und färben dadurch schwarz. ZEISE. — Gef. 75.5% PbS (ber. 75.8). O'DONOGHUE u. KAHAN.

b) Bleisulfidcarbonat. Basisch (?). Pb(OH)<sub>2</sub>PbS<sub>4</sub>4PbCO<sub>3</sub>. — Man läßt H<sub>2</sub>S auf Bleiweiß, das in abs. A. aufgeschwemmt ist, unter gründlichem Rühren wirken. Trocknen bei 80°. Bei der Aufschwemmung in W. können durch Hydrolyse Nebenrkk. auftreten und kann sich bei nachherigem Trocknen etwas PbSO<sub>4</sub> bilden. J. F. SACHER (*Chem. Ztg.* 34, (1910) 647).

|                 | Berechnet | SACHER.<br>Gefunden |       |
|-----------------|-----------|---------------------|-------|
| Pb              | 80.21     | 80.30               | 80.19 |
| S               | 2.07      | 2.00                | 2.21  |
| CO <sub>2</sub> | 11.37     | 11.23               | 11.38 |

c) Bleithioacetat. Pb(CH<sub>3</sub>COS)<sub>2</sub>. — 1. PbO wird in der Säure gel. KEKULÉ (*Ann.* 90, (1854) 309). — 2. Man fällt neutrale Bleisalzlg., vorteilhaft Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, mit Thioessigsäure, löst aus dem grauen Gemenge mit PbS die Verb. durch sd. W. und krist. um. Aus schwach mit HNO<sub>3</sub> angesäuerten Bleisgg. fällt zunächst ein weißer Nd. der Verb., der aber bald zu PbS (gef. 86.16% Pb, ber. 86.61) wird. Aus sehr verd. PbCl<sub>2</sub>-Lsg. fällt rotes 3PbS.PbCl<sub>2</sub>. N. TARUGI (*Gazz. chim. ital.* 25, (1895) 1, 350; *L'Orosi* 18, (1895) 188). — Farblose seidenglänzende feine Nadeln. KEKULÉ. Rein weiße seidnartige sehr feine und sehr leichte Kristalle. — Am Licht unverändert. TARUGI. Zers. sich schnell unter Abscheidung von PbS. KEKULÉ. Beim Erhitzen im Rohr bleibt am Boden ein schwarzer glänzender nicht flüchtiger (Unterschied von den Hg-Verbb.) Spiegel. TARUGI. — L. in W. und Alkohol. KEKULÉ. Unl. in A., Benzol, Chloroform. HNO<sub>3</sub> (verd. h. und konz. k.) führt in PbSO<sub>4</sub> über. NH<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S liefern PbS (gef. 85.92% Pb, 13.61 S; ber. 86.61, 13.39). TARUGI. — In Lsg. sehr unbeständig. KEKULÉ. Bei starkem Ansäuern mit HNO<sub>3</sub> bildet sich bald PbS [s. a. Darst. (2)], bei starkem sofort unter Erwärmung in heftiger Rk. PbSO<sub>4</sub>. TARUGI. — Gef. 58.8% Pb (ber. 58.0) KEKULÉ; 57.76 Pb, 17.93 S (ber. 57.98, 17.92). TARUGI.

d) *Bleisulfatcarbonate*. d<sup>1</sup>)  $\text{PbSO}_4, 3\text{PbCO}_3$  und  $\text{Pb}(\text{OH})_2, \text{PbSO}_4, 2\text{PbCO}_3$ . — Natürlich als *Leadhillit*, *Maxit* und als *Susannit*. — Maxit ist ein besonderes Mineral von der Zus.  $[\text{4PbO}, 5\text{H}_2\text{O}], 5\text{PbSO}_4, 9\text{PbCO}_3$ , H. LASPEYRES (I; *N. Jahrb. Miner.* 1873, 292); ist (abgesehen von der Härte (2.7) und der D.) dasselbe wie *Leadhillit*, BERTRAND (I), und wie dieser nach  $[\text{PbO}, 2\text{H}_2\text{O}], 2\text{PbSO}_4, 4\text{PbCO}_3$  zusammengesetzt. HINTZE.

a) *Künstliches*  $\text{PbSO}_4, 3\text{PbCO}_3$ . — Bei Einw. von  $\text{PbSO}_4$  auf  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lsg., wenn die Menge des  $\text{PbSO}_4$  die doppelte ist, die zur vollständigen Zers. des  $\text{K}_2\text{CO}_3$  genügt. — Amorph.  $\text{K}_2\text{SO}_4$  verändert nicht. A. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] 14, (1878) 230).

$\beta$ ) *Leadhillit*. — Ist nach neuern Analysen  $\text{Pb}(\text{OH})_2, \text{PbSO}_4, 2\text{PbCO}_3$ ; nach H. LASPEYRES (*Z. Kryst.* 1, (1877) 194 [II])  $\text{Pb}_{18}\text{H}_{10}\text{S}_5\text{C}_9\text{O}_{68}$  [nahe  $4\text{Pb}(\text{OH})_2, 5\text{PbSO}_4, 9\text{PbCO}_3$ , PETERS]. — Der sardinische wurde früher als *Maxit* bezeichnet. — Als *Neubildung* auf dem Blei eines Wracks (neben  $\text{PbS}$ ,  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{PbCl}_2$ ), A. RUSSELL (*Miner. Mag.* 19, (1920) 64); in den alten Bleischlacken von den Mendip Hills in Somerset. L. J. SPENCER (*Rep. Brit. Assoc.* 1898, 375; *Z. Kryst.* 32, (1900) 286). — Farblose, gelbweiße, grünweiße, hellgrüne, auch nach Grau und Braun spielende meist tafelfartige oder kurzprismatische Kristalle. Auch oktaederähnlich (Ljubija bei Prijedor, Bosnien). R. KOEHLIN (*Miner. Mitt.* 35, (1921) 1). Maxit ist rhombisch. LASPEYRES (I). *Leadhillit* ist monoklin prismatisch; 1.7476: 1: 2.2155;  $\beta = 89^\circ 47\frac{1}{2}'$ . Die wichtigsten Formen der häufig flächenreichen pseudo-hexagonalen Kristalle sind  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$  und  $a\{100\}$  gleich groß ausgebildet,  $x\{111\}$ ,  $a\{201\}$ ,  $e\{201\}$ ,  $r\{11\bar{1}\}$ .  $(110):(1\bar{1}0) = 120^\circ 27'$ ;  $(111):(1\bar{1}\bar{1}) = 107^\circ 44'$ ;  $(11\bar{1}):(1\bar{1}\bar{1}) = 107^\circ 55\frac{1}{2}'$ ;  $(111):(001) = 68^\circ 31'$ ;  $(201):(001) = 68^\circ 18'$ ;  $(11\bar{1}):(00\bar{1}) = 68^\circ 42'$ ;  $(201):(00\bar{1}) = 68^\circ 39'$ . Zwillinge nach  $\{110\}$  und  $\{310\}$ ;  $[110]$  als Achse. LASPEYRES (199). Sehr vollkommen spaltbar nach  $c$ . Optisch zweiachsig. Negative Doppelbrechung. Achsenebene senkrecht zu  $\{010\}$ ; die erste Mittellinie bildet  $5\frac{1}{2}^\circ$  mit der  $c$ -Achse im spitzen Winkel  $\beta$ .  $2E = 20^\circ 32'$  (rot),  $22^\circ 22'$  (blau). Mit steigender Temp. nimmt der Achsenwinkel schnell ab und wird zwischen  $100^\circ$  und  $300^\circ$  Null. Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1908, II, 444). Wird bei  $115^\circ$  unter bedeutender Vergrößerung des Vol. rhombisch. H. STEINMETZ (*Z. physik. Chem.* 52, (1905) 466); nach Vollständigkeit und Art bei  $120^\circ$  bis  $300^\circ$  optisch einachsig. HINTZE; O. MÜGGE (*N. Jahrb. Miner.* 1894, I, 204). — Ein V. von Matlock (Derbyshire) hat  $E = 72^\circ$  (gelb), noch  $66^\circ$  bei  $250^\circ$ . E. BERTRAND (*Compt. rend.* 86, (1878) 348). Die Kristalle von Mendip bilden eine rhombische Abart mit  $2E = 72\frac{3}{4}^\circ$ ,  $70\frac{1}{2}^\circ$  bei  $97^\circ$ . SPENCER. — Zusammenstellung der Formen: C. PALACHE u. V. GOLDSCHMIDT (*Z. Kryst.* 48, 1910) 140). Sehr flächenreiche Kristalle aus Tintic (Utah), C. PALACHE u. L. LA FORGE (*Z. Kryst.* 48, (1911) 129); neue Formen an hellgrünen Tafeln aus Lincoln Co., Nevada. C. PALACHE (*Z. Kryst.* 48, (1911) 134). See grüne kurze Prismen oder dicke Tafeln aus Inyo Co., Californien. A. F. ROGERS (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 12, (1901) 42). In Granby an Stelle von Kalkspat oder als graue faserige amorphe Ausfüllung von Bleiglanzformen. W. M. FOOTE (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 50, (1895) 99). — Härte 2.5. D.<sup>18.9</sup> 6.547 (Maxit), C. HINTZE (*Pogg.* 152, (1874) 256); D. 6.60, E. BERTRAND (*Bull. soc. chim.* [2] 19, (1873) 17 [I]); 6.54. L. V. PIRSSON u. H. L. WELLS (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 48, (1894) 219). D.<sup>17</sup> 6.874. H. LASPEYRES (*N. Jahrb. Miner.* 1872, 407, 508; *J. prakt. Chem.* [2] 5, (1873) 470 [I]). [Die D. wird auch niedriger als 6.5 angegeben.] Maxit hat Härte 2.5 bis 3, D.<sup>19</sup> 6.874. LASPEYRES (I). — Bei  $100^\circ$  kein Gew.-Verlust, bei  $200^\circ$  etwa  $0.1\%$ , bei 1- bis 20stündigem Erhitzen 0.49 (0.45) bis 1.74. HINTZE.

|                                 |      |        | STROMEYER. | BERZELIUS. |
|---------------------------------|------|--------|------------|------------|
| $\text{PbSO}_4$                 | 303  | 27.45  | 27.3       | 28.7       |
| $3\text{PbCO}_3$                | 801  | 72.55  | 72.7       | 71.0       |
| $\text{PbSO}_4, 3\text{PbCO}_3$ | 1104 | 100.00 | 100.0      | 99.7       |

Von Leadhills. — STROMEYER (*Gött. gel. Anz.* 1825, 113). — BERZELIUS (*Berz. J.B.* 3, (1824) 134).

Berechnet für

|                  | 4PbO,<br>SO <sub>3</sub> ,3CO <sub>2</sub> | 4PbO,SO <sub>3</sub> ,<br>2CO <sub>2</sub> ,H <sub>2</sub> O | 18PbO,<br>5SO <sub>3</sub> ,<br>9CO <sub>2</sub> ,<br>5H <sub>2</sub> O | 7PbO,<br>2SO <sub>3</sub> ,<br>4CO <sub>2</sub> ,<br>2H <sub>2</sub> O | I.     | II.   | III.   | IV.    | V.     | VI.    | VII.  |
|------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|-------|
| PbO              | 80.80                                      | 82.49                                                        | 81.92                                                                   | 80.76                                                                  | 81.91  | 80.72 | 80.80  | 80.80  | 81.78  | 81.98  | 82.44 |
| SO <sub>3</sub>  | 7.25                                       | 7.53                                                         | 8.16                                                                    | 8.27                                                                   | 8.14   | 7.14  | 7.25   | 8.17   | 8.42   | 8.12   | 7.33  |
| CO <sub>2</sub>  | 11.95                                      | 8.29                                                         | 8.08                                                                    | 9.11                                                                   | 8.08   | 12.12 | 11.95  | 9.18   | 7.98   | 8.03   | 8.14  |
| H <sub>2</sub> O |                                            | 1.69                                                         | 1.84                                                                    | 1.86                                                                   | 1.87   |       | 2.00   | 1.82   | 1.87   | 1.68   |       |
|                  | 100.00                                     | 100.00                                                       | 100.00                                                                  | 100.00                                                                 | 100.00 | 99.98 | 100.00 | 100.15 | 100.00 | 100.00 | 99.59 |

I. Sog. „Maxit“ aus der Grube Mala-Calzetta bei Iglesias (Sardinien). LASPEYRES (I). — II. Ebendaher. BERTRAND (I). — III. Aus Leadhills. BERTRAND (I). — IV. „Maxit“ aus Sardinien. HINTZE. — V. Aus Leadhills. LASPEYRES (II). — VI. Mittel aller Analysen von L. [vgl. a. *J. prakt. Chem.* [2] 15, (1877) 317]. LASPEYRES (II). — VII. Aus Granby, Miss. PIRSSON u. WELLS. — Der Gehalt des Leadhillits an SO<sub>3</sub> schwankt zwischen 7.3 und 9.2%, des an CO<sub>2</sub> zwischen 8.5 und 11.5. N. COLLIE (*J. Chem. Soc.* 55, (1889) 91).

γ) *Susannit*. — Wie β) [oder nur PbSO<sub>4</sub>,3PbCO<sub>3</sub>? P.]; aber optisch einachsigt (rhombödrisch?). SPENCER. — Gef. 27.5% PbSO<sub>4</sub>, 72.5 PbCO<sub>3</sub>. BROOKE (*Edinb. N. Phil. J.* 3, (1827) 117, 138).

δ<sup>2</sup>) PbSO<sub>4</sub>,PbCO<sub>3</sub> (?). — Soll natürlich vorkommen. Wurde von BROOKE, BEUDANT (*Traité*, Paris 1832, 366) als *Lanarkit* bezeichnet. Dieser enthält aber kein PbCO<sub>3</sub> [vgl. S. 292]. — Gef. 53.1% PbSO<sub>4</sub>, 46.9 PbCO<sub>3</sub> (ber. 53.16, 46.84). BROOKE.

e) *Bleisulfatacetate*. e<sup>1</sup>) *Basisch* (?). — S. bei den Lsgg. δ<sup>2</sup>) von PbO,Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> [S. 470].

e<sup>2</sup>) *Sauer*. Pb(HSO<sub>4</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>). — Man leitet SO<sub>3</sub> in Eisessig, erhitzt bis zu einem gewissen Punkte, verd. mit W., sättigt mit PbO und dampft das Filtrat zur Kristallisation. — Durchsichtige Nadelchen, zu Büscheln oder zu undurchsichtigen Warzen vereinigt. Luftbeständig. Zers. sich bei 200° bis 210°. — Gef. 61.26% PbO, 6.57 C, 1.27 H (ber. 61.53, 6.60, 1.10). MEISENS (*Ann. Chim. Phys.* [3] 5, (1842) 392; 10, (1844) 370; *Ann.* 44, (1842) 97; 52, (1844) 275).

f) *Verbindungen von Bleithiosulfat mit den Bleisalzen organischer Säuren*. f<sup>1</sup>) *Allgemeines*. — Solche Verb. scheinen nur die Salze schwacher, der Essigsäure ähnlicher Säuren zu liefern. Bleiformiat und Bleitrichloracetat geben mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ndd. von PbS<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. PERKINS u. KING (305). [Ueber die *Butyratverb.* s. PERKINS u. KING (304).]

f<sup>2</sup>) *Bleithiosulfatacetat*. Pb<sub>3</sub>(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. — 1. PbS<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird in Essigsäure gel. Man setzt bei 80° zu 15 ccm Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lsg. (1 g-Mol. in 150 l) 5 ccm 5%ige Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Lsg., dann 5 ccm Eisessig, wäscht die sich langsam abscheidenden Kristalle auf dem Filter mit verd., dann mit abs. A. und trocknet in der Leere über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Man kann auch zu 80° w. schwach mit Essigsäure angesäuertem W. nacheinander die Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>- und Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lsg. fügen und 24 bis 48 Stdn. stehen lassen. Nimmt man bei dem ersten Verf. die Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lsg.  $\frac{1}{5000}$  bis  $\frac{1}{500}$  molar, so scheiden sich über Nacht Nadeln ab. Bei  $\frac{1}{500}$  bis  $\frac{1}{100}$  molarer Lsg. bildet sich eine Trübung oder ein Nd., dessen Lsg. in k. Essigsäure nach einigen Augenblicken einen schillernden schweren Absatz gibt. Bei noch stärkerer Verd. löst sich das PbS<sub>2</sub>O<sub>3</sub> unvollständig; aber in dem Gemenge bestehen die zuletzt abgesetzten Anteile aus der Verb. P. LEMOULT (*Compt. rend.* 139, (1904) 422). — 2. Schütteln von 3.841 g PbS<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit 50 ccm n. Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Lsg., Filtrieren und Trocknen. Erhalten 5.634 g (ber. für vollständige Umwandlung 5.797, Unterschied teilweise bedingt durch die merkliche Löslichkeit der Verb.). W. H. PERKINS u. A. Th. KING (*J. Chem. Soc.* 103, (1913) 304). — 3. Aus äq. Mengen über n./3-Lsgg. von Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Man

mischt die Lsgg. von 12.5 g Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O und 19 g Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O in je 150 ccm W., wäscht den Nd. mehrmals durch Dekantieren und trocknet im Vakuumexsikkator. n./50-Lsgg. gehen fast reines PbS<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; n./2-Lsgg. mit überschüssigem Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (12.5 g auf 19 g Bleiacetat in je 200 ccm) PbS<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit etwa 1/6 Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. PERKINS u. KING (303). — [Ähnlich wohl von J. FOEN erhalten, der PbS<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [s. S. 310] vor sich zu haben glaubte.

Weiß schillernde feine 3 bis 4 mm lange Nadeln. Erhitzen im Rohr auf 130° verändert das Gew. nicht, färbt aber schwach bräunlich-grau. Swl. in W., noch weniger in essigsäurem, etwas mehr in sd. Aus letzterer Lsg. beim Erkalten Kristalle. Ll. in sehr überschüssiger konz. KOH. Konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entwickelt H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub> und Geruch nach Essigsäure; beim Erhitzen Verkohlungs. Essigsäure ist auch durch die Rotfärbung mit FeCl<sub>3</sub> und die B. von Kakodyl nachweisbar. LEMOULT. — Gef. nach (1) 64.08 n. 64.1 % Pb; die stark verd. und genau mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> neutralisierte (Phenolphthalein) Lsg. von 1 g verbraucht 20.79 ccm 0.1 n. J als Mittel von 21.12, 20.44, 20.81 (ber. 64.38, 20.87). LEMOULT (423). Gef. nach (2) 13.3 % S (verbraucht 20.8 ccm 0.1 n. J); nach (3) gewichtsanal. (Pb unvollständig gefällt) 63.54 Pb, 13.33 S; titrimetrisch 13.1 S (20.5, 20.4, 20.5 ccm 0.1 n. J). PERKINS u. KING.

B. Blei, Kohlenstoff, Schwefel und Stickstoff. Bleirhodanide. a) Normal. a<sup>1</sup>) Pb(SCN)<sub>2</sub>. — Aus den Lsgg. von Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und KSCN allmählich, schneller bei starkem Schütteln. J. LIEBIG (*Pogg.* 25, (1832) 546). Aus reinem Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Verunreinigungen des Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> mit Fe, Hg und besonders Bi beeinflussen die Eigenschaften des Pb(SCN)<sub>2</sub> stark. R. D. HALL (*J. Am. Chem. Soc.* 24, (1902) 570). Bildungswärme für 1 Aeq. aus den Elementen + 21800 cal., aus der Umsetzungswärme + 3680 gegen 14°. A. JOANNIS (*Compt. rend.* 91, (1882) 797). — Weiß. C. VÖLCKEL (*Ann.* 43, (1842) 80; *Pogg.* 58, (1843) 135). Gelbe glänzende Kristalle, die in der Mutterlauge wachsen, LIEBIG; monoklin, weiß, durchscheinend, oder federige Masse. HALL. Rhomboeder. PORRET. Vgl. a. BRANDES (*Taschenbuch* 1819, 192). Monoklin prismatisch; 0.6310 : 1 : 1.6288; β = 115° 6 1/8'. Prismen von m{110}, an den Enden e{001} und o{101} groß, kleiner i{121}, selten ξ{123} und g{011}. (110):(110) = \*59° 29'; (110):(001) = \*68° 23'; (101):(001) = \*92° 20'; (101):(110) = 36° 49'; (011):(001) = 55° 52'; (121):(121) = 86° 26'; (121):(001) = 60° 54'; (123):(001) = 63° 9'; (123):(123) = 88° 47'. KRETZER bei P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1908, II, 4). Ältere Messung bei SCHABUS (*Ber. Wien. Akad.* 4, (1850) 108). D. 3.82. SCHABUS. — Erhitzen unter Luftabschluß entw. unter heftigem Aufblähen CS<sub>2</sub> und S und hinterläßt poröses metallglänzendes PbS. LIEBIG. Bei der trocknen Dest. bleiben 88.33% Rückstand, und zwar 74% PbS, der Rest mit C gemengtes Mellon. RAMMELSBURG (*Pogg.* 56, (1842) 94). Die Zers. beginnt bei 190° bis 195°. KRÜSS (*Ber.* 17, (1884) 1767). — Unl. in k. W.; sd. zers. in eine Lackmus rötende Fl. und ein gelbes unl. Pulver. LIEBIG. L. in 100 T. W. bei 23° 0.69 T., bei 100° 3.3. Das grünlich gelbe etwas Hg enthaltende ist auch völlig l. in sd. W., das gelbe mit etwas Bi verunreinigte fast; das rötlichgelbe eisenhaltige läßt einen Rückstand, der Fe(OH)<sub>3</sub> ähnelt. Auch mehrstündiges Kochen der Kristalle mit W. liefert kein basisches Salz, während verunreinigtes gelbes PbO, Pb(SCN)<sub>2</sub> gibt. Durch wiederholtes Umkrist. läßt sich die gelbe von Bi herrührende Farbe entfernen (573). HALL. — HNO<sub>3</sub> zers. bei gelindem Erwärmen plötzlich mit großer Heftigkeit ohne Abscheidung von S zu kristallinischem PbSO<sub>4</sub>. LIEBIG. — H<sub>2</sub>S zers. die in W. aufgeschwemmte Verb. sehr wenig. Im Filtrat davon bleibt frisches Pb(SCN)<sub>2</sub> weiß, auch bei weiterem Durchleiten von H<sub>2</sub>S. Dieses zers. indes geringe neue Mengen, wenn mit W. verd. wird, bis die Fl. wieder hinreichend HSCN enthält. VÖLCKEL. Mit H<sub>2</sub>S gesättigtes W. zers. [wenn es im Ueberschuß ist] über Nacht in einer verschlossenen Flasche vollständig zu PbS. JAMIESON (*Ann.* 58, (1846) 264). — Trocknes Cl liefert S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und festes Cyanchlorid. VÖLCKEL. COCl<sub>2</sub> in Toluol wird durch überschüssiges Pb(SCN)<sub>2</sub> unvollständig (selbst bei 100° in 30 Stdn. nur zu 1/3) in CO(SCN)<sub>2</sub> unter B. von PbCl<sub>2</sub>



verwandelt. A. E. DIXON (*Proc. Chem. Soc.* 18, (1902) 240).  $\text{SiCl}_4$  wird (in Benzol) zu  $\text{Si}(\text{SCN})_4$  umgesetzt. J. E. REYNOLDS (*Proc. Chem. Soc.* 22, (1906) 17; *J. Chem. Soc.* 89, (1906) 397). [s. a.  $\text{PbCl}(\text{SCN})$ .] — Organische Säuren werden beim Erhitzen in Nitrile übergeführt. KRÜSS. Lf. in h. Pyridin. H. GROSSMANN (*Ber.* 37, (1904) 562). Die Komplex-B. ist sehr ähnlich wie bei  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  [V, 2, 864]. A. ROSENHEIM u. R. COHN (*Ber.* 33, (1900) 1112). — Gef. 63.81% Pb (ber. 64.20), LIEBIG; 63.98, aus W. umkrist. 64.03; in dem gelben kristallinischen, etwas Bi enthaltenden 63.8 und 63.95 (ber. 64.09). HALL.

a<sup>2</sup>) *Pseudorhodanid*.  $\text{Pb}(\text{SCN})_6$  (?). — Aus Bleisalzen durch die K-Verb. — Gelb. WÖHLER.

b) *Basisch*. — S. a. unter a<sup>1</sup>) und BERSCH auf S. 194.

b<sup>1</sup>)  $\text{PbO}, \text{Pb}(\text{SCN})_2, x\text{H}_2\text{O}$ .  $\alpha$ ) *Wasserfrei*. — Der von LIEBIG in  $\beta$ ) gefundene Bleigehalt entspricht mehr  $\alpha$ ) (ber. 75.7 Pb). HALL (571).

$\beta$ ) *Mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . Oder  $\text{Pb}(\text{OH})(\text{SCN})$ . — 1. Man fügt zu wss. KSCN Bleiessig [oder umgekehrt, HALL] oder zunächst  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ , dann  $\text{NH}_3$ , und trocknet den reichlichen weißen käsigem Nd. LIEBIG (*Pogg.* 15, (1829) 546); PARNELL (*Phil. Mag.* [3] 17, (1840) 250). — 2. Kochen von unreinem  $\text{Pb}(\text{SCN})_2$  mit Wasser. HALL. — 3. Man setzt  $\text{NH}_3$  zu  $\text{Pb}(\text{SCN})_2$  bis zum Alkalischwerden der Fl. D. STRÖMHOLM (*Z. anorg. Chem.* 38, (1904) 441). — Gelbliches Pulver. LIEBIG. Aus sd. W. kleine Nadeln. HALL. Glühen im Glasrohr liefert ein  $\text{CO}_2$  enthaltendes Gasgemenge, ohne daß S sublimiert. — Unl. in W., LIEBIG; etwas l. in h. W., schwerer als  $\text{PbCl}_2$ , leichter als  $\text{PbCrO}_4$ . HALL. —  $\text{HNO}_3$  zers. beim Erwärmen heftig zu  $\text{PbSO}_4$  (109.76%); sehr wenig Pb geht in Lsg. Cl wirkt wie auf a<sup>1</sup>). LIEBIG.

|    |     |       | LIEBIG. | PARNELL. | HALL. | STRÖMHOLM. |
|----|-----|-------|---------|----------|-------|------------|
| Pb | 208 | 73.50 | 74.96   | 73.78    | 73.3  | 73.33      |
| O  | 16  | 5.65  |         |          |       |            |
| H  | 1   | 0.35  |         | 0.39     |       |            |
| C  | 12  | 4.24  |         | 4.20     |       |            |
| SN | 46  | 16.26 |         |          |       |            |

$\text{Pb}(\text{OH})(\text{CNS})$  283 100.00

Ber. 73.2% Pb, HALL; 73.40. STRÖMHOLM.

b<sup>2</sup>)  $6\text{PbO}, \text{Pb}(\text{SCN})_2, 2\text{H}_2\text{O}$  (?). — 1. Aus frisch gefälltem Bleihydroxyd [vgl.  $6\text{PbO}, \text{N}_2\text{O}_5, \text{H}_2\text{O}$ , S. 269] und 0.05 n. KSCN. Die Lsg. nimmt etwa  $\frac{1}{8}$  der möglichen Alkalität an. — 2. Aus  $\text{Pb}(\text{SCN})_2$  und wss. NaOH. — 3. Aus b<sup>1</sup>,  $\beta$ ) und 0.095 n. NaOH. Die Alkalität der Fl. verschwindet fast völlig. Ein Salz zwischen b<sup>1</sup>) und b<sup>2</sup>) scheidet sich nicht aus. — Nach (1) voluminöser Nd.; nach (2) gelbe Kristallkörner, wohl Pseudomorphosen nach  $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ . STRÖMHOLM (440).

|                  | Berechnet |       | STRÖMHOLM.<br>Gefunden |       |
|------------------|-----------|-------|------------------------|-------|
|                  | nach      | (1)   | (2)                    |       |
| Pb               | 85.38     | 84.64 | 84.67                  | 85.23 |
| H <sub>2</sub> O | 2.12      | 2.09  | 2.79                   | 2.55  |

Nach (1) war wohl ziemlich viel  $\text{CO}_2$  absorbiert. STRÖMHOLM (441).

b<sup>3</sup>) *Pseudoverbindung*.  $\text{Pb}(\text{OH})(\text{SCN})_3$  (?). — 1. Man reibt  $\text{H}(\text{SCN})_3$  mit konz. KOH zusammen, verd. mit viel W., fällt mit überschüssigem  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  und macht mit Essigsäure sauer. VÖLCKEL. — 2. Man löst durch sd. W. gereinigtes  $\text{H}(\text{SCN})_3$  in k. 10%ig. KOH und fällt mit  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . R. CALVET (*D. R.-P.* 263 231, 12. 6. 1912). — Gelbbrauner Nd. VÖLCKEL. Bei 100°

dauernd beständig. Unl. in W. Verd. Säuren zersetzen nicht. Ist mit KClO<sub>3</sub> oder KClO<sub>4</sub> als Initialzünder verwendbar. CALVET. — Die von VÖLCKEL gef. Zahlen (46.09% Pb, 10.55 C) passen auf die Formel Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>C<sub>2</sub>N<sub>4</sub>S<sub>3</sub>.

C. *Blei, Kohlenstoff, Selen und Stickstoff*. Pb(SeCN)<sub>2</sub>. *Bleiselencyanid*. — Aus KSeCN durch Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. — Citronengelber Nd. L. in sd. W. unter geringer Zers. Aus der Lsg. beim Erkalten gelbe Nadeln. Bei 100° nicht zers., aber feucht blaßrot. — Gef. 49.22% Pb, 5.72 C (ber. 49.62, 5.75). W. CROOKES (*Chem. Soc. Quart. J.* 4, (1851) 16; *Ann.* 78, (1851) 181; *J. prakt. Chem.* 53, (1851) 161).

## VI. Blei, Kohlenstoff und Halogene.

Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, *Bleihalogenidacetate*. *Allgemeines*. — S. a. unter PbCl<sub>2</sub>, PbBr<sub>2</sub>, PbJ<sub>2</sub>. — 1. Aus frisch gefälltem PbCl<sub>2</sub>, PbBr<sub>2</sub> oder PbJ<sub>2</sub> und Bleiacetat, meist in Ggw. von Essigsäure, die nur als Lösungsmittel wirkt, entstehen PbX.C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> oder PbX.C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>.Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. L. CARIUS (*Ann.* 125, (1863) 87). Bei PbCl<sub>2</sub> spielt die Natur des Lösungsmittels (W. oder Eisessig) eine Rolle. J. WHITE (*Am. Chem. J.* 35, (1906) 219 [II]); aus PbJ<sub>2</sub> bilden sich Verb. vom Typus MC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>.PbJ.C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. J. WHITE (*Am. Chem. J.* 31, (1904) 4 [I]). — 2. Aus Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und Alkylhalogeniden entstehen dieselben Verb. wie nach (1) im zugeschr. Rohr bei höherer Temp. CARIUS. PbCl<sub>2</sub> setzt sich im wesentlichen nicht um. WHITE (II, 222); PbJ<sub>2</sub> bildet mit Methyljodid 5PbJ.C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. J. WHITE u. J. M. NELSON (*Am. Chem. J.* 35, (1906) 229). — Weiß. Meist luftbeständig und zersetzbar durch W. — Einzelheiten und andere Eigenschaften s. bei den einzelnen Verb., besonders auch den Jodidacetaten.

VI<sup>a</sup>. *Blei, Kohlenstoff und Chlor*. A. *Bleichloridcarbonate*. a) Pb<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Lösen von Bleiweiß in (schon k.) MgCl<sub>2</sub>-Lsg., D. 1.16. Das daneben entstehende Mg(OH)<sub>2</sub> löst sich in überschüssigem MgCl<sub>2</sub>. H. HOF (*Chem. Ztg.* 34, (1910) 785; *Z. anorg. Chem.* 81, (1913) 45).

b) Pb<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. — Natürlich als *Hornbleierz*, *Hornblei* oder *Phosgenit*. — Neben andern Bleimineralen [Nähres S. 346] als *Neubildung* in den Schlacken von Laurion und im eisernen Hut. KÖCHLIN, LACROIX; am untern Ende des Kopfes eines unveränderten Cu-Nagels, der zur Befestigung von Bleiplatten am Holz eines Schiffes gedient und mit dem Wrack gegen 2000 Jahre im Meerwasser bei Mahdia (Tunis) gelegen hatte. A. LACROIX (*Compt. rend.* 151, (1910) 276).

b<sup>1</sup>) *Natürliches*. — Weiße, gelbliche, graue oder grüne kurze Säulen, auch in Zwischenfarben; diamantglänzend. Tetragonal; 1:1.0876. Prismatisch nach {001}; mit m {110}, h {210}, l {310}, am Ende c {001}, o {201}, p {203}, r {101}, x {111}, v {311}, s {211}. (001):(101) = 47° 24'; (001):(201) = 65° 19'; (001):(111) = 50° 58'; (001):(211) = 67° 39'. (111):(111) = 72° 43'; (211):(211) = 48° 52'. Deutliche Spaltbarkeit nach m, a und c. Positive Doppelbrechung: ω = 2.114; ε = 2.140. Von KOKSCHAROW. Vgl. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1908, II, 215). Formen auch bei G. VOM RATH (*Sitzungsber. Niederrh. Ges.* 1887, 130; *Z. Kryst.* 17, (1890) 102); A. LACROIX u. A. DE SCHULTEN (*Bull. soc. franc. minér.* 31, (1903) 86). — D. 6 bis 6.3; aus Matlock 6.305. C. F. RAMMELSBERG (*Pogg.* 85, (1852) 142). Härte 2.75 bis 3. — Schm. vor dem Lötrohr leicht, in der oxydierenden Flamme zu einer gelben Kugel, in der rednd. zu Pb. — Mittlerer Brechungsindex 2.120; Brechungsvermögen 0.572. H. C. SORBY (*Miner. Mag.* 2, (1878) 1; *Z. Kryst.* 3, (1879) 313). — Die durch Kathodenstrahlen erregte Lumineszenz hat eine ähnliche Farbe wie das Fluoreszenzlicht. A. POCHETTINO (*Atti dei Linc.* [5] 13, (1904) I, 301; 14, (1905) II, 220; *Z. Kryst.* 42, (1907) 59). — Schon k. W. zieht das PbCl<sub>2</sub> aus. L. in verd. HNO<sub>3</sub>. RAMMELSBERG.

b<sup>2</sup>) *Künstliches*. — 1. Erhitzen von  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  mit  $\text{COCl}_2$  im geschlossenen Rohr auf  $175^\circ$ . Bei  $250^\circ$  Mißerfolg, bei Zwischentemp. kleine Ausbeuten sehr ungleichmäßiger Kristalle. W. A. HAMOR u. H. E. GILL (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 47, (1919) 430). — 2. Schm. von  $\text{PbCl}_2$  mit  $\text{PbCO}_3$ . Die Bedingungen der Beständigkeit konnten nicht festgestellt werden. M. AMADORI (*Atti dei Lanc.* [5] 22, (1913) II, 366). — 3. Beim Kochen von 1 Mol. (oder mehr)  $\text{PbCl}_2$  und 1 Mol.  $\text{PbCO}_3$  mit W. bald. DÖBEREINER (*Schw.* 17, (1816) 256). S. a. J. J. BERZELIUS (*Neues Syst. Miner.*, deutsch von GMELIN u. PFAFF, Nürnberg 1816, 241). — 4. Erhitzen eines Gemenges von  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{PbCO}_3$  mit W. auf  $180^\circ$  im geschlossenen Rohr. Durch die Bestandteile verunreinigt. CH. FRIEDEL u. E. SARASIN (*Bull. soc. franç. minér.* 4, (1881) 175). — 5. In Anlehnung an die Entstehungsbedingungen in der Natur: Man gießt in ein 3 l-Gefäß 1.5 l k. gesättigte  $\text{PbCl}_2$ -Lsg., fügt 1 l frisch ausgekochtes W. hinzu, läßt in den Raum über der Fl. langsam  $\text{CO}_2$  strömen und wäscht nach 24 Stdn. die Kristalle, deren größter Teil auf der Fl. schwimmt, schnell mit k. W., A. und Ae. A. DE SCHULTEN (*Bull. soc. franç. minér.* 20, (1897) 191). — 6. Aus  $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$  durch  $\text{CO}_2$ . [Näheres bei  $\text{PbCO}_3$ , S. 454.] DE SCHULTEN.

Nach (3) weißes Pulver, DÖBEREINER; nach den andern Darstt. Kristalle wie das natürliche, dessen sonstige Eigenschaften es auch teilt. Nach (1) schwach gelbe gut ausgebildete Kriställchen. HAMOR u. GILL. Nach (4) vier- oder achtseitige Tafeln, senkrecht zur Tafelfläche isotrop, in andern Richtungen kräftig doppelbrechend;  $c\{001\}$  herrscht vor, mit  $m\{110\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $\alpha\{111\}$ . FRIEDEL u. SARASIN. Nach (5) durchsichtige lebhaft glänzende Prismen. Kombination wie nach (4). D<sup>16</sup>. 6.134. DE SCHULTEN (192). — Schm. (wie das natürliche) sehr leicht und verwandelt sich in höherer Temp. unter Kochen und Verlust von 7.75%  $\text{CO}_2$  in  $\text{Pb}_2\text{OCl}_2$ . DÖBEREINER. — W. macht schnell trübe. DE SCHULTEN (194). L. in verd.  $\text{HNO}_3$ . HAMOR u. GILL.  $\text{CO}_2$  führt die Kristalle bei Ggw. von W. in solche von  $\text{PbCO}_3$  über. DE SCHULTEN (194).

|                                |        | DE SCHULTEN.   |                   |        |                   |                       |          |
|--------------------------------|--------|----------------|-------------------|--------|-------------------|-----------------------|----------|
|                                |        | KLAP-<br>ROTH. | RAMMELS-<br>BERG. | SMITH. | KRUG<br>v. NIDDA. | Berechnet<br>nach (5) | Gefunden |
| $\text{PbCl}_2$                | 51.01  | 53.5           | 50.93             | 51.78  | 50.45             | Pb 75.97              | 75.97    |
| $\text{PbCO}_3$                | 48.99  | 48.4           | 48.85             | 48.22  | 49.44             | Cl 13.01              | 13.03    |
| $\text{PbCl}_2, \text{PbCO}_3$ | 100.00 | 101.9          | 99.38             | 100.00 | 99.89             | $\text{CO}_2$ 8.08    | 8.21     |

Aus Matlock. M. H. KLAPROTH (*Beitr. z. chem. Kenntnis der Mineralkörper*, Posen u. Berlin 1795/1815, III, 141); [neu ber.] RAMMELSBURG; SMITH (*Phil. Mag.* [4] 2, (1851) 121). — Aus der Grube Elisabeth bei Tarnowitz. KRUG v. NIDDA (*Z. d. Geol. Ges.* 2, (1850) 128). — Bei HAMOR u. GILL keine Analysen.

c) *Basisch* [?]. — Aus  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{NaOH}$ . G. LUNGE u. C. H. MAXWELL-LYTE (*Engl. P.* 13656, 13. 7. 1893).

B. *Bleichloridacetate*. a)  $\text{PbCl}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ .  $\alphaAllein [?]. — Vgl. S. 496. — 1. Man übergießt ein inniges Gemenge von frisch gefälltem  $\text{PbCl}_2$  und wasserfreiem  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  mit so viel Essigsäure, daß eine dickfl. M. entsteht. Diese erstarrt nach einigen Sekunden unter Erwärmung. — 2. Man bringt  $\text{PbCl}_2$  und Bleiacetat in ein zugeschm. Rohr und erhitzt nach dem Erstarren auf  $130^\circ$  bis  $140^\circ$ . — 3. Man erhitzt 1 Mol. Aethylchlorid, 2 Mol. entwässertes  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  und 1 Mol. Essigsäure im zugeschm. Rohr auf  $180^\circ$ , bis sich nach einigen Stunden die Kristalle nicht mehr vermehren. — 4. Aus b,  $\beta$ ) durch Essigsäure. — Nach (1) weiße nicht kristallinische M.; nach (2) und besonders groß (bis 4 mm lang) nach (3) durchsichtige, sehr stark glänzende monokline Prismen [Einzelheiten a. a. O., 90], meist sternförmig und zu Häufchen verwachsen oder schiefwinklige Durchkreuzungen. W.$

macht undurchsichtig und bildet ein Pulver, das sich unter Zurücklassung von etwas  $\text{PbCl}_2$  zu  $\beta$ ,  $\beta$ ) löst. A. macht undurchsichtig und liefert bei längerem Kochen ein weißes Pulver, das durch Waschen mit A. immer reicher an Cl wird, während sich  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  mit wenig  $\text{PbCl}_2$  auflöst. Swl. ohne Zers. in Essigsäure. — Gef. 11.81% Cl, 8.14 C, 1.14 H (ber. 11.76, 7.95, 0.99). **CARIUS** (90, 93).

$\beta$ ) *Mit 1 Mol.  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ .* — Durch Lösen von frisch bereitetem  $\text{PbCl}_2$  in einer l. Lsg. der etwa 18fachen Menge (15 Mol.: 1  $\text{PbCl}_2$ ) Bleiacetat in Eisessig. Die Verd. beeinflusst stark die für die Abscheidung der Kristalle nötige Zeit. In etwa 12 Stdn.: Man löst 2.7 g  $\text{PbCl}_2$  in sd. Lsg. von 50 g Bleiacetat in 60 bis 70 ccm Eisessig, saugt ab, wäscht sorgfältig mit k. Eisessig und entfernt dessen Ueberschuß über CaO im Exsikkator. Abgeänderte Bedingungen liefern ähnliche Ergebnisse. Die Verb. darf nicht zu lange über CaO bleiben. — Monokline Prismen. Verliert bei längerem Aufbewahren, namentlich gepulvert, etwas Essigsäure. W. zers. sofort, k. A. langsamer. Essigsäure verändert nicht und löst nicht. **WHITE** (II, 219).

|    | Berechnet |       | WHITE.<br>Gefunden |       |
|----|-----------|-------|--------------------|-------|
| Pb | 57.25     | 57.96 | 58.97              | 59.63 |
| Cl | 9.81      | 9.82  | 9.98               |       |
| C  | 13.28     | 12.58 | 10.92              | 10.98 |
| H  | 1.95      | 1.86  | 1.72               | 1.64  |

$\text{PbCl}_2, \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2, \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  würde verlangen 62.43% Pb, 10.69 Cl, 10.86 C, 1.52 H. **WHITE** (II, 221).

$\beta$ )  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2, \text{PbCl}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ .  $\alpha$ ) *Mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (?).* — Die Formel kommt vielleicht der Verb.  $\gamma$ ) [s. dort] zu. **WHITE** (II, 224).

$\beta$ ) *Mit 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  [?].* — Sehr wahrscheinlich etwas unrein. **WHITE** (II, 222). — 1. a,  $\alpha$ ) wird mit W. zers. — 2. Man schüttelt frisch gefälltes  $\text{PbCl}_2$  mit  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg., dunstet stark ein, preßt die M. zwischen Papier und krist. um. — Kristallmasse aus weißen seideglänzenden Prismen. Wird bei 100° wasserfrei; schm. vorher zu einer fadenziehenden Fl. L. in W., das entwässerte fast immer trübe (durch etwas  $\text{PbCO}_3$ ), mit einem Tropfen verd. Essigsäure klar. Essigsäure führt in a,  $\alpha$ ) über. — Gef. 5.01% Cl (ber. 5.21). **CARIUS**.

$\gamma$ ) *Mit  $\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ .* — Die Formel ist nach der Gefrierpunkterniedrigung wahrscheinlich. **WHITE** (II, 225). — Bildet sich in wss. Lsg. 1 Mol.  $\text{PbCl}_2$  erfordert 4 Mol.  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  zum Lösen. Statt W. kann ohne wesentliche Aenderung 60- bis 70%ig. A. als Lösungsmittel benutzt werden. Das beste ist etwas Essigsäure enthaltendes W. Schnellste und beste Ausbeute: Aus der sd. Lsg. von 5 g  $\text{PbCl}_2$  in der von 25 bis 27 g  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2, 3\text{H}_2\text{O}$  in 100 ccm W. und 1 bis 2 ccm Essigsäure. Man saugt ab, wäscht mehrmals schnell mit k. W., stellt mit k. W. und einem Tropfen Essigsäure eine verd. Lsg. her, läßt über konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verdunsten und trocknet in der Leere über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Die Bedingungen können weit abgeändert werden. Zuweilen, namentlich bei zu starker Konz. der Lsg. scheidet sich etwas  $\text{PbCl}_2$  aus, das abzufiltrieren ist. — Lange feine seideglänzende Nadeln, radial zu Büscheln vereinigt. Das Gew. nimmt in 3 Monaten über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nicht merklich ab, in 3 Stdn. bei 104° sehr wenig, in 6 Stdn. 5.13% (ber. 4.56), ohne konstant zu werden. Erweicht bei 83°, schm. gegen 193° unter Zers. und etwas Dunkler werden zu einer durchsichtigen Fl. — Ll. in k. W. Zu konz. Lsgg. scheiden etwas  $\text{PbCl}_2$  ab. Gefrierpunkterniedrigung 0.124, 0.151, 0.091, 0.110, Mittel 0.119, also Mol.-Gew. 166.7, d. h. Dissoziation in 4 einfache Mol. oder Zers. zu  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ . H. W. zers. beträchtlich. A. zieht, in der Wärme schneller,

$Pb(C_2H_3O_2)_2$  aus und hinterläßt einen Cl-reicheren Rückstand. Da auch  $PbCl_2$  in Lsg. geht, kann zuweilen der Auszug die ursprüngliche Verb. krist. lassen. Essigsäure wirkt viel stärker und zers. sofort unter Abscheidung von  $PbCl_2$ . WHITE (II, 222).

|    | Berechnet |       |       |       | WHITE.<br>Gefunden |        | Mittel |
|----|-----------|-------|-------|-------|--------------------|--------|--------|
|    | Pb        | 63.04 | 62.80 | 62.85 | 63.25              | 63.51  |        |
| Cl | 5.40      | 5.61  | 5.60  | 5.64  | 5.55               | 5.53   | 5.56   |
| C  | 12.81     | 10.53 | 10.47 | 10.58 | 10.82*             | 11.12* | 10.70  |
| H  | 1.69      | 1.73  | 1.85  | 1.88  | 1.52*              | 1.57*  | 1.71   |

\*) In einer Probe, die mehrere Monate über  $H_2SO_4$  gestanden hatte, also vielleicht etwas verändert war. — Die Formel  $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot PbCl \cdot C_2H_3O_2 \cdot 2H_2O$  [α] verlangt 62.47% Pb, 5.35 Cl, 10.87 C, 1.98 H. Der  $H_2O$ -Gehalt (5.44%) nähert sich dem Gew.-Verlust der Verb. bei 104°. WHITE (II, 224).

c) *Basisch.*  $5PbO, PbCl_2, 5Pb(C_2H_3O_2)_2, 30H_2O$ . Bzw.  $Pb_6O_5Cl(C_2H_3O_2)_6, 15H_2O$ . — War wohl sehr unrein. WHITE (I, 2). — Man löst  $PbCl_2$  in h. wss.  $2PbO, Pb(C_2H_3O_2)_2$ , setzt Essigsäure in geringem Ueberschuß zu, verdampft in schwacher Wärme und läßt abkühlen. — Um einen Mittelpunkt angeordnete farblose, perlmutterartige, stark glänzende Büschel feiner seidiger Nadeln. Schmeckt zuerst süß, dann zusammenziehend. Verwittert etwas an der Luft. Schm. im Kristallwasser bei 82°, siedet bei 109° und verliert dann sein  $H_2O$ . Ll. in W. A. scheidet  $PbCl_2$  ab. — Mehrere Analysen [die nicht angeführt sind] ergeben die Formel. POGGIALE (*Compt. rend.* 20, (1845) 1184; *Ann.* 56, (1845) 245); *J. prakt. Chem.* 35, (1845) 331).

C. *Bleiperchloratacetate. Bleiacetatoperchlorate.* — Aus  $Pb(C_2H_3O_2)_2$  und  $HClO_4$  entstehen [s. a. S. 479] die komplexen Verb.  $[Pb_2(C_2H_3O_2)_6]ClO_4$ ,  $[Pb_2(C_2H_3O_2)_8]ClO_4$ ,  $[Pb_3(C_2H_3O_2)_4](ClO_4)_2$  und  $[Pb(ClO_4)_4][Pb_4(C_2H_3O_2)_6]$ . R. WEINLAND mit R. STROH (*Z. angew. Chem.* 34, (1921) 354).

D. *Bleichloridcyanid.*  $Pb_8Cl_2(CN)_4$ . — Aus krist.  $PbCl_2$  und konz. KCN-Lsg. Waschen und Trocknen bei 100°. — Färbt sich beim Stehen schnell rotbraun unter teilweiser Zers. und Verlust von CN. Swl. in Wasser. F. P. VENABLE (*Am. Chem. J.* 10, (1888) 231).

|    | Berechnet |       | VENABLE.<br>Gefunden |       |
|----|-----------|-------|----------------------|-------|
|    | Pb        | 77.98 | 78.46                | 78.32 |
| Cl | 8.76      | 8.29  | 8.47                 | 8.76  |

E. *Bleichloridrhodanid.*  $PbCl(SCN)$ . — Man läßt frisch bereitetes und umkrist.  $PbCl_2$  mehrere Tage mit starker Lsg. von frisch dargestelltem und gereinigtem KSCN stehen, kocht die feste M. mit W. aus und läßt abkühlen. R. G. GRISSOM (*Am. Chem. J.* 10, (1888) 229). Bei centimol. Verhältnis der Bestandteile aus h. Lsgg. Bei andern Verhältnissen zeigen sich u. Mk., einzeln oder aneinander gelagert, auch  $PbCl_2$  und  $Pb(SCN)_2$ . Ch. H. HERTY u. T. R. BOGGS (*J. Am. Chem. Soc.* 19, (1897) 823). — Als Nebenprod. bei langem Digerieren oder beim Erhitzen von  $Pb(SCN)_2$  und  $SiCl_4$  in Benzol. J. E. RYLANDS (*Proc. Chem. Soc.* 22, (1906) 17; *J. Chem. Soc.* 89, (1906) 397). — Kristalle. Bis 150° keine Zers. GRISSOM. Lufttrockenes verändert sich in mehreren Monaten nicht; bei 100° getrocknetes wird teilweise gelb durch Persulfocyan. Wss.  $NH_3$  zieht Cl und SCN langsam aus; sd. hinterläßt nach 3 bis 4 Wochen nur Bleihydroxyd. VENABLE (230).

|             | GRISSOM. |        |       |
|-------------|----------|--------|-------|
|             | Pb       | 68.46  | 68.57 |
| Cl          | 11.91    | 12.34  |       |
| SCN         | 19.41    | 19.63  |       |
| $PbCl(SCN)$ | 99.78    | 100.54 |       |

**VI<sup>b</sup>. Blei, Kohlenstoff und Brom. A. Bleibromidcarbonat.**  $\text{Pb}_2\text{Br}_2\text{CO}_3$ . —

1. Kochen gleicher Mol.  $\text{PbBr}_2$  und  $\text{PbCO}_3$ . LÖWIG. — 2. Aus k.  $\text{PbBr}_2$ -Lsg. durch  $\text{CO}_2$  wie  $\text{Pb}_2\text{Cl}_2\text{CO}_3$  [S. 497]. Bei langer Einw. des  $\text{CO}_2$  nehmen die Kristalle infolge schwacher Reduktion einen schwärzlichen Ton an. A. DE SCHULTEN (*Bull. soc. franç. minér.* 20, (1897) 193). — Unl. Masse. LÖWIG. Farblose durchsichtige tetragonale Kristalle, kristallographisch und optisch wie  $\text{Pb}_2\text{Cl}_2\text{CO}_3$ . D<sup>15</sup>. 6.550. DE SCHULTEN. Schm. leicht und gibt dann das  $\text{CO}_2$  ab. LÖWIG. K. W. greift an, aber langsamer als  $\text{Pb}_2\text{Cl}_2\text{CO}_3$ . DE SCHULTEN. — Gef. 65.21% Pb, 25.53 Br, 6.65  $\text{CO}_2$  (ber. 65.30, 25.23, 6.94). DE SCHULTEN.

B. *Bleibromidacetat.*  $\text{PbBr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ . — 1. Erhitzen von  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  mit frisch gefälltem  $\text{PbBr}_2$  und Eisessig im zugeschm. Rohr auf 130° bis 140°. — 2. Aus Aethylbromid, 2 Mol.  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  und 1 Mol. Essigsäure im zugeschm. Rohr bei 180°. — Kleinere Kristalle als die Cl-Verb., isomorph damit; Verwachsungen nicht häufig. Von ähnlichen Eigenschaften wie die J-Verb. — Gef. 23.07% Br, 7.12 C, 0.99 H (ber. 23.15, 6.94, 0.87). CARIUS (91).

C. *Bleibromidrhodanide.* a)  $\text{PbBr}(\text{SCN})$ . — 1. Aus den h. Lsgg. der Bestandteile wie  $\text{PbCl}(\text{SCN})$  [S. 499]. HERTY u. BOGGS. — 2. Aus der h. Lsg. von  $\text{PbBr}_2$  in starkem wss.  $\text{KSCN}$ . Trocknen auf Papier und über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Schwach bräunliche Kristalle des regulären [im Original ersten] Systems. — Gef. 23.05% Br, 16.65 SCN (ber. 23.02, 16.85). VENABLE.

b)  $\text{Pb}_9\text{Br}_{16}(\text{SCN})_2$ . — Die Mutterlauge von a) wird mit  $\text{HBr}$  eingedampft. Getrocknet wie vor. — Gelbliche MM. undeutlicher Kristalle. — Gef. 3.46% SCN (ber. 3.56). VENABLE.

**VI<sup>c</sup>. Blei, Kohlenstoff und Jod. A. Bleijodidcarbonat.**  $\text{Pb}_2\text{J}_2\text{CO}_3$ . —

1. Man kocht  $\text{PbCO}_3$  mit  $\text{PbJ}_2$ -Lsg. so lange, bis das  $\text{PbJ}_2$  gel. bleibt. POGGIALE (*Compt. rend.* 20, (1845) 1185; *J. prakt. Chem.* 35, (1845) 331). — 2. Konnte aus k.  $\text{PbJ}_2$ -Lsg. durch  $\text{CO}_2$  wie  $\text{Pb}_2\text{Cl}_2\text{CO}_3$  [S. 497] nicht dargestellt werden. A. DE SCHULTEN (*Bull. soc. franç. minér.* 20, (1897) 193). — 3. Aus KJ und  $\text{KHCO}_3 + \text{Pb}(\text{HCO}_3)_2$ , wenn letzteres überwiegt. A. DITE (*Compt. rend.* 92, (1881) 1456; *Ann. Chim. Phys.* [5] 24, (1881) 239). — Gelb. Unl. in Wasser. POGGIALE. [Keine Analysen.]

B. *Bleijodidacetate.* a)  $\text{PbJ}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ . — Konnte nicht erhalten werden. Statt dessen bilden sich die Verbb. b) und c). WHITE (I, 4); WHITE u. NELSON (228). Die Verb. tritt wohl als Zwischenerzeugnis auf. WHITE u. NELSON (235). — Man erhitzt 1 Mol. Aethyljodid mit wenig mehr als 1 Mol.  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  und 1 Mol. Essigsäure im zugeschm. Rohr auf 140°, läßt erkalten, wäscht die Kristalle mit Essigsäure, preßt zwischen Fließpapier und trocknet über  $\text{CaO}$  in der Leere. CARIUS (92). So entsteht, auch mit Aethyljodid, überwiegend  $\text{PbJ}_2$ . WHITE (I, 6); WHITE u. NELSON (228). Bei mehr  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  und niedrigerer Temp. wird c) erhalten. WHITE u. NELSON. — Sehr stark glänzende monokline Kristalle, ähnlich denen der Cl-Verb. W. und A. zers. Wl. in Eisessig. — Gef. 32.13% J (ber. 32.28). CARIUS.

b)  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2, \text{PbJ}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2), \frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ . — Man löst 4 g  $\text{PbJ}_2$  in der sd. Lsg. von 50 g Bleiacetat in 100 ccm 93% ig. A. und 30 ccm Eisessig, wäscht unter Schütteln oder Rühren mit abs. A., der eine Spur  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  enthält, zuletzt auf dem Wittschen Filter an der Pumpe, und trocknet über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in der Leere. — Weiße monokline Prismen, gelegentlich Durchkreuzungszwillinge in Form eines lateinischen Kreuzes. Beständig an trockner Luft. — Beim Erhitzen in der Leere auf 77% geht  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ,

zunächst schnell, dann sehr langsam fort (gef. Gew.-Verlust 3.75, ber. 4.01). Erhitzen im Schmelzrohr färbt schwach gelblich, ergibt bei etwa 180° Anzeichen von Sintern, macht bei 192° pastig und liefert bei 202° bis 205° ohne sichtbare Zers. eine hell bernsteingelbe sehr viskose Fl. — W. und andere Lösungsmittel (A., Säuren) zers., während wasserfreie ätherische Salze und Kohlenwasserstoffe wenig oder nicht zu wirken scheinen. [S. a. beim NH<sub>4</sub>-Salz S. 502.] WHITE (I, 18).

|    | Berechnet |       | WHITE.<br>Gefunden |         |          |          |
|----|-----------|-------|--------------------|---------|----------|----------|
|    |           |       | I.                 |         |          | II.      |
| Pb | 55.34     | 56.67 | 56.63              | 56.51*) | 56.33    |          |
| J  | 16.96     |       | 16.33              | 16.55*) | 16.75    |          |
| C  | 11.23     |       |                    |         | 10.31**) | 10.54**) |
| H  | 1.48      |       |                    |         | 1.51**)  | 1.46**)  |

I. u. II. zwei verschiedene Proben. — \*) Länger gewaschen. — \*\*) Gef. von FOSSLER WHITE (I, 20).

c) Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·5PbJ(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>). — 1. 6 g Methyljodid und 12 g Bleiacetat (1:1 Mol.) werden mit 4 ccm Essigsäure und 4 ccm Eisessig (um das W. des nicht völlig trocknen Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> aufzunehmen) in einer kurzen geschlossenen Röhre, die im Wasserbad gedreht wird, 7 Stdn. auf 98° erhitzt. Man saugt auf einem Wittschen Filter ab, wäscht schnell mit k. A. und trocknet über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in einer teilweisen Leere. Die Ausscheidung der Verb. beginnt nach 1 Stde. Bei Ggw. von mehr Essigsäure oder von weniger Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> bildet sich PbJ<sub>2</sub>. — 2. Ebenso bei 70°. Nach 4 Stdn. beginnt die Abscheidung von PbJ<sub>2</sub>. Man filtriert davon ab, dunstet in einem Kolben auf einem Dampfheizkörper 10 Stdn. ein, trennt die unten abgeschiedenen Kristalle der Verb. von dem Ring von PbJ<sub>2</sub>, der sich an der Fl.-Oberfläche rund um den Kolben gebildet hat, und wäscht und trocknet wie bei (1). Nimmt man bei derselben Temp. 6 g Methyljodid und 6 g Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (2:1 Mol.) auf je 2 ccm Essigsäure und Eisessig, so scheidet sich nach 2 Stdn. die Verb., kein PbJ<sub>2</sub> aus. Bei 8 ccm Essigsäure bildet sich in kurzer Zeit PbJ<sub>2</sub>, nicht, wenn das Methyl- durch Aethyljodid ersetzt wird. — 3. Aus 6 g Methyljodid (1 Mol.), 10 g Bleiacetat (0.75 Mol.), 6 ccm Essigsäure und 2 ccm Eisessig zwischen 60 und 70° in 6 Stdn. Frei von PbJ<sub>2</sub>. — Weiße monokline Kristalle. WHITE u. NELSON (231).

|    | Berechnet | WHITE u. NELSON.<br>Gefunden |       |       |       |
|----|-----------|------------------------------|-------|-------|-------|
|    |           | nach                         | (1)   | (2)   | (3)   |
| Pb | 54.23     |                              | 53.94 | 53.98 | 54.55 |
| J  | 27.71     |                              | 27.53 | 27.37 | 27.35 |
| C  | 7.34      |                              | 7.18  | 7.43  | 7.13  |
| H  | 0.92      |                              | 0.88  | 0.89  | 0.92  |

C. Ammoniumbleijodidacetat. (NH<sub>4</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>·PbJ(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>). — Aus der h. Lsg. von PbJ<sub>2</sub> in der mäßig konz. von (NH<sub>4</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> in 80% ig. A. beim Abkühlen unter sehr verschiedenen Bedingungen. Scheidet sich häufig auch beim Kochen der Lsg. aus. Man wäscht auf Wittschem Filter an der Pumpe mit einem Gemisch von wasserfreiem Aethylacetat und gewöhnlichem starken A., in dem 2 bis 3% (NH<sub>4</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> gel. sind, und trocknet sofort über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in der Leere. Ein gelblicher Ton (wahrscheinlich oberflächliche Zers. zu PbJ<sub>2</sub>) beeinflusst die Zus. nicht. Er kann durch Schütteln mit wasserfreiem Aethylacetat in verstopfter Flasche und 24stündiges Stehenlassen unter gelegentlichem Schütteln entfernt werden. Aus der Mutterlauge beim Eindampfen weiße haarförmige Nadeln von (NH<sub>4</sub>)PbJ<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O, die am Lichte sofort hell schwefelgelb werden. — Feines kristallinisches Pulver, zuweilen 1 bis 2 mm lange rhombische Prismen. — Sehr unbeständig; zers. sich, besonders feucht, sehr schnell an der Luft und im Licht. — Erhitzen liefert PbJ<sub>2</sub>. Im Schmelzröhrchen wird die

Verb. schnell tief zitronengelb, sintert bei etwa 157° und schm. bei 166° bis 167° zu einer bernsteinfarbenen Fl., die erst bei starkem Unterkühlen zu einer PbJ<sub>2</sub>-ähnlichen M. erstarrt. — Swl. in der heißen Mutterlauge. (Unterschied vom K- und Na-Salz.) WHITE (I, 15). — Lösungsmittel wirken wie auf B, b). Dabei wird wohl zunächst PbJ·C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> abgespalten, dieses zerfällt nach  $2\text{PbJ}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) \rightleftharpoons \text{PbJ}_2 + \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  und das rückgebildete PbJ(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>) mit H<sub>2</sub>O in Pb(OH)J und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Die Rkk. streben anscheinend einem Gleichgewichtszustande zu. Bei der Einw. von W. zeigt sich die B. von PbJ<sub>2</sub> sofort durch die orange-gelbe Farbe des amorphen. Dieses wird langsam viel heller, zuletzt hell schwefelgelb durch B. von Pb(OH)J. Abs. A. zers. in mehreren Tagen wenig (gef. 30.73% J). WHITE (I, 21).

| Berechnet | WHITE. |       |       |       |       |       |       |
|-----------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|           | I      |       | II    |       | III   |       |       |
| Pb        | 44.03  |       | 44.02 |       | 43.9  | 44.12 |       |
| J         | 27.00  | 27.10 | 26.89 | 27.25 | 26.98 | 26.91 | 27.16 |

I, II, III von drei verschiedenen Darstt. WHITE (I, 17).

D. *Bleijodidrhodanid*. Pb<sub>2</sub>J(SCN)<sub>3</sub>. — Aus h. Lsgg. krist. die Bestandteile nebeneinander. CH. H. HERTY u. T. R. BOGGS (*J. Am. Chem. Soc.* 19, (1897) 823). — Aus der Lsg. von PbJ<sub>2</sub> in HSCN krist. nur PbJ<sub>2</sub>, ebenso aus der Lsg. äq. Mengen PbJ<sub>2</sub> und PbCl·SCN. — Aus der Lsg. von PbJ<sub>2</sub> in konz. KSCN-Lsg. — Beinahe weiße kleine glänzende Kristalle. H. W. zers. — Gef. 57.22% Pb (ber. 57.83). B. THORP (*Am. Chem. J.* 10, (1888) 231).

VII. **Blei, Kohlenstoff und Phosphor.** *Bleiacetylpyrophosphat*. Pb<sub>8</sub>[(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sub>2</sub>. — Man fällt aus der Lsg. von BaH(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in schwacher HNO<sub>3</sub> das Ba durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, neutralisiert die HNO<sub>3</sub> genau mit NH<sub>3</sub> und fällt mit Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. — Weißer Nd. Unl. in W.; ll. in schwachen Säuren. — Gef. 57.78% Pb (ber. 58.86). N. MENSCHUTKIN (*Compt. rend.* 60, (1865) 533).

VIII. **Bleisalze mit organischen Verbindungen.** *Allgemeines.* — Die Additionsverbb. sind sehr unbeständig. W. A., Ae. usw. zers. HJ. MANDAL (*Ber.* 54, (1921) 704). — PbSO<sub>4</sub>, PbCO<sub>3</sub> und Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> liefern mit Thioharnstoff keine Verbb. A. ROSENHEIM u. V. J. MEYER (*Z. anorg. Chem.* 49, (1906) 18).

VIII<sup>a</sup>. **Von Bleinitrat.** A. *Allgemeines.* — Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> verbindet sich mit Aminen der Fettreihe, Anilin, Toluidinen, Pyridin, Chinolin, Piperidin; schwerer mit Methyl- und Dimethylanilin. BR. LACHOWICZ (*J. prakt. Chem.* [2] 39, (1889) 100).

B. *Mit Aethylamin* [?]. — Aus festem Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und Aethylamin. — Weiß; unl. F. L. SHINN (*J. Phys. Chem.* 11, (1907) 538).

C. *Mit Anilin* [?]. — Anilin löst wenig Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Die Lsg. setzt bei langem Stehen ein weißes Pulver in winziger Menge ab. MANDAL (704).

D. *Mit Pyridin*. D<sup>1</sup>. *Bleinitrat-Pyridin*. Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·xC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N. a) *Allgemeines.* — Aus der Löslichkeitskurve [s. 256] ergibt sich, daß zwischen 19.4° und 110° mit der Lsg. die drei festen Verbb. mit 4, 3 und 2/3 Mol. Pyridin im Gleichgew. sind, und daß der Uebergangspunkt der ersten in die zweite bei 51°, derjenige der zweiten in die dritte bei 96° liegt. J. H. WALTON jr. u. R. C. JUDD (*J. Am. Chem. Soc.* 33, (1911) 1039). — Aus wss. Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> fällt durch Pyridin keine Verb. mit ihm, sondern Pb(OH)NO<sub>3</sub>, das Py. mech. einschließt. PINCUSOHN (I, 17).



b) *Mit  $\frac{2}{3}$  Mol. Pyridin.* — Die feste Phase in über  $95^\circ$  w. Lsgg. nach a) wird im Wasserbade bei der Temp., bei der sie herausgenommen worden ist, getrocknet. — Gef. 86.2%  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (ber. 86.27). WALTON u. JUDD.

c) *Mit 2 Mol. Pyridin.* — 1. Aus der h. filtrierten gesättigten Lsg. von  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  in sd. Pyridin nach kurzem Stehen. Absaugen. Trocknen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Das reichlich Pb und Pyridin enthaltende Filtrat gibt mit W. einen starken weißen Nd. [ $\text{Pb}(\text{OH})\text{NO}_3$ ?]. — 2. Aus der Lsg. von PbO in Pyridinnitrat. — Nach (1) deutlich klein kristallinisch. An der Luft leicht zers. unter Verlust von Pyridin. — Gef. nach (1) 42.63% Pb, 32.16  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  (ber. 42.42, 32.38). L. PINCUSOHN (*Beiträge zur Kenntnis der Pyridinverb., Dissert., Berlin* 1897, 19, 34 [I]; *Z. anorg. Chem.* 14, (1897) 384 [II]).

d) *Mit 3 Mol. Pyridin.* — 1. Man löst trocknes ( $120^\circ$ )  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  in h. Py. und trocknet auf Thon in Py.-Atm. W. SCHMUJLOW bei A. WERNER (*Z. anorg. Chem.* 15, (1897) 13). — 2. Die festen Phasen in den  $60^\circ$  bis  $95^\circ$  w. Lsgg. nach a) werden im Wasserbade bei der Temp., bei der sie herausgenommen worden sind, getrocknet. WALTON u. JUDD. — Gef. 2.93 u. 2.9 Mol. Py. auf 1 Mol.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , SCHMUJLOW; 58.93%  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (ber. 58.98). WALTON u. JUDD.

e) *Mit 4 Mol. Pyridin.* — Man filtriert die feste Phase nach a), die bei gewöhnlicher Temp. mit der Lsg. im Gleichgew. ist, ab und preßt zwischen Fließpapier. — Gef. im Mittel von mehreren Best. 59.11 [?] %  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (ber. 51.16). WALTON u. JUDD.

D<sup>2</sup>. *Pyridinbleinitrat.*  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N.HNO}_3, \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . — Man versetzt wss. Pyridinnitrat mit festem  $\text{PbCl}_2$  in reichlicher Menge, filtriert, läßt stehen, saugt ab und trocknet über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Gelbe Kristalle. Zerz. sich an der Luft ziemlich leicht (riecht deshalb nach Py.), zuerst schnell, dann immer langsamer. Reines  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  wurde nicht erhalten. — Gef. 16.87%  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , 43.51 Pb (ber. 16.75, 43.64). PINCUSOHN (I, 27; II, 389).

E. *Mit Thioharnstoff.* — S. Nachträge.

VIII<sup>b</sup>. *Von Bleisulfaten. Mit Anilin und Homologen.* A. *Von Blei(2)-sulfat* [?]. — Anilin löst Spuren  $\text{PbSO}_4$ . MANDAL (704). Die Verb. konnte durch Lösen von PbO in Pyridinsulfat nicht erhalten werden. PINCUSOHN (I, 34).

B. *Von Blei(4)-sulfat.* a) *Anilinblei(4)-sulfat.*  $(\text{C}_6\text{H}_5, \text{NH}_3)_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_3$ . — Darst. entsprechend  $(\text{NH}_4)_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_3$  [s. 313]. — Gelber kaum kristallinischer Nd. ELBS u. FISCHER (347).

b) *Alkylanilinblei(4)-sulfate.* — Aehnlich a). ELBS u. FISCHER.

VIII<sup>c</sup>. *Von Bleichloriden.* VIII<sup>c.1</sup>. *Von  $\text{PbCl}_2$ .* A. *Mit Alkyl- und Alkylenaminen.* — Näheres nicht bekannt. — *Mit Aethylendiamin* [?]. — Siehe WERNER auf S. 340.

B. *Mit Anilin.*  $\text{PbCl}_2, 3\text{C}_6\text{H}_5, \text{NH}_2$ . *Trianilino-bleichlorid.* — Man erwärmt  $\text{PbCl}_2$  aus dem Wasserbade mit Anilin unter zeitweiligem Schütteln, filtriert nach 1 Stde., reibt einige Tropfen der Lsg. auf einem Uhrglase mit einem Glasstabe, impft mit den gewöhnlich nach 24 stündigem Stehen erhaltenen Kristallen die Hauptlsg., saugt nach 2 Tagen scharf ab und trocknet bei  $15^\circ$  unter Lichtabschluß. Ohne Impfung dauert die Krist. manchmal Wochen. — Weiße verfilzte Nadeln. D<sup>18</sup>. 1.98. — Bei  $20^\circ$  geht Anilin, be-

sonders bei Belichtung, fort; vollständig in etwa 2 Tagen; schnell bei 100°; bei 15° über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> viel langsamer, in 4 Monaten etwa  $\frac{1}{3}$ . Zerfällt unter Anilin bei 83° bis 85° in PbCl<sub>2</sub> und Anilin. — W. scheidet Anilin ab; A., Ae., CS<sub>2</sub> lösen es vollständig heraus. — Gef. 37.27% Pb, 13.01 Cl, 50.07 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> (ber. 37.17, 12.72, 50.11). MANDAL (705).

C. Mit Pyridin und Homologen. C<sup>1</sup>. Mit der Base Pyridin. PbCl<sub>2</sub>, xC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N.

a) *Allgemeines.* — Die Löslichkeit von PbCl<sub>2</sub> (umkrist., vollkommen trocken) in Pyridin (eine Woche über geschm. NaOH getrocknet, Fraktion zwischen 114° und 115°) steigt mit der Temp. mehr oder weniger regelmäßig ohne Knickpunkt, nämlich

| bei t°                           | − 20  | 0     | + 22  | 44    | 65    | 76    | 90   | 94   | 102  |
|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|
| g PbCl <sub>2</sub> in 100 g Py. | 0.303 | 0.364 | 0.459 | 0.559 | 0.758 | 0.893 | 1.07 | 1.12 | 1.31 |

Sehr wahrscheinlich ist deshalb nur PbCl<sub>2</sub>, 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N eine bestimmte Verb. Die sonst beschriebenen dürften durch Zers. (bei der nicht angegebenen Temp. der Darst.) daraus entstanden sein. G. W. HEISE (*J. Phys. Chem.* 16, (1912) 377). [Die Angaben der anderen Forscher scheinen der Berechtigung letzterer Annahme zu widersprechen. P.] — Der Nd., den Py. in wss. PbCl<sub>2</sub> erzeugt, schließt Py. nur mech. ein. PINCUSOHN (I, 18).

b) Mit  $\frac{3}{4}$  Mol. Pyridin [?]. — 1. Aus der filtrierten Lsg. von PbCl<sub>2</sub> in sd. Pyridin nach einigem Stehen. Absaugen. Trocknen über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 2. Aus der Lsg. von PbO in wss. Pyridinchlorhydrat. — Weiße Nadeln. Sehr zerfließlich; riecht deshalb stark nach Pyridin. PINCUSOHN (I, 18, 34; II).

c) Mit 1 Mol. Pyridin [?]. — Man kocht PbO<sub>2</sub> mit der Lsg. von Pyridin in überschüssiger HCl, filtriert schnell, saugt die aus der gelbbraunen Fl. (die wohl sich schnell unter Cl-Entw. zersetzendes PbCl<sub>4</sub> enthält) sofort kristallisierende Verb. ab und wäscht mit abs. A. und Ae. Aus dem Filtrat wird durch A. und Ae. ein dunkles Oel abgeschieden. — Weiße Kriställchen. F. REITZENSTEIN (*Z. anorg. Chem.* 18, (1898) 289).

|                                 |           | PINCUSOHN.   |              | REITZENSTEIN. |  |
|---------------------------------|-----------|--------------|--------------|---------------|--|
| b)                              | Berechnet | Gefunden (1) | c) Berechnet | Gefunden      |  |
| Pb                              | 61.26     | 61.18        | Cl 19.99     | 20.48         |  |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N | 17.62     | 17.79        | N 3.92       | 4.04 3.86     |  |

d) Mit 1  $\frac{1}{3}$  Mol. Pyridin [?]. — Aus der Lsg. von PbCl<sub>2</sub> (15 g) in sd. Pyridin (100 cem). — Farblose dünne lange Nadeln. Selbst gut getrocknete Kristalle zeigen noch Pyridingeruch. Das Pyridin kann durch Lösungsmittel ohne Zers. der Verb. nicht entfernt werden. A. CLASSEN u. B. ZAHORSKI (*Z. anorg. Chem.* 4, (1893) 109).

|    |           | CLASSEN u. ZAHORSKI. |  |
|----|-----------|----------------------|--|
|    | Berechnet | Gefunden             |  |
| Pb | 53.8      | 53.74                |  |
| Cl | 18.45     | 18.45 18.43          |  |

e) Mit 2 Mol. Pyridin. — Aus der k. gesättigten Lsg. von PbCl<sub>2</sub> in Py. [Auf porösem Thon in Py.-Atm. getrocknet?] — Nadeln. Verliert Py. sehr schnell an der Luft. — Gef. 33 bis 35% Py. (ber. 36.2). HEISE.

C<sup>2</sup>. Mit den Chlorhydraten der Basen. a) Mit Pyridinchlorhydrat. a<sup>1</sup>) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N.HCl, 2PbCl<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O. — Stehen der filtrierten Lsg. von PbCl<sub>2</sub> in wss. Pyridinchlorhydrat. Absaugen. Trocknen, zuletzt über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Weiße glänzende geruchlose feine Nadeln. Luftbeständig. PINCUSOHN (I, 22; II, 386).

|                                 | Berechnet | PINCUSOHN.<br>Gefunden |       |
|---------------------------------|-----------|------------------------|-------|
| C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N | 11.19     | 11.26                  | 11.28 |
| Pb                              | 58.36     | 58.29                  |       |
| Cl                              | 25.14     | 25.27                  |       |

a<sup>2</sup>) C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.HCl.PbCl<sub>2</sub>. — Man fügt allmählich Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. zu überschüssiger starker Pyridinchlorhydratlsg., wobei der durch jeden Tropfen hervorgebrachte Nd. sich sofort wieder löst, läßt kurze Zeit stehen und wäscht mit A.-Ae.-Gemisch. — Glänzende kleine Kristalle. — Gef. 52.85% Pb, 26.93 Cl (ber. 52.61, 27.07). R. L. DATTA u. I. N. SEN (*J. Am. Chem. Soc.* **39**, (1917) 754).

a<sup>3</sup>) 4C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N.HCl.3PbCl<sub>2</sub>. — Konnte nicht erhalten werden. PINCUSOHN. — Aus der filtrierten Lsg. von PbCl<sub>2</sub> in h. Pyridinchlorhydrat. Trocknen auf Thon und längere Zeit zwischen Fließpapier unter Druck. — Glänzende Nadeln. HCl und A. scheiden PbCl<sub>2</sub> ab. CLASSEN u. ZAHORSKI (109).

|    | Berechnet | CLASSEN u. ZAHORSKI.<br>Gefunden |       |
|----|-----------|----------------------------------|-------|
| Pb | 48.4      | 48.29                            |       |
| Cl | 27.44     | 27.34                            | 27.38 |

b) Mit *Picolinchlorhydrat*. b<sup>1</sup>) C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N.HCl.2PbCl<sub>2</sub>. — Aus der reichlichen Lsg. von krist. PbCl<sub>2</sub> in sd. Picolinchlorhydrat nach dem Filtrieren. — Weiße glänzende tetragonale Blättchen. Aus picolinhaltigem A. oder HCl umkristallisierbar. Bei 80° bis 90° zers. W. u. A. scheiden PbCl<sub>2</sub> ab. WM. GOEBBELS (*Ber.* **28**, (1895) 793). [Keine Analyse.]

b<sup>2</sup>) C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N.HCl.PbCl<sub>2</sub>. *α-Verbindung*. — Wie die Pyridinverb. — Weiß. Schm. nicht. Bei hoher Temp. nicht zers. — Gef. 50.74% Pb, 26.33 Cl (ber. 50.81, 26.14). DATTA u. SEN (754).

c) Mit *Lutidinchlorhydrat*. C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N.HCl.2PbCl<sub>2</sub>. — Aus gesättigter Lsg. von PbCl<sub>2</sub> in sd. Lutidinchlorhydrat beim Erkalten als feste M.; aus verdünntern Lsgg. tetragonale Blättchen. GOEBBELS (794). [Keine Analyse.]

D. Mit *Chinolinchlorhydrat*. a) *Von nicht angegebener Zusammensetzung*. — Scheint sich beim Lösen von 2C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N.HCl.PbCl<sub>4</sub> in k. konz. HCl zu bilden und aus der längere Zeit gekochten Lsg. dieser Verb. in Chinolinchlorhydrat zu krist. — Weiß. CLASSEN u. ZAHORSKI (106).

b) C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N.HCl.PbCl<sub>2</sub>. — Wie die Pyridinverb. [s. oben]. — Weißer Nd. — Gef. 46.23% Pb, 24.17 Cl (ber. 46.68, 24.02). DATTA u. SEN (754).

E. Mit *Diäthylphenylbenzylammoniumchlorid*. N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)Cl.PbCl<sub>2</sub>. — Sofort aus starker Lsg. des Chlorids durch Zusatz von Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. — Graubrauner Nd. — Gef. 37.17% Pb, 19.08 Cl (ber. 37.41, 19.24). DATTA u. SEN (755).

F. Mit *Formamid*. PbCl<sub>2</sub>.H.CO.NH<sub>2</sub>. — Wahrscheinlich. — Wochenlanges Schütteln von PbCl<sub>2</sub> mit mehrmals erneuertem Formamid. — Elektrolyse der Lsg. a. a. O., 425. — Gef. in 0.4650 g trocknen Bodenkörpers 0.2981 g Pb, 0.1032 g Cl. H. RÖHLER (*Z. Elektrochem.* **16**, (1910) 433).

G. Mit *Thioharnstoff*. PbCl<sub>2</sub>.2CS.N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. — Man trägt in sd. konz. Thioharnstofflsg. frisch gefälltes PbCl<sub>2</sub> im Ueberschuß ein, filtriert und läßt erkalten. A. CLAUS (*Ann.* **179**, (1875) 132). Man trägt so lange

PbCl<sub>2</sub> ein, wie es sich noch leicht löst. Auch aus Lsgg. mit mehr Thioharnstoff. A. ROSENHEIM u. V. J. MEYER (*Z. anorg. Chem.* 49, (1906) 17). — Weiße lange Nadeln, ROSENHEIM u. MEYER; prächtig irisierend. CLAUS.

| Berechnet |       | CLAUS.<br>Gefunden |       | ROSENHEIM u. MEYER.<br>Gefunden |       |
|-----------|-------|--------------------|-------|---------------------------------|-------|
| Pb        | 48,13 | 47,56              | 47,65 | Pb                              | 48,10 |
| C         | 5,58  | 6,01               | 6,34  | Cl                              | 16,48 |
| H         | 1,86  | 2,31               | 2,28  |                                 | 16,74 |

VIII<sup>c.2</sup>. Von PbCl<sub>4</sub>. A. *Allgemeines über die Verbindungen mit fetten und aromatischen Aminen.* — Aus der Lsg. von PbCl<sub>4</sub> in Chloroform durch das Amin. Konz. PbCl<sub>4</sub>-Lsg. zers. die aromatischen Amine zu blauen, purpurfarbenen oder grünen Lsgg. und harzigen Stoffen. — Amorphe Ndd. Luftbeständig. Glühen hinterläßt PbCl<sub>2</sub>. W. zers. Alkalihydroxyd fällt Pb(OH)<sub>2</sub>. J. M. MATTHEWS (*J. Am. Chem. Soc.* 20, (1898) 818, 838).

B. *Mit Alkylaminen und Alkyl(auch Alkylen)ammoniumchloriden.* PbCl<sub>4</sub>, 4R<sup>1</sup>.NH<sub>2</sub> und 2R<sup>1</sup>.NH<sub>2</sub>.HCl, PbCl<sub>4</sub> oder [R<sup>1</sup>.NH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>PbCl<sub>4</sub>. *Alkylammoniumhexachloroplumbate.* a) *Mit Methylverbindungen.* a<sup>1</sup>) *Monomethylamin.* α) *Base.* PbCl<sub>4</sub>, 4CH<sub>3</sub>.NH<sub>2</sub>. — Einleiten der Dämpfe von Methylamin in eine Lsg. von PbCl<sub>4</sub> in Chloroform. — Weiß. Luftbeständig. — Gef. 44,17% Pb, 29,32 Cl, 11,42 N (ber. 43,76, 30,02, 11,84). MATTHEWS (827).

β) *Chlorhydrat.* [CH<sub>3</sub>.NH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>PbCl<sub>6</sub>. — Aus überschüssigem H<sub>2</sub>PbCl<sub>6</sub> und CH<sub>3</sub>.NH<sub>2</sub>.HCl nach einiger Zeit, schneller beim Schütteln. [Weiteres s. S. 345.] — Schmutzig gelbe Blättchen (vielleicht regulär, unregelmäßig zackig begrenzt, mit schlieriger Oberfläche). An der Luft ziemlich leicht zers. — Gef. 43,18% Pb (ber. 42,79). M. WISSMÜLLER (*Zur Kenntnis des vierwert. Bleis, Dissert., Erlangen 1916, 26*) [schon 1913 ausgeführt]; A. GUTBIER u. M. WISSMÜLLER (*J. prakt. Chem.* [2] 90, (1914) 500). [Letztere Literaturangabe auch im folgenden zu WISSMÜLLER zuzufügen.]

a<sup>2</sup>) *Dimethylammoniumchlorhydrat.* [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.NH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>PbCl<sub>6</sub>. — Aus stark konz. Lsgg. der Bestandteile sofort, leichter beim Ueberleiten von Cl. — Hellgelbe feine Nadelchen; lange scharf begrenzte schwach doppelbrechende Prismen, meist durch die Basis, vereinzelt auch durch Pyramiden begrenzt, mit gerader Auslöschung; wohl tetragonal oder rhombisch. — Gef. 40,83% Pb (ber. 40,45). WISSMÜLLER (27).

a<sup>3</sup>) *Trimethylammoniumchlorhydrat.* [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.NH]<sub>2</sub>PbCl<sub>6</sub>. — Wie a<sup>2</sup>). — Hellgelbe kleine reguläre Oktaeder. — Gef. 37,92% Pb (ber. 38,35). WISSMÜLLER (27).

a<sup>4</sup>) *Tetramethylammoniumchlorid.* [(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.N]<sub>2</sub>PbCl<sub>6</sub>. — 1. Entsprechend der Aethylverb. R. J. MEYER u. H. BEST (*Z. anorg. Chem.* 20, (1900) 191). — 2. Bei mäßiger Konz. der Bestandteile sofort. WISSMÜLLER (28). — Schön krist. MEYER u. BEST. Hellgelber äußerst fein kristallinischer Nd. Swl. in HCl. — Gef. 36,24% Pb (ber. 36,45). WISSMÜLLER. [Bei M. u. B. keine Analyse.]

b) *Mit Aethylverbindungen.* b<sup>1</sup>) *Monoäthylamin.* α) *Base.* PbCl<sub>4</sub>, 4C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.NH<sub>2</sub>. — Aethylamin gibt in der Lsg. von PbCl<sub>4</sub> in Chloroform einen gelben Nd., der durch mehr Aethylamin weiß wird. — Gef. 39,76% Pb, 26,52 Cl, 10,32 N (ber. 39,13, 26,84, 10,59). MATTHEWS (828).

β) *Chlorhydrat.* [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.NH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>PbCl<sub>6</sub>. — Aus der Mischung der Bestandteile nach kurzer Zeit. — Zitronengelbe glänzende sehr dünne Blättchen [ähnlich a<sup>1</sup>, β)]. An der Luft bald zers. — Gef. 40,97% Pb (ber. 40,45). WISSMÜLLER (28).

b<sup>2</sup>) *Diäthylaminchlorhydrat*. [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.NH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>PbCl<sub>6</sub>. — 1. Aus alkoh. HCl-Lsg. von PbO<sub>2</sub> und Diäthylaminchlorhydrat. MEYER u. BEST. — 2. Aus der Mischung der Bestandteile sogleich. WISSMÜLLER (28). — Schön krist. Besonders beständig. MEYER u. BEST. — Zitronengelbe feine Plättchen und Nadelchen; gerade Prismen mit meist pyramidaler Begrenzung, häufig schräg, parallel mit den Prismenkanten verwachsen; starke Doppelbrechung; sehr lebhaft Interferenzfarben. WISSMÜLLER (29). — Gef. 37.94, 37.41% Cl (ber. 37.47), MEYER u. BEST.; 36.59 Pb (ber. 36.45). WISSMÜLLER.

b<sup>3</sup>) *Triäthylaminchlorhydrat*. [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>.NH]<sub>2</sub>PbCl<sub>6</sub>. — 1. Entsprechend b<sup>2</sup>). MEYER u. BEST. — 2. Aus sehr hoch konz. Lsgg. der Bestandteile in etwa 24 Stdn. WISSMÜLLER (29). — Schön krist. MEYER u. BEST. — Kräftig gelbe sehr große monokline Tafeln mit meist schiefer, auf einigen Flächen gerader Auslöschung. — Gef. 32.92% Pb (ber. 33.18). WISSMÜLLER. [Bei M. u. B. keine Analyse.]

b<sup>4</sup>) *Tetraäthylammoniumchlorid*. [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>.N]<sub>2</sub>PbCl<sub>6</sub>. — Aus der Mischung der Bestandteile schnell. — Gelber äußerst fein pulvriger Nd., u. Mk. verfilzte schwach doppelbrechende Kriställchen. — Gef. 30.33% Pb (ber. 30.45). WISSMÜLLER (29).

c) *Mit Propylverbindungen*. c<sup>1</sup>) *Monopropylamin*. α) *Base*. PbCl<sub>4</sub>, 4C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>.NH<sub>2</sub>. — Propylamin gibt mit der Lsg. von PbCl<sub>4</sub> in Chloroform einen dunkel rötlichbraunen Nd., der bald in einen schwach gelblich getönten, fast weißen übergeht. — Gef. 30.56% Pb, 20.39 Cl, 7.82 N (ber. 30.22, 20.73, 8.28). MATTHEWS (829).

β) *Chlorhydrat*. [C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>.NH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>PbCl<sub>6</sub>. β<sup>1</sup>) *n-Verbindung*. — Aus dem Gemisch der Bestandteile sofort. — Hellgelber kristallinischer Nd.; u. Mk. kurze gedrungene Prismen mit spitzer Begrenzung, schwacher Doppelbrechung und gerader Auslöschung; tetragonal oder rhombisch. — Gef. 38.85% Pb (ber. 38.35). WISSMÜLLER (30).

β<sup>2</sup>) *i-Verbindung*. — Augenblicklich hellgelbe sehr feine Kriställchen. Bedeckt sich schon beim Trocknen mit weißen Kriställchen von PbCl<sub>2</sub>. WISSMÜLLER (30).

c<sup>2</sup>) *Dipropylaminchlorhydrat*. [(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>.NH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>PbCl<sub>6</sub>. — Aus dem Gemisch in 12 Stdn. Meist mit Dipropylaminchlorhydrat verunreinigt. — Hellgelbe Kriställchen; u. Mk. offenbar monokline lange dünne Prismen mit basischer Begrenzung, einzeln Verwachsungszwillinge; starke Doppelbrechung; lebhaft Interferenzfarben, Auslöschungsschiefe 28°. — Gef. 32.29% Pb (ber. 33.18). WISSMÜLLER (30).

c<sup>3</sup>) *Tripropylaminchlorhydrat*. [(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>.NH]<sub>2</sub>PbCl<sub>6</sub>. — Aus dem Gemisch ziemlich schnell und reichlich. — Orangegelbes Netzwerk sehr feiner Nadelchen; u. Mk. lange rhombische Prismen mit basischer oder pyramidaler Begrenzung, gerader Auslöschung und hohen Interferenzfarben. — Gef. 29.13% Pb (ber. 29.25). WISSMÜLLER (31).

d) *Mit Butylverbindungen*. d<sup>1</sup>) *Monobutylaminchlorhydrat*. [C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.NH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>PbCl<sub>6</sub>. — Aus den Bestandteilen schnell. WISSMÜLLER (31).

α) *n-Verbindung*. — Leuchtend gelbes äußerst feines kristallinisches Pulver; u. Mk. verfilzt, stark doppelbrechend, mit vereinzelt gerade auslöschenden gedrungenen Prismen. Verhältnismäßig wenig l. in HCl. — Gef. 36.05% Pb (ber. 36.45). WISSMÜLLER (31).

β) *i-Verbindung*. — Hellgelbes feines Pulver. Zers. sich beim Trocknen. WISSMÜLLER (32).

d<sup>2</sup>) *Dibutylaminchlorhydrat*. [(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>.NH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>PbCl<sub>6</sub>. *i-Verbindung*. — Aus der stark konz. Lsg. der Bestandteile. — Gelbes Pulver. Ziemlich schnell zers. — Gef. 29.97% Pb (ber. 30.45). WISSMÜLLER (32).

d<sup>3</sup>) *Tributylaminchlorhydrat*. [(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>.NH]<sub>2</sub>PbCl<sub>6</sub>. *i-Verbindung*. — Sehr schwierig rein. — Leuchtend gelbe fein verfilzte winzige Nadelchen. In 3 Tagen völlig zers. — Gef. 25.45% Pb (ber. 26.14). WISSMÜLLER (32).

e) *Mit Amylverbindungen*. e<sup>1</sup>) *Monoamylaminchlorhydrat*. [C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>.NH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>PbCl<sub>6</sub>. *i-Verbindung*. — Sehr schwierig aus den Bestandteilen. — Gelbe verfilzte Nadelchen. Sehr leicht zers. — Gef. 34.29% Pb (ber. 34.74). WISSMÜLLER (33).

e<sup>2</sup>) *Diamylaminchlorhydrat*. [(C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>.NH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>PbCl<sub>6</sub>. *i-Verbindung*. — Aus dem Gemisch allmählich. — Gelber fein pulveriger Nd.; u. Mk. vereinzelt Oktaeder. Bei längerem Liegen an der Luft zers. — Gef. 27.77% Pb (ber. 28.13). WISSMÜLLER (33).

e<sup>3</sup>) *Triamylaminchlorhydrat*. [(C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>.NH]<sub>2</sub>PbCl<sub>6</sub>. *i-Verbindung*. — Fällt leicht aus Oel, das durch Reiben sofort kristallinisch wird. — Wein- gelbe Kriställchen. — Gef. 23.83% Pb (ber. 23.63). WISSMÜLLER (33).

f) *Mit Allylaminchlorhydrat*. [C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>.NH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>PbCl<sub>6</sub>. — Aus dem Gemisch der Bestandteile nach 30 Min. langem Einleiten von Cl. — Gelbe lange Nadeln. Zers. sich beim Filtrieren. WISSMÜLLER (32).

g) *Mit Aethyldiammoniumchlorhydrat*. [C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>PbCl<sub>6</sub>. — Beim Mischen der gel. Bestandteile sofort. — Gelbes Kristallmehl. Schnell zers. — Gef. 42.28% Pb (ber. 42.97). WISSMÜLLER (34); GUTBIER u. WISSMÜLLER (506).

h) *Mit Propyldiammoniumchlorhydrat*. [C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>PbCl<sub>6</sub>. — Ähnlich g). Analysenrein nur zufällig. — Gelbes Kristallpulver. Sehr leicht zers. — Gef. 41.02% Pb (ber. 41.76). WISSMÜLLER (34); GUTBIER u. WISSMÜLLER.

C. *Mit Anilin und seinen Homologen*. a) *Anilin*. PbCl<sub>4</sub>.3C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH<sub>2</sub>. — Aus der verd. Lsg. von PbCl<sub>4</sub> in Chloroform durch Anilin. Eine konzentrierte Lsg. gibt unter heftiger Einw. wahrscheinlich dieselben chlorierten Verbb. (Anilinviolett, Mauvein, Rosanilin, Triphenyldiaminblau) wie SnCl<sub>4</sub>. — Dunkelgrün. Beständig. — Gef. 32.22% Pb, 22.94 Cl, 6.90 N (ber. 32.96, 22.61, 6.69). MATTHEWS (832).

b) *Monomethylanilin*. — Aus der alkoh. HCl-Lsg. von PbO<sub>2</sub> durch Monomethylanilin. — Zitronengelbe besonders schön krist. Blättchen. MEYER u. BEST.

c) *Toluidin*[?]. — Toluidin wird selbst durch sehr verd. Lsg. von PbCl<sub>4</sub> in Chloroform zu einer tief purpurfarbenen Lsg. (wie durch Chlorkalk oder SnCl<sub>4</sub>) zers. MATTHEWS (833).

D. *Mit Pyridin und seinen Homologen*. a) *Pyridin*. a<sup>1</sup>) *Mit der Base*. PbCl<sub>4</sub>.2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N. — Aus der Lsg. von PbCl<sub>4</sub> in Chloroform durch Pyridin. — Blaßgelber Nd. Beständiger als die entsprechenden Verbb. des ZrCl<sub>4</sub> und ThCl<sub>4</sub>. — Gef. 40.26% Pb, 27.46 Cl, 5.21 N (ber. 40.83, 28.01, 5.52). MATTHEWS (834).

a<sup>2</sup>) *Chlorhydrat*. α) 2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.HCl.PbCl<sub>4</sub>. *Pyridiniumhexachloroplumbat*. [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NH]<sub>2</sub>PbCl<sub>6</sub>. — 1. Aus H<sub>2</sub>PbCl<sub>6</sub> und der Lsg. von 1 bis 2% Pyridin in mäßig verd. HCl. Sonst wie bei (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PbCl<sub>6</sub> [S. 362]. K. ELBS u. R. NÜBLING (*Z. Elektrochem.* 9, (1903) 778). — 2. Aus der mehr oder weniger konz. Lsg. der Bestandteile. WISSMÜLLER (34); GUTBIER u. WISSMÜLLER (506). [Letztere Literaturangabe auch für die folgenden Verbb.] — 3. Aus der Lsg. von PbO<sub>2</sub> in alkoh. HCl durch Pyridin. — Gelbe Kristalle. MEYER u. BEST. Zitronen-

gelbe Nadeln von ähnlicher Form wie (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NH)<sub>2</sub>PbCl<sub>6</sub>, ELBS u. NÜBLING, aus nicht zu konz. Lsgg.; aus konz. hellgelbes undeutliches Kristallpulver; u. Mk. Prismen, meist abgeplattet; höchst wahrscheinlich triklin. WISSMÜLLER. Etwas weniger beständig und etwas schwerer l. als (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PbCl<sub>6</sub>. Kann mehrere Stdn. ohne Zers. auf 68°, vorübergehend viel höher erhitzt werden. 100 ccm 20% ige HCl lösen bei Zimmerwärme ungefähr 0.2 g. [Sonstige Eigenschaften wie die allgemeinen der Doppelsalze, S. 345.] ELBS u. NÜBLING.

| Berechnet von ELBS u. NÜBLING. |       | MEYER u. BEST. | WISSMÜLLER. |
|--------------------------------|-------|----------------|-------------|
| ELBS u. NÜBLING.               |       | Gefunden       |             |
| Pb                             | 35.68 | 35.49          | 35.50       |
| Cl                             | 36.69 | 36.52          |             |
|                                |       | 36.31          |             |

Gef. 11.12% wirksames Cl (ber. 11.1). MEYER u. BEST. Ber. 35.71 Pb. WISSMÜLLER.

β) 5C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.HCl, 2PbCl<sub>4</sub>. — Man fügt zur HCl-Lsg. von PbCl<sub>4</sub> unter starkem Abkühlen Pyridinchlorhydrat-Lsg., saugt sofort ab, wäscht mit k. konz. HCl und trocknet auf Thon sowie mehrere Tage im Exsikkator über CaO oder NaOH. Auch anscheinend beim Erkalten der Lsg. von (NH<sub>4</sub>)<sub>5</sub>Pb<sub>2</sub>Cl<sub>13</sub> in h. Pyridinchlorhydrat. — Tief gelber kristallinischer Nd. Swl. in konz. HCl. Ll. in Pyridin. Aus dieser konz. h. Lsg. gelbe Nadeln. Die Mutterlauge erstarrt zu einer gelben wachsartigen M. Eigenschaften wie die der NH<sub>4</sub>- und Chinolin-Verb. [S. 364 u. 510]. Im Gegensatz zu letzteren liefert Umsetzung mit KBr- oder KJ-Lsg. Verb., die sich schon in der Kälte leicht zers. CLASSEN u. ZAHORSKI (108, 106).

|                  |    | Berechnet | CLASSEN u. ZAHORSKI. |      |
|------------------|----|-----------|----------------------|------|
|                  |    |           | Gefunden             |      |
|                  | Pb | 32.4      | 32.3                 |      |
| Gesamt-wirksames | Cl | 36.1      | 35.85                | 36.0 |
|                  |    | 11.1      | 11.2                 | 11.2 |

b) Mit *Picolinchlorhydrat*. b<sup>1</sup>) 2C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N.HCl, PbCl<sub>4</sub>. *Picoliniumhexachloroplumbat*. [C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>.NH]<sub>2</sub>PbCl<sub>6</sub>. α) α-Verbindung. — Aus der gemischten Lsg. der Bestandteile nach und nach. — Hellgelbe Nadelchen und Spieße; u. Mk. rhombische Kriställchen mit gerader Auslöschung und von zackigem Aussehen, weil durch parallele Verwachsung ährenförmige Gebilde entstehen. — Gef. 33.79% Pb (ber. 34.06). WISSMÜLLER (35).

β) β-Verbindung. — Fällt ziemlich schnell. — Hellgelbe derbe Kristalle, u. Mk. rhombische Prismen, durch Domen abgeschlossen, von gerader Auslöschung. — Gef. 34.03% Pb. WISSMÜLLER (35).

b<sup>2</sup>) 7C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N.HCl, 3PbCl<sub>4</sub>. — Man fügt zu 300 ccm dunkelgelber H<sub>2</sub>PbCl<sub>6</sub>-Lsg. (Eintragen von 5 T. PbCl<sub>2</sub> in 100 T. rauchender HCl und Einleiten von Cl unter Köhlen) 10 g durch HCl neutralisiertes Picolin langsam und unter stetem Rühren, wäscht den sich bald bildenden Nd. mit chlorhaltiger HCl und trocknet auf Thon sowie über Natronkalk in der Leere. — Gelber kristallinischer Nd. Luftbeständig. W. zers. zu einer klaren braunen Lsg. (wahrscheinlich Pb(OH)<sub>4</sub>), aus der sich nach kurzer Zeit PbO<sub>2</sub> absetzt. Konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> scheidet nach und nach PbSO<sub>4</sub> aus. L. in HCl-haltigem W., anscheinend ohne Zers. Die Verb. kann aus dieser Lsg. nicht zurückgewonnen werden. WM. GOEBBELS (Ber. 28, (1895) 793). [Keine Analyse.]

c) *Lutidinchlorhydrat*. c<sup>1</sup>) 2C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N.HCl, PbCl<sub>4</sub>. *Lutidiniumhexachloroplumbat*. [C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.NH]<sub>2</sub>PbCl<sub>6</sub>. — Aus H<sub>2</sub>PbCl<sub>6</sub>-Lsg. und der ber. Menge Lutidinchlorhydrat, GOEBBELS; käuflichem. Ziemlich schnell. — Hellgelbe Kristalle u. Mk. rhombische Prismen, domatisch begrenzt, gerade auslöschend, mit starker

Doppelbrechung und lebhaften Interferenzfarben. WISSMÜLLER (35). Schmp. 135°. GOEBBELS. — Gef. 32.35% Pb (ber. 32.56). WISSMÜLLER. [Bei G. keine Analyse.]

c<sup>2</sup>) 5C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N.HCl.2PbCl<sub>4</sub>. — Durch Lutidinchlorhydrat in ziemlichem Ueberschuß. — Gelbe Kristalle. Schmp. 132°. GOEBBELS. [Keine Analyse.]

d) *Collidinchlorhydrat*. [C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.NH]<sub>2</sub>PbCl<sub>6</sub>. — Entsprechend b) entsteht ein schön krist. Nd., der sich indessen beim Absaugen der Mutterlauge bald zers. GOEBBELS. — Aus der Mischung der Bestandteile (Collidin aus Aldehyd) sofort. — Kräftig gelbe mkr. rhombische Prismen mit starker Doppelbrechung und gerader Auslöschung, isomorph mit c<sup>1</sup>), vereinzelt aber durch Basis, statt Domen, begrenzt. — Gef. 30.86% Pb (ber. 31.19). WISSMÜLLER (36).

E. *Mit Chinolin*. a) *Base*. PbCl<sub>4</sub>.2C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N. — Einw. von Chinolin (sehr heftig) auf die Lsg. von PbCl<sub>4</sub> in Chloroform. — Zitronengelber Nd. Sehr beständig. — Gef. 33.90% Pb, 23.06 Cl, 4.34 N (ber. 34.10, 23.39, 4.61). MATTHEWS (836).

b) *Chlorhydrat*. 2C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N.HCl.PbCl<sub>4</sub>. *Chinoliniumhexachloroplumbat*. [C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>.NH]<sub>2</sub>PbCl<sub>6</sub>. a) *Mit gewöhnlichem Chinolin*. — Aus mäßig konz. Lsgg. der Bestandteile. WISSMÜLLER (36). Man fügt zu H<sub>2</sub>PbCl<sub>6</sub> unter starker Abkühlung Chinolinchlorhydrat-Lsg., A. CLASSEN u. B. ZAHORSKI (*Z. anorg. Chem.* 4, (1893) 105), eine 0.1%ige Lsg. von Chinolin in mäßig verd. HCl und verfährt wie bei (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PbCl<sub>6</sub> [s. 362], ELBS u. NÜBLING, saugt sofort ab, wäscht mit k. konz. HCl und trocknet auf Thon sowie mehrere Tage im Exsikkator über CaO oder NaOH. CLASSEN u. ZAHORSKI. — Sofort zitronengelber kristallinischer Nd., CLASSEN u. ZAHORSKI; bei sehr langsamem Abscheiden zitronengelbe dünne lange Nadeln, bei schnellerem hellgelber mikrokristallinischer Nd. ELBS u. NÜBLING; WISSMÜLLER. — Weit beständiger als (NH<sub>4</sub>)<sub>5</sub>Pb<sub>2</sub>Cl<sub>13</sub>; kann bei über 120° ohne Zers. erhitzt werden. CLASSEN u. ZAHORSKI. Unbeständiger als (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PbCl<sub>6</sub>; verträgt mehrere Std. 72°, vorübergehend viel höhere Temp. [Sonstige Eigenschaften wie die allgemeinen, S. 345.] ELBS u. NÜBLING. Färbt sich beim Erwärmen tief orange, welche Färbung noch einige Zeit nach dem Erkalten bestehen bleibt. — Verbält sich gegen W. wie (NH<sub>4</sub>)<sub>5</sub>PbCl<sub>13</sub>. L. in konz. k. HCl. CLASSEN u. ZAHORSKI. 20%ige HCl löst bei Zimmerwärme annähernd 0.10 g. ELBS u. NÜBLING. HBr und HJ setzen zu beständigen ähnlich zusammengesetzten Verb. um. Chinolin und Pyridin zers. unter Ausscheidung eines dunklen Nd. Zll. in h. C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N.HCl; krist. beim Erkalten unzers. aus. Wird die Lsg. längere Zeit zum Kochen erhitzt, so geht PbCl<sub>4</sub> in PbCl<sub>2</sub> über. CLASSEN u. ZAHORSKI.

|           | Berechnet von<br>CLASSEN u. ZAHORSKI. | CLASSEN u. ZAHORSKI. | ELBS u. NÜBLING.<br>Gefunden | WISSMÜLLER. |
|-----------|---------------------------------------|----------------------|------------------------------|-------------|
| Pb        | 30.43                                 | 30.78                | 30.26                        | 29.70       |
| ges. Cl   | 30.28                                 | 30.12                | 31.12                        |             |
| wirks. Cl | 10.42                                 | 10.28                |                              |             |

ELBS u. NÜBLING ber. [richtiger] 31.29 Cl (gesamt); WISSMÜLLER 30.45 Pb.

β) *Mit i-Chinolin*. — Wie α), nur Kristallmehl und lange Nadeln etwas dunkler gelb. — Gef. 29.89% Pb. WISSMÜLLER (37).

F. *Mit β-Naphthylamin*. PbCl<sub>4</sub>.C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.NH<sub>2</sub>. — Durch β-Naphthylamin aus der verd. Lsg. von PbCl<sub>4</sub> in Chloroform. In stärkern Lsgg. wird Naphthylamin anscheinend zers. — Dunkelgrüner Nd. — Gef. 43.47% Pb, 28.32 Cl, 3.24 N (ber. 42.07, 28.86, 2.84). MATTHEWS (837).



VIII<sup>d</sup>. Von Bleibromiden. VIII<sup>d,1</sup>. Von PbBr<sub>2</sub>. A. Mit Alkylaminen.

a) *Mit Methylverbindungen.* 3N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Br, 2PbBr<sub>2</sub>. *Tetramethylammoniumbleibromid.* — Aus sehr starker Lsg. des N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Br durch konz. Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. Waschen mit A.-Ae.-Gemisch. — Weißer nicht schm. Nd. — Gef. 34.37% Pb, 46.93 Br (ber. 34.61, 46.81). K. L. DATTA u. I. N. SEN (*J. Am. Chem. Soc.* 39, (1917) 753).

b) *Mit Aethylverbindungen.* b<sup>1</sup>) *Base.* — Siehe S. 373.

b<sup>2</sup>) *Bromhydrat.* 3N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Br, 2PbBr<sub>2</sub>. — Wie a). — Weiß. — Gef. 30.30% Pb, 41.39 Br (ber. 30.35, 41.06). DATTA u. SEN (753).

B. *Mit Anilin.* a) 3PbBr<sub>2</sub>, 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH<sub>2</sub>. — Aus b) bei 20° in einigen Tagen. — Eigelb. Ist bei 20° beständig. A. entzieht das Anilin [während die Verb. in den PbJ<sub>2</sub>-Mischverb. [S. 515] gegen A. beständig zu werden scheint. MANDAL (705)]. — Gef. 48.27% Pb, 14.38 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH<sub>2</sub> (ber. 48.28, 14.46). HJ. MANDAL (*Ber.* 54, (1921) 706).

b) PbBr<sub>2</sub>, 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH<sub>2</sub>. *Dianilino-bleibromid.* — Wie die Cl-Verb. [S. 503]. Impfen unnötig. — Weiße verfilzte Nadeln. D<sup>17</sup>. 2.47. Verhalten wie das der Cl-Verb., mit Ausnahme der B. von a). — Gef. 37.76% Pb, 28.80 Br, 33.33 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH<sub>2</sub> (ber. 37.45, 28.89, 33.66). MANDAL (706).

c) PbBr<sub>2</sub>, 3C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH<sub>2</sub> (?). — Nur in der Mischverb. mit PbCl<sub>2</sub> [S. 512] beständig MANDAL (705).

C. *Mit Pyridin.* PbBr<sub>2</sub>, xC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N. a) *Allgemeines.* — Zwischen — 26° und + 110° sind in den durch 5stündiges Rühren von PbBr<sub>2</sub> mit Pyridin erhaltenen Lsgg. die Verb. mit 2 und 3 Mol. Py. als Bodenkörper. Beide verlieren sehr leicht Py. an der Luft, selbst 30° oder mehr unter dem Umwandlungspunkt (19°). Als solche Zers.-Prodd. sind wohl die übrigen beschriebenen Verb. zu betrachten. Die Löslichkeit von PbBr<sub>2</sub> in Py. sinkt zunächst schnell von — 26° bis + 19° und steigt dann, zunächst langsam, hierauf schneller, nämlich:

| t°                               | —26  | —10  | —5   | 0     | +13   | 19          | 26    | 45    | 64    | 77    | 95   | 100  | 105  |
|----------------------------------|------|------|------|-------|-------|-------------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|
| g PbBr <sub>2</sub> in 100 g Py. | 1.02 | 0.89 | 0.84 | 0.800 | 0.661 | [etwa 0.56] | 0.583 | 0.661 | 0.800 | 0.969 | 1.33 | 1.44 | 1.56 |

Unter 19° ist festes PbBr<sub>2</sub>, 3C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N, über 19° festes PbBr<sub>2</sub>, 2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N mit der gesättigten Lsg. im Gleichgew. G. W. HEISE (*J. Phys. Chem.* 16, (1912) 379). — Ueber die Natur der Verb. s. F. REITZENSTEIN (*Z. anorg. Chem.* 18, (1898) 289, 301).

b) *Mit 1 Mol. Pyridin* [?]. — 1. Aus der Lsg. von PbBr<sub>2</sub> in sd. Py. (1.5 g in 100 ccm) zunächst. Man trennt bald von der Mutterlauge und trocknet zwischen Filtrierpapier, dann über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. GOEBBELS (794). — 2. Aus starker Pyridinbromhydrat-Lsg. durch PbBr<sub>2</sub>. DATTA u. SEN (754). — 3. Krist. aus der Lsg. von c) in pyridinhaltigem A. längere Zeit. GOEBBELS. — Weiße dünne Nadeln. Weißer flockiger Nd. Bei 130° sofort gelb, dann nicht weiter verändert. DATTA u. SEN. — Bei GOEBBELS keine Analyse. Gef. 39.53% Pb, 45.10 Br (ber. 39.28, 45.54). DATTA u. SEN.

c) *Mit 1<sup>2</sup>/<sub>5</sub> Mol. Pyridin* [?]. 5(PbBr<sub>2</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N), 2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N. — Durch mehrstündiges Verbleiben von b) in der Mutterlauge oder viele Tage langes in pyridinhaltigem A. — Mkr. Rhomboeder. GOEBBELS. [Keine Analyse.]

d) *Mit 2 Mol. Pyridin.* — Aus der Lsg. von PbBr<sub>2</sub> in sd. (oder über 19° w.) Py. — Sehr kleine höchst unbeständige Kristalle. [S. a. unter a).] — Gef. 28 bis 30% Py. (ber. 30.1). HEISE (380).

e) *Mit 3 Mol. Pyridin.* — Erwärmen der unter 19° gesättigten Lsg. von PbBr<sub>2</sub> in Py. — Eigenschaften wie d). — Gef. 37% Py. (ber. 39.2). HEISE (380).

D. *Mit Picolinbromhydrat.* C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N.HBr.PbBr<sub>2</sub>. *α-Verbindung.* — Wie die Py.-Verb. — Weißer flockiger Nd. Bei 100° gelb; schm. bei 168° bis 169° zu einer schwarzen dicken Fl. — Gef. 38.37% Pb, 44.26 Br (ber. 38.26, 44.36). DATTA u. SEN (754).

E. *Mit Chinolinbromhydrat.* a) C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N.HBr, 4PbBr<sub>2</sub> (?). — Entsteht wahrscheinlich im Gemenge mit PbBr<sub>2</sub>, beim Erkalten der Lsg. von 2C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N.HBr, PbBr<sub>4</sub> in sd. W. — Schwach gelbe verfilzte Nadeln. — Gef. 45.37% Pb, 43.5 bis 43.65 Br. CLASSEN u. ZAHORSKI (107).

b) C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N.HBr, PbBr<sub>2</sub>. — Wie die Py.-Verb. — Weiß. — Bei 320° beginnt Zers. — Gef. 36.01% Pb, 41.40 Br (ber. 35.88, 41.59). DATTA u. SEN (754).

c) 2C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N.HBr, PbBr<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>. — Ist wahrscheinlich die Formel des von CLASSEN u. ZAHORSKI als PbBr<sub>4</sub>-Verb. angesprochenen Körpers, weil es nur schwach oxydiert. — Gef. 21.64% Pb, 50.40 Br (ber. 21.85, 50.70). ELBS u. NÜBLING (778).

d) *Mit Dibromchinolinchlorhydrat.* C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N.HBr, PbBr<sub>2</sub>, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N.Br<sub>2</sub>.HBr (?). — Diese Formel (ber. 50.6% Pb, 21.81 Br) könnte die Verb. 2C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N.HBr, PbBr<sub>4</sub> haben. CLASSEN u. ZAHORSKI (108).

F. *Mit Thioharnstoff.* PbBr<sub>2</sub>, 2CS.N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. *Bzw.* Pb(CSN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. — Ab-sättigen einer sd. Thioharnstofflsg. mit PbBr<sub>2</sub>. — Gelblichweiße Nadeln. — Gef. 39.80% Pb, 30.26 Br, 11.24 N (ber. 39.85, 30.80, 10.82). ROSENHEIM u. MEYER.

VIII<sup>d,2</sup>. Von PbBr<sub>4</sub>. *Mit Chinolinbromhydrat.* 2C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N.HBr, PbBr<sub>4</sub>. — Man fügt zu k. gesättigter KBr-Lsg. unter Abkühlen in kleinen Anteilen fein gepulvertes 2C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N.HCl, PbCl<sub>4</sub>, dessen gelbe Farbe allmählich durch tief Orange in Mennigrot übergeht, während die Lsg. schwach gelb wird, verreibt, bis keine gelben Punkte mehr sichtbar sind, preßt den Nd. möglichst bald ab und trocknet auf Thonplatten sowie in der Leere. — Zinnoberrotes schweres Pulver. — L. in W. von gewöhnlicher Temp. unter teilweiser Zers.; sd. W. zers. schneller unter Abspaltung von Br. Beim Erkalten krist. wahrscheinlich eine Verb. von PbBr<sub>2</sub> mit Chinolinbromhydrat im Gemenge mit PbBr<sub>2</sub>. Alkalihydroxyde und -carbonate liefern beim Kochen einen PbO<sub>2</sub>-haltigen Nd. unter gleichzeitiger Abspaltung von Chinolin. — KJ zers. nicht quantitativ unter Ausscheidung von J und B. einen schwarzbraunen Nd. — A. entzieht Br. — Gef. 21.62% Pb, 50.79 u. 50.71 Br (ber. 21.81, 50.60). CLASSEN u. ZAHORSKI (107). — S. ELBS u. NÜBLING oben unter VIII<sup>d,1</sup>, E, c).

VIII<sup>d,3</sup>. Von Bleibromid und -chlorid. *Mit Anilin.* 3PbCl<sub>2</sub>, PbBr<sub>2</sub>, 12C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH<sub>2</sub>. — Vielleicht isomorphe Mischung. MANDAL (705). — Erhitzen eines Gemenges von PbCl<sub>2</sub> und PbBr<sub>2</sub> mit einer zum Lösen ungenügenden Menge Anilin auf dem Wasserbade. Aus dem Filtrat. — Weiße stark glänzende Nadeln. Verliert bei 100° das Anilin. — Gef. 35.68% Pb, 9.09 Cl, 6.96 Br, 48.27 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH<sub>2</sub> (ber. 35.75, 9.18, 6.89, 48.18). HJ. MANDAL (*Ber.* 54, (1921) 707).

VIII<sup>e</sup>. Von Bleijodiden. VIII<sup>e,1</sup>. Von PbJ<sub>2</sub>. A. *Mit Alkylaminen und Tetraalkylammoniumjodiden.* A<sup>1</sup>. *Mit Tetramethylammoniumjodid.* 4N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>J, 3PbJ<sub>2</sub>. — Eingießen von N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>J-Lsg. in sd. konz. PbJ<sub>2</sub>-Lsg. Bildungswärme + 5.29 WE. — Weißlicher kristallinischer Nd. aus länglichen seidigen stark doppelbrechenden Prismen mit Längsauslöschung; mit Streifen

als Anzeichen von Zwillings-B., geraden und schrägen Zuspitzungen, positiver Längsachse, Abplattung parallel der Achsenebene. L. ohne Zers. in sd. W.; aus der Lsg. beim Abkühlen lange Nadeln. A. MOSNIER (*Compt. rend.* 120, (1895) 444; *Ann. Chim. Phys.* [7] 12, (1897) 385 [II]).

|                                                                                  |       | MOSNIER. |       |
|----------------------------------------------------------------------------------|-------|----------|-------|
| N                                                                                | 2.56  | 2.62     | 2.64  |
| C                                                                                | 8.77  |          |       |
| H                                                                                | 2.19  |          |       |
| Pb                                                                               | 28.39 | 28.42    | 28.43 |
| J                                                                                | 58.07 | 57.89    | 57.92 |
| <hr/>                                                                            |       |          |       |
| [N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sub>4</sub> Pb <sub>3</sub> J <sub>10</sub> | 99.98 |          |       |

A<sup>2</sup>. Mit Äthylverbindungen. a) Äthylamin. — Siehe SHINN auf S. 388 unten.

b) Tetraäthylammoniumjodid. b<sup>1</sup>) 4N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>J, 3PbJ<sub>2</sub>. — Wie die Methylverb. Bildungswärme + 4.76 WE. — U. Mk. weißliche sehr lang gestreckte gestreifte rhombische oder quadratische Stäbchen (Längsauslöschung, starke Doppelbrechung, Auslöschung beim Drehen um 90° um die Achse); Schnitt senkrecht zur Längsachse längliches Sechseck, entgegengesetzt orientiert, vielleicht Zwillinge. W. zers. nicht. MOSNIER (I; II, 386).

|                                                                                                |       | MOSNIER. |       |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|----------|-------|
| N                                                                                              | 2.32  | 2.35     | 2.37  |
| C                                                                                              | 15.92 |          |       |
| H                                                                                              | 3.31  |          |       |
| Pb                                                                                             | 25.75 | 25.92    | 25.89 |
| J                                                                                              | 52.67 | 52.50    | 52.65 |
| <hr/>                                                                                          |       |          |       |
| [N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ] <sub>4</sub> Pb <sub>3</sub> J <sub>10</sub> | 99.97 |          |       |

b<sup>2</sup>) 3N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>J, 2PbJ<sub>2</sub>. — Man fügt unter stetem Rühren starke Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. zu gesättigter N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>J-Lsg., wäscht die gelben Flocken mit A.-Ae.-Gemisch und trocknet. — Hellgelb. Beim Stehen grau. Schm. bei 212° zu einer orangegelben glänzenden klaren dünnen Fl. — Gef. 24.52% Pb, 52.36 J (ber. 24.45, 52.54). R. L. DATTA u. I. N. SEN (*J. Am. Chem. Soc.* 39, (1917) 752).

A<sup>3</sup>. Mit Propylverbindungen. N(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>J, PbJ<sub>2</sub>. — Wie A<sup>2</sup>, b<sup>2</sup>). — Gelbes Pulver. Schm. bei 194° zu einer roten Fl. — Gef. 26.97% Pb, 49.00 J (ber. 26.75, 49.22). DATTA u. SEN (753).

A<sup>4</sup>. Mit Phenylammoniumjodid. 4N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)H<sub>3</sub>J, 3PbJ<sub>2</sub>. — Aus der Lsg. von PbJ<sub>2</sub> in sd. konz. Lsg. von N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)H<sub>3</sub>J nach dem h. Filtrieren beim Abkühlen. Bildungswärme + 44.12 WE. — Gelbliche Nadeln des quadratischen oder rhombischen Systems. W. zers., wie (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>Pb<sub>3</sub>J<sub>10</sub>, entgegen N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Pb<sub>3</sub>J<sub>10</sub>. MOSNIER (I; II, 388, 425).

|                                                                                                 |       | MOSNIER. |       |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|----------|-------|
| N                                                                                               | 2.47  | 2.54     | 2.52  |
| C                                                                                               | 12.70 |          |       |
| H                                                                                               | 1.41  |          |       |
| Pb                                                                                              | 27.39 | 26.98    | 27.10 |
| J                                                                                               | 56.02 | 55.98    | 55.99 |
| <hr/>                                                                                           |       |          |       |
| [N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )H <sub>3</sub> ] <sub>4</sub> Pb <sub>3</sub> J <sub>10</sub> | 99.99 |          |       |

A<sup>5</sup>. Mit Trimethyl-p-Tolylammoniumjodid. 3N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>J, 2PbJ<sub>2</sub>. — Wie A<sup>2</sup>, b<sup>2</sup>). — Hellgelb. Neigt bei gewöhnlicher Temp. zum Braunwerden. Wird beim Erhitzen allmählich schwarz; schm. unscharf. — Gef. 23.48% Pb, 50.54 J (ber. 23.62, 50.72). DATTA u. SEN (753).

B. Mit Anilin. a) PbJ<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·NH<sub>2</sub>. Anilino-Bleijodid. — Aus h. (100° oder Sdp.) gesättigter Lsg. von PbJ<sub>2</sub> in Anilin beim Erkalten. [S. im übrigen

die Cl-Verb., S. 503.] — Gelbe stark glänzende Nadeln. D<sup>18</sup>. 3.80. Gleich der Cl- und Br-Verb., gibt aber Anilin erst bei etwa 50° langsam (bei 100° schnell) ab. W. entfernt Anilin langsam vollständig, A. oder Ae. schnell. — Gef. in der lufttrocknen Verb. 37.52% Pb, 45.96 J, 16.67 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH<sub>2</sub> (ber. 37.39, 45.81, 16.80). HJ. MANDAL (*Ber.* 54, (1921) 707).

b) PbJ<sub>2</sub>.2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH<sub>2</sub> (?). — Ist nur in den Mischverb. mit PbBr<sub>2</sub> [S. 515] beständig. MANDAL (705).

C. Mit Pyridin. a) Base. PbJ<sub>2</sub>.xC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N. a<sup>1</sup>) Allgemeines. — Die Löslichkeit von PbJ<sub>2</sub> in Py. [s. a. S. 388, unten] ergibt sich bei je 5tündigem Rühren mit überschüssigem PbJ<sub>2</sub> zu:

|                                |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| t°                             | —37   | —28   | —20   | —9    | 0     | +3    | 6     |       |       |
| gPbJ <sub>2</sub> in 100 g Py. | 0.166 | 0.168 | 0.175 | 0.186 | 0.200 | 0.215 | 0.225 |       |       |
| t°                             | 15    | 35    | 57    | 77    | 92    | 98    | 105   | 108   | 112   |
| gPbJ <sub>2</sub> in 100 g Py. | 0.208 | 0.188 | 0.190 | 0.228 | 0.290 | 0.340 | 0.370 | 0.410 | 0.445 |

Zwischen —43.5°, dem Gefrierpunkt der gesättigten Lsg. (Quadrupelpunkt), und +6° (2. Quadrupelpunkt) ist mit der gesättigten Lsg. PbJ<sub>2</sub>.3C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N im Gleichgew., zwischen 65° bis wohin die Löslichkeit fast ungeändert bleibt, und dem Sdp. die Verb. mit 2 Mol. Py. Beide bilden ziemlich beständige kleine Kristalle. G. W. HEISE (*J. Phys. Chem.* 16, (1912) 375).

a<sup>2</sup>) Mit 2 Mol. Pyridin. — PINCUSOHN gibt keine Formel und Analyse an. — 1. Man kocht PbJ<sub>2</sub> lange mit Pyridin und filtriert vom überschüssigen PbJ<sub>2</sub> ab. L. PINCUSOHN (*Beiträge z. Kenntnis der Pyridinverb., Dissert., Berlin* 1897, 20; *Z. anorg. Chem.* 14, (1897) 385). Vom PbJ<sub>2</sub> löst sich sehr wenig. An das ungel. PbJ<sub>2</sub> lagert sich Pyridin an (Farbänderung!). Man filtriert und trocknet auf Thon. H. GROSSMANN (*Ber.* 37, (1904) 562). — 2. Bodenkörper zwischen 65° und dem Sdp. des Py. [s. a. unter a<sup>1</sup>]. HEISE (376). — Weiße, PINCUSOHN, kreideweiße, HEISE, Kriställchen. Matt gelb, amorph. Luftbeständig. Bei 110° entweicht sämtliches Py. GROSSMANN. — Gef. 32.44% Pb, 4.74 N (ber. 33.42, 4.54), GROSSMANN; 25.6 Py. (ber. 25.6). HEISE (377).

a<sup>3</sup>) Mit 3 Mol. Pyridin. — Bodenkörper unter 6°. Die dicke Paste in Py. läßt sich leicht auf Thon trocknen. — Kreideweißes feines Kristallpulver. Bei Zimmertemp. beständig. — Gef. 33.95% Py. (ber. 33.96). HEISE (376).

b) Jodhydrat. 2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.HJ.PbJ<sub>2</sub>. — Man versetzt die durch Elektrolyse von HJ zwischen Bleielektroden erhaltene Anodenfl. [s. PbJ<sub>4</sub>, S. 389] mit wss. C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.HJ-Lsg. und krist. den graugrünen kristallinen Nd., der offenbar nicht 2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.HJ.PbJ<sub>4</sub>, sondern 2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.HJ.PbJ<sub>2</sub>.J<sub>2</sub> ist, aus jodhaltigem HJ um. — Gelbe Kristalle. — Gef. 58.2% J (ber. 58.0). K. ELBS u. R. NÜBLING (*Z. Elektrochem.* 9, (1903) 779).

D. Mit Chinolin. D<sup>1</sup>. Allein. a) Base. PbJ<sub>2</sub>.2C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N. — Aus der Lsg. von PbJ<sub>2</sub> in sd. Chinolin, in dem es sich in ziemlicher Menge löst. — Blaßgelbe Nadeln. Kann aus chinolinhaltigem A., jedoch mit geringer Ausbeute, gereinigt werden. — [Keine Analyse.] WM. GOEBBELS (*Ber.* 28, (1895) 794).

b) Jodhydrat. α) Allein. 2C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N.HJ.PbJ<sub>2</sub>. Bzw. (C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NH)<sub>2</sub>PbJ<sub>4</sub>. — Aus dem braunen Nd., den C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N.HJ in der bei Elektrolyse von HJ zwischen Bleielektroden erhaltenen Fl. [s. 389] gibt, durch Umkristallisieren aus möglichst jodfreiem HJ. — Gelbe seidenglänzende lange Nadeln. — Gef. 21.1% Pb, 51.7 J (ber. 21.2, 52.1). ELBS u. NÜBLING (779).

β) *Mit dem Jodhydrat und Jod.* 2C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N.HJ, PbJ<sub>2</sub>, J<sub>2</sub>. — Man benutzt zum Umkristallisieren nach β<sup>1</sup>) stark jodhaltigen HJ und wäscht anhaftendes J durch Bzl. fort. — Braungrüne metallisch glänzende lange Nadeln. Ist nach der geringen Oxydationswrkg. und dem sonstigen Verhalten keine PbJ<sub>4</sub>-Verb. — Gef. 16.7% Pb, 21.2 wirksames J (ber. 16.9, 20.7). ELBS u. NÜBLING (779).

D<sup>2</sup>. *Mit Aethylchinolinammoniumjodid.* C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N.J, PbJ<sub>2</sub>. — Wie A<sup>2</sup>, b<sup>2</sup>). — Gelbes Pulver. Neigt zum Braunwerden. Schm. bei 190° zur klaren Fl. — Gef. 28.15% Pb, 50.75 J (ber. 27.55, 51.07). DATTA u. SEN (753).

E. *Mit Thioharnstoff.* PbJ<sub>2</sub>, 2CS.N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Bzw. Pb(CS.N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>J<sub>2</sub>. Ab-sättigen einer sd. Thioharnstofflg. mit PbJ<sub>2</sub>. — Tief gelbe Nadeln. ROSENHEIM u. MEYER.

|    | Berechnet | ROSENHEIM u. MEYER. |       |
|----|-----------|---------------------|-------|
|    |           | Gefunden            |       |
| Pb | 30.03     | 30.92               | 30.89 |
| N  | 12.22     |                     | 11.56 |

VIII<sup>e.2</sup>. Von PbJ<sub>4</sub>. A. *Mit Pyridinjodhydrat* (?). — S. die PbJ<sub>2</sub>-Verb. [S. 514]

B. *Mit Chinolinjodhydrat.* 2C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N.HJ, PbJ<sub>4</sub>. — Scheint dieselbe Verb. wie das isomere 2C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N.HJ, PbJ<sub>2</sub>, J<sub>2</sub> [s. oben] zu sein. ELBS u. NÜBLING. — Umsetzung der Cl-Verb. [s. 510] mit KJ, wie die Br-Verb. — Braunschwarzes an MnO<sub>2</sub> erinnerndes Pulver; wird beim Zerreiben im Mörser metallglänzend. W. zers. unter Ausscheidung von PbJ<sub>2</sub>; sd. unter reichlicher Entw. von J-Dampf. Alkalihydroxyde und Alkalicarbonate bilden einen PbO<sub>2</sub>-haltigen Nd. A. und Ae. entziehen Jod. CLASSEN u. ZAHORSKI (107).

|    | Berechnet | CLASSEN u. ZAHORSKI. |       |
|----|-----------|----------------------|-------|
|    |           | Gefunden             |       |
| Pb | 16.79     | 16.63                |       |
| J  | 62.00     | 62.25                | 62.20 |

VIII<sup>e.3</sup>. Von Bleijodid und -chlorid. *Mit Anilin* (?). — Erhitzt man ein Gemisch von PbCl<sub>2</sub> und PbJ<sub>2</sub> mit einer ungenügenden Menge Anilin, so scheiden sich aus dem Filtrat nur weiße Kristalle von PbCl<sub>2</sub>, 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH<sub>2</sub> ab, denen zuweilen gelbe von PbJ<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH<sub>2</sub> beigemischt sind. MANDAL (705).

VIII<sup>e.4</sup>. Von Bleijodid und -bromid. *Mit Anilin.* a) *Allgemeines.* — Vielleicht liegen isomorphe Mischungen vor. — Verbb. enthalten das für sich nicht bekannte PbJ<sub>2</sub>, 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH<sub>2</sub>. — A. entzieht (im Gegensatz zu den einfachen Verbb.) nur so viel Anilin, daß 2 Mol. auf 3 Mol. PbBr<sub>2</sub> kommen (mithin diese Verb. [s. 511] gegen A. beständig wird), also die Verbb. PbJ<sub>2</sub>, [3PbBr<sub>2</sub>, 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH<sub>2</sub>] und PbJ<sub>2</sub>, 2[3PbBr<sub>2</sub>, 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH<sub>2</sub>] zurückbleiben. HJ. MANDAL (Ber. 54, (1921) 705).

b) *Von 3PbBr<sub>2</sub>, PbJ<sub>2</sub>.* b<sup>1</sup>) *Mit 2 Mol. Anilin.* — Aus b<sup>2</sup>) durch A. — Gelb. — Gef. 47.37% Pb, 10.81 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH<sub>2</sub> (ber. 47.49, 10.65). MANDAL (708).

b<sup>2</sup>) *Mit 8 Mol. Anilin.* — Aus sd. mit PbBr<sub>2</sub> und PbJ<sub>2</sub> gesättigtem Anilin. Scharfes Absaugen. Trocknen an der Luft bei 15°. — Aussehen sehr ähnlich c<sup>2</sup>). — Gef. 35.86% Pb, 20.75 Br, 11.16 J, 32.23 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH<sub>2</sub> (ber. 35.92, 20.78, 11.00, 32.29). MANDAL (708).

c) *Von 6PbBr<sub>2</sub>, PbJ<sub>2</sub>.* c<sup>1</sup>) *Mit 4 Mol. Anilin.* — Aus c<sup>2</sup>) durch A. — Hellgelb. — Gef. 48.02% Pb, 12.31 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH<sub>2</sub> (ber. 47.78, 12.26). MANDAL (708).

c<sup>2</sup>) *Mit 14 Mol. Anilin.* — Aus Anilin, das bei Wasserbadtemp. mit PbBr<sub>2</sub> und PbJ<sub>2</sub> gesättigt ist, in 24 Stdn. — Fast weiße, gelbstichige ziemlich kompakte Nadeln (zum Unterschiede von den feinen von PbBr<sub>2</sub>, 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH<sub>2</sub>). — A. entfernt 10 Mol., Erhitzen auf 100° sämtliches Anilin. — Gef. 36.63% Pb, 24.42 Br, 6.20 J, 32.75 u. 32.73 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH<sub>2</sub> (ber. 36.56, 24.18, 6.40, 32.86). MANDAL (707).

**VIII<sup>4</sup>. Von Bleirhodanid.** A. *Mit Pyridin.* Pb(SCN)<sub>2</sub>.2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N. — Aus der h. gesättigten Lsg. von Pb(SCN)<sub>2</sub> in Pyridin. — Schwach gelblich glänzende rhombische Prismen. Luftbeständiger als die Ag- und Cu-Verb. W. zers. unter Abscheidung eines weißen basischen Salzes mit Entw. von Pyridin. — Gef. 42.80 und 43.27% Pb (ber. 43.01). H. GROSSMANN (*Ber.* 37, (1904) 562).

B. *Mit Thioharnstoff.* Pb(SCN)<sub>2</sub>.4CS.N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Bzw. Pb(CSN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(SCN)<sub>2</sub>. — Aus der Lsg. von frisch gefälltem Pb(SCN)<sub>2</sub> in konz. Thioharnstofflsg. A. CLAUS (*Ann.* 179, (1875) 135). Aus sd. abgesättigter. Stets verunreinigt durch Thioharnstoff. A. ROSENHEIM u. V. J. MEYER (*Z. anorg. Chem.* 49, (1906) 17). — Weiße Nadeln. ROSENHEIM u. MEYER. In Warzen vereinigt. CLAUS. Umkristallisieren aus W. und aus HSCN zers. unter Abscheidung von Pb(SCN)<sub>2</sub>. ROSENHEIM u. MEYER. — CLAUS gab die Zus. mit 1 Mol. CS.N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> an.

|                                                         |        | CLAUS. | ROSENHEIM u. MEYER. |       |
|---------------------------------------------------------|--------|--------|---------------------|-------|
| Pb                                                      | 33.01  | 30.6   | 31.19               | 31.10 |
| S                                                       | 30.62  | 29.6   |                     |       |
| C                                                       | 11.49  | 12.0   |                     |       |
| N                                                       | 22.33  |        |                     | 23.30 |
| H                                                       | 2.55   | 2.9    |                     |       |
| <hr/>                                                   |        |        |                     |       |
| Pb(SCN) <sub>2</sub> .4CS.N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | 100.00 |        |                     |       |

## Blei und Kalium.

**I. Blei und Kalium allein und mit Sauerstoff.** A. *Bleikalium.* a) *Darstellung.* — 1. Schm. Pb vereinigt sich mit K (1 T.: 4 T. Pb) leicht. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. Man erhitzt das Gemenge unter Rühren; bei 36 bis 75 At.-% K sind 600° nötig und ist (im Gegensatz zu Pb-Na) ein vollständiges Mischen der beiden Schichten unmöglich. D. P. SMITH (*Z. anorg. Chem.* 56, (1908) 134). — 2. Man elektrolysiert geschm. KCl, in das die Kohlenanode taucht, über geschm. Pb, das die Kathode bildet und durch ein eingepreßtes Gas aufgerührt wird. J. WALTER (*Z. Elektrochem.* 3, (1897) 387). — 3. Bei kathodischer Zerstäubung von Pb [vgl. S. 57 und Nachtrag dazu] in KOH oder K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> entsteht jedenfalls vorübergehend Pb-K. G. BREDIG u. F. HABER (*Ber.* 31, (1898) 2747); F. HABER (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 2, (1902) 190). — 4. Starkes Glühen von 100 T. PbO mit 100 T. Weinstein oder 60 T. verkohltem. VAUQUELIN (*Schw.* 21, (1817) 222).

b) *Das System.* — Das Schmelzdiagramm ergibt die Verbb. Pb<sub>1</sub>K (Schmp. 295°), Pb<sub>2</sub>K (337°), eine unbekannte x mit etwa 36 At.-% K (376°) und PbK<sub>2</sub> (568°), die bei 376° eine polymorphe Umwandlung erfährt. Eutektikum [Pb<sub>4</sub>K-Pb] bei 8 At.-% K und 275°, [PbK<sub>2</sub>-K] bei 98 bis 100 At.-% K und 4 bis 6° unter dem Schmp. des K. — Der Schmp. des Pb (327°) sinkt bis 275° bei 8 At.-% K (1.5 Gew.-%) (B) und steigt dann bis 295° (C). Auf dem Ast BC scheiden sich unmittelbar aus der Schmelze Kristalle, wahrscheinlich Pb<sub>1</sub>K aus, die sich ebenfalls bei 295° aus Pb<sub>2</sub>K und Schmelze C bilden. Die Kurve steigt weiter bis 337° (D) und steiler bis 376° (E).

Auf DE krist. x, das bei 337° mit Schmelze D die Verb.  $Pb_2K$  bildet. Diese scheidet sich bei etwa 376° primär aus und reagiert auf die Schmelzen mit 28 (E) bis 66 At.-% K unter B. von x. Bei 568° bildet sich aus nicht näher bestimmbar Schmelzen zwischen 36 und 75 At.-% K eine Verb., die wahrscheinlich  $PbK_2$  ist. SMITH. — Potentialsprünge in der Kette  $Pb | 0.002 \text{ n. KCl in Pyridin} | Pb_xK_{1-x}$  bei 33 und 80 At.-% Pb deuten auf die Verbb.  $PbK_2$  und  $Pb_4K$ . R. KREMANN u. E. PRESSFREUND (*Z. Met.* 13, (1921) 19).

c) *Verbindungen.* — Vgl. auch unter b). —  $\alpha$ )  $Pb_4K$  (?). — Für die Formel spricht, daß nach Extrapolation die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation in den Schmelzen von 8 At.-% K ab bei 20.3 At.-% Null wird, und daß die Zeitdauer der Rk. bei 295° am höchsten bei etwa 20 At.-% K ist. Jedoch wurde die Legierung mit 20 At.-% K, die aus  $Pb_2K$ ,  $Pb_4K$  und dem Eutektikum  $Pb_4K$ -Pb bestand, durch nennstündiges Erhitzen auf 290° nicht homogen, wenn auch  $Pb_2K$  sich verminderte. Die Formel ist demnach nicht vollständig sicher. SMITH (135).

$\beta$ )  $Pb_2K$ . — Für die Formel spricht, daß die Zeitdauer der Rk. bei 337° am längsten bei etwa 33.3 At.-% K ist, und daß die beim Abkühlen erhaltene aus 3 Kristallarten bestehende gewöhnliche Legierung durch 13stündiges Erhitzen auf 300° fast völlig homogen wird. SMITH (136).

$\gamma$ )  $PbK$  oder  $Pb_2K_2$ . — Aus Pb und überschüssigem  $(KNH_3)_2$  wie  $Na_2Pb$ . Die Darst. ist einfacher, weil das sich gleichzeitig bildende  $KNH_2$  in fl.  $NH_3$  l. ist. — Gef. 84.19% Pb, 15.73 K, Summe 99.92 (ber. 84.11, 15.89). A. JOANNIS (*Compt. rend.* 114, (1892) 586; *Ann. Chim. Phys.* [8] 7, (1906) 82).

$\delta$ )  $PbK_2$  (?). — Auf die Formel ist daraus zu schließen, daß eine längste Zeitdauer der Kristallisation jedenfalls zwischen 63 und 70 At.-% K liegt, und daß die höchste Temp., bei der die Schmelze starr wird, extrapoliert zwischen 66 und 67 At.-% K auftritt. — Die bei etwa 380° in den Schmelzen sich zeigende Umwandlung ist vielleicht  $\delta$ ) zuzuschreiben, weil die bei 380° gef. Wärmeerscheinungen bei etwa 60 At.-% K am stärksten zu werden scheinen und Legierungen mit 55 bis 66 At.-% K sich beim Abkühlen stark ausdehnen. SMITH (138).

d) *Verschiedene Legierungen.* — Die aus 4 T. Bleifeile und 1 T. K erschmolzene Legierung ist spröde, hat feinkörnigen Bruch, schm. leicht und braust stark mit W., noch stärker mit Säuren auf. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — Die nach (4) unter a) erhaltene ist grau, faserig, spröde, schmeckt alkal. und braust mit W. langsam, VAUQUELLIN, nicht, G. SERULLAS (*J. Phys. Chim.* 91, (1820) 123, 170; *Ann. Chim. Phys.* 21, (1822) 200), auf. — Für die Legierung mit 2 At.-% K spez. el. Widerstand bei 319° (beginnende Erstarrung)  $\sigma \times 10^4 = 0.9360$ , bei 350° 0.9576, 400° 0.9924, 450° 1.0272, 500° 1.0621, 550° 1.0970, 600° 1.1322. G. VON RAUSCHENPLAT (*Die el. Leitfähigk. der Metallleg. in fl. Zustände, Dissert., Aachen* 1912; K. BORNEMANN u. G. v. RAUSCHENPLAT (*Metall.* 9, (1912) 511). — W. entwickelt aus K-armen Legierungen einen ständigen ruhigen Strom von H; W. und KOH erzeugen aus K-reichen Wolken Bleistaub. HABER. — Pb mit 3% oder weniger K (oder Na) wird durch 2% oder weniger Hg geeigneter als Lagermetall. G. H. WORRALL für UNITED LEAD Co. (*Am. P.* 1360346, 11. 8. 1919).

B. *Kaliumplumbite.*  $K_2PbO_2$  oder  $Pb(OH)(OK)$ . — S. a. S. 193, 201 und die Na-Verbb.

a) *Feste Verbindungen.* — Eine Verb. von PbO mit  $K_2O$  konnte nicht dargestellt werden. E. ASTON (*J. Chem. Soc.* 59, (1891) 1093). — Entsteht neben Plumbat [S. 520] beim Lösen von PbO in schm. KOH. MEUNIER. —  $Pb(OH)(OK)$  ist wahrscheinlich in der Lsg. von PbO in überschüssigem, aber nicht übermäßig konz. KOH. CARRARA u. VESPIGNANI (63). [S. a. unter b.)]

b) *In Lösung.* — Vgl. a. unter Pb und Na. — 1. Wechselstromelektrolyse von KOH zwischen Bleielektroden, wobei sie stark zerfallen. F. JIRSA (*Z. physik. Chem.* 94, (1920) 1). — 2. PbO löst sich in h. wss. KOH zu einer gelben nicht kristallisierenden Fl. Aehnlich wirkt  $K_2CO_3$ . KARSTEN (*Schw. J.* 5, (1801) 535). — 3. Man löst PbO in schm. KOH, wie bei Darst. von  $K_2PbO_3 \cdot 3H_2O$ , verd. mit etwas W. und filtriert durch Asbest. SEIDEL (*I.* 24). — 4. Frisch gefälltes  $3PbO \cdot H_2O$  gibt mit 8 n. bis 12 n. KOH leicht Lsgg. mit 0.1 bis 0.2 Mol.  $K_2PbO_2$ . G. GRUBE (Vers. von F. FROMM, G. KRÖNER, G. MOTZ und F. PFUNDER) (*Z. Elektrochem.* 28, (1922) 278). — 5. Bleiweiß gibt beim Kochen mit wss. KOH eine farblose Lsg. KLAPROTH (*Gehl.* 2, (1803) 501). — 6. Aus  $Pb_3O_4$  durch KOH neben  $K_4PbO_4$  [S. 522]. MILBAUER.

Die nach (4) mit überschüssigem  $3PbO \cdot H_2O$  hergestellte Lsg. setzt nach einiger Zeit das Pb teilweise in gelbgrün glänzenden Kristallen von PbO ab. GRUBE (278). Aus der h. Lsg. nach (5) krist. beim Erkalten silberweiße kleine Schuppen, die am Licht grau anlaufen. Die Mutterlauge liefert beim Verdunsten eine bräunlichrote schuppige glänzende M., die sich in W. bis auf einige glänzende scharlachrote Schuppen wieder auflöst. KLAPROTH. — Mit steigender KOH-Konz. nimmt die  $Pb^{2+}$ -Konz. ab, bleibt aber noch so groß, daß bei Ggw. von  $K_2PbO_3$  [s. dieses] sich  $Pb_3O_4$  ausscheiden kann. GRUBE (288). — Molarleitfähigkeit bei 25° von KOH im Vergleich zu den 0.5621 g PbO enthaltenden Lsgg.:

| v         | 5      | 10     | 20     | 40     | 80     | 160    | 320    | 640    | 1280   |
|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| KOH       | 217.71 | 221.48 | 225.30 | 229.38 | 231.18 | 232.73 | 232.5  |        |        |
| KOH + PbO | 184.07 | 193.42 | 195.38 | 200.12 | 201.88 | 202.40 | 203.40 | 204.16 | 199.68 |

Aus dem Unterschiede von 30.72 bei  $v=5$  folgt, daß wahrscheinlich  $Pb(OH)(OK)$  in Lsg. ist. G. CARRARA u. G. B. VESPIGNANI (*Gazz. chim. ital.* 30, (1900) II, 62). — Normalpotential des Pb gegen  $K_2PbO_2$  in 8.42 n. KOH bei 18°  $\epsilon_n = -0.613$  Volt, in verdünnterer unedler.  $Pb^{2+}$ -Konz. (durch sekundäre Dissoziation) in der molaren Lsg.  $2.05 \times 10^{-17}$  g-Ionen in 1 l. GRUBE (282). — Bei der Elektrolyse einer Lsg. von 0.116 Mol.  $K_2PbO_2$  in 1 l 7.9 n. KOH bei 18° scheidet sich mit 0.6 Amp./qdm auf der Pt-Anode sofort  $PbO_2$  ab (bei 0.08 Amp.-Stdn. Stromausbeute (Verhältnis der O-Entw. im Coulometer zu der an der Anode) 86.5%, bei 0.30 noch 80.8%). Es fällt bei weiterer Elektrolyse durch die Entw. von O ab und löst sich im KOH zu  $K_2PbO_3$  (Stromausbeute bei 0.38 Amp.-Sdn. 53.0%, bei 0.75 nur noch 8.6%). Nach 0.75 Amp.-Stdn. sind in der Lsg. 75% des  $PbO_2$  als  $K_2PbO_3$ , 25% ungel. im Elektrolyten. Die anodische Stromausbeute sinkt mit wachsender Stromdichte (bei 3 Amp. nach 0.08 Amp. Stdn. 60%, nach 0.38 nur noch 3%). Bei 1.2 Amp. bildet sich noch  $PbO_2$ , aber weniger, geht indessen im Verlauf der Elektrolyse bis auf Spuren in Lsg. Bei noch höhern Stromdichten entwickelt sich sofort Cl und entsteht auf der Anode nur ein schwacher gelblicher Anflug, der bald wieder verschwindet. Die Lsg. bleibt klar und die Anode blank. [S. a. Darst. von  $K_2PbO_3 \cdot 3H_2O$ .] Wahrscheinlich ist der Anodenvorgang bei niedrigeren Stromdichten  $PbO_2 + H_2O + 2\oplus \rightarrow H_2PbO_2 + O \rightarrow H_2O + PbO + O \rightarrow H_2O + PbO_2$  und erst bei wachsender Stromdichte in zunehmendem Maße auch  $PbO_2 + 2(OH)' + 2\oplus \rightarrow PbO_3 + H_2O$ . GRUBE (278).

Einleiten von Luft in die alkal. Lsg., in die ein platinirtes Pt-Blech taucht, bildet nicht  $K_2PbO_3$ . GRUBE (284). Aus der Lsg. scheiden P und Zn, nicht Fe, KLAPROTH, Sn vollständig das Pb ab. FISCHER (*Pogg.* 9, (1827) 263).  $C_2H_2$  fällt nicht. P. KÖTHNER (*Ueber Ru.*, Dissert., Halle 1896, Anhang); H. ERDMANN u. P. KÖTHNER (*Z. anorg. Chem.* 18, (1898) 53). Fällend wirken die alkal. Lsgg. von  $Cr_2O_3$ , CHANCEL (*Compt. rend.* 43, (1856) 927),  $SnO_2$ ,  $SnO$ ,  $Sb_2O_3$  und  $As_2O_3$ . STRENG (*Ann.* 129, (1864) 238).



C. *Kaliumplumbate*. a)  $2K_2O, 3PbO_2$  (?). — Man läßt die Lsg. des  $PbO$  in geschm.  $KOH$  — 1. lange an der Luft [s. a. Darst. (5) von b,  $\beta$ ], oder — 2. leitet auf sie  $O$ , nimmt die dunkeln Kristalle, die sich an der Zutrittsstelle des  $O$  abscheiden, löst das überschüssige  $KOH$  in möglichst wenig  $W.$ , wäscht schnell mit  $k. W.$  und trocknet sofort zwischen Fließpapier sowie über  $H_2SO_4$ . — Schwarze Kristalle, nach LÜDECKE wie b,  $\alpha$ ). — Gef. nach (1) 20.9%  $K_2O$ , 1.0  $PbO$ , 78.0  $PbO_2$ ; nach (2) 20.5  $K_2O$ , 2.6  $PbO$ , 76.9  $PbO_2$  (ber. 20.8, 79.2). A. GEUTHER (*Ann.* 219, (1883) 68).

b)  $K_2O, PbO_2$ . *Kaliummetaplumbat*.  $K_2PbO_3$ . — S. a. bei der Na-Verb.

$\alpha$ ) *Wasserfrei* [?]. — Existenz sehr zweifelhaft wegen der Zers. von  $\beta$ ) beim Erhitzen. CLARK (1479). — Man arbeitet nach (2) unter a) und behandelt die hellern Kristalle aus der Mitte der Schmelze wie dort. — Hell tombackbraune Täfelchen, nach O. LÜDECKE hexagonal, sehr dünn, dichroitisch (beim Hindurchsehen parallel den Nebenachsen Basisfarbe braunrot, Achsenfarbe gelb), negativ doppelbrechend, fein gestreift. — Gef. 21.9%  $K_2O$ , 9.3  $PbO$ , 68.6  $PbO_2$ ; 9.3  $PbO$  als 3.9  $K_2O$  gerechnet:  $K_2O : PbO_2 = 0.27 : 0.29$ . GEUTHER (69).

$\beta$ ) *Mit 3 Mol.  $H_2O$ . Oder* [?]  $K_2Pb(OH)_6$ . — Ist als  $K_2[Pb(OH)_6]$  aufzufassen, weil das  $H_2O$  nur unter Zers. zu entfernen ist, CLARK; weil die Verb. isomorph ist mit  $K_2[Pt(OH)_6]$  und  $K_2[Sn(OH)_6]$  und seine Lsg. mit  $K_2PbO_2$  orangefelbes  $Pb_2O_3, 3H_2O$  gibt, das  $Pb[Pb(OH)_6]$  ist. BELLUCCI u. PARRAVANO. Dagegen spricht der Vorgang bei der Entwässerung der Na-Verb. und die Tatsache, daß aus 3 n. bis 6 n. alkal. Plumbit-Plumbatlgg. als Hauptprod.  $Pb_3O_4$  fällt. GRUBE (287, 285).

1. Bei der Elektrolyse der Lsg. von  $3PbO, H_2O$  in starker  $KOH$  (z. B. 0.12 Mol.  $K_2PbO_2$  in 1 l 8 n.  $KOH$ ) an Pt-Anode ( $5 \times 5$  cm) bei  $18^\circ$  mit mindestens 2 Amp./qdm fällt die Verb. fein kristallinisch aus dem Elektrolyten aus. [Reinigen und Trocknen wohl wie bei Darst. 1. der Na-Verb., die vollständiger von  $NaOH$  zu befreien ist.] Bei niedrigerer Stromdichte ist die anodische Stromausbeute (bei 2 Amp. im Anfang 65%, nach 0.5 Amp.-Stdn. 37%, nach 1 Amp.-Stde. 12%) höher, stört aber die Ausscheidung von  $PbO_2$ . [Vgl. unter Verb. B.] Mit wachsender Alkalität des Elektrolyten nimmt die Stromausbeute stark ab, z. B. bei 12 Amp./qdm nach 0.5 Stdn. von 66% bei 10.4 n.  $KOH$  auf 39%, bei 13.6 n.  $KOH$ , nach 1.5 Stdn. von 52% auf 26%. Bei  $50^\circ$  scheidet sich metallisch glänzendes dichtes blättriges  $PbO_2$  ab, das sich unvollkommen im Elektrolyten löst. Das Verf. liefert, im Gegensatz zu den folgenden, unmittelbar die ziemlich reine Verb. in größeren Mengen. GRUBE (279, 274). Das Anodenpotential wird durch die Polarisation der  $O$ -Entw., nicht durch das Oxydationspotential Plumbit-Plumbat bestimmt. GRUBE (284). — 2. Man schm. im Ag-Tiegel  $PbO_2$  mit überschüssigem  $KOH$  und löst in wenig  $W.$ , E. FRÉMY (*J. Pharm. Chim.* [3] 3, (1843) 32; *Ann. Chim. Phys.* [3] 12, (1844) 490); schm.  $KOH$  mit sehr wenig  $W.$  (bei Abwesenheit von  $W.$  wird etwas  $O$  entwickelt und scheidet sich  $PbO$  aus, auch bei zu starkem Erhitzen) und trägt  $PbO_2$  in kleinen Anteilen ein, löst die grüne Schmelze in wenig  $W.$  (durch viel vier aus der Verb.  $PbO_2$  abgeschieden), verdunstet die konz. Lsg. über  $H_2SO_4$ , am besten in der Leere, und preßt die Kristalle zwischen Papier ab. O. SEIDEL (*Ueber einige Verbb. des Bleihyperoxyds (der Bleisäure)*, Dissert., Breslau 1878, 13 [I]; *J. prakt. Chem.* [2] 20, (1879) 201). [S a. bei  $K_3PbHFl_6$ , S. 580.] — 3. Man kocht im Ag-Tiegel  $PbO_2$  mit sehr konz.  $KOH$ , nimmt in wenig  $W.$  auf und läßt langsam verdunsten. FRÉMY. — 4. Man fügt in einer Ag-Schale zu 100 g  $KOH$  20 bis 30 g  $W.$ , erhitzt mit einem einfachen Brenner, trägt, während sich das  $KOH$  löst, einen wss. Brei von  $PbO_2$  unter ständigem Schütteln in kleinen Anteilen ein, bis sich nichts mehr löst, nimmt die Schmelze mit wenig  $W.$  auf, filtriert, impft mit kleinen Kristallen von  $K_2[Sn(OH)_6]$  oder  $K_2[Pt(OH)_6]$ , läßt in der Leere über  $H_2SO_4$  stehen, wäscht schnell mit abs.  $A.$ , drückt zwischen Papier gut aus und bewahrt im Exsikkator über  $KOH$  auf. Schnell gute Ausbeute. Bei zu hoher Temp. oder falscher  $KOH$ -Konz. geht ein Teil des  $PbO_2$  in  $PbO$  über, dessen Lsg. in  $KOH$  mit schon gebildetem  $K_2[Pb(OH)_6]$  sich zu orangefelbem

unl. amorphem  $\text{Pb}[\text{Pb}(\text{OH})_6]$  umsetzt. Dieses bildet sich ausschließlich oder im Gemenge mit  $\text{K}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$  bei Abweichung von der Vorschrift, weil bei der äußerst starken Konz. der KOH der Nd.  $\text{K}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$  nicht unmittelbar entsteht. I. BELLUCCI u. N. PARRAVANO (*Atti dei Linc.* [5] 14, (1905) I. 378 [I]; *Gazz. chim. ital.* 35, (1905) II, 500 [II]; *Z. anorg. Chem.* 50, (1906) 108 [III]). — 5. Entsteht auch beim Schm. von KOH mit  $\text{PbO}$ , das dabei durch den Luft-O in  $\text{PbO}_2$  übergeht. FRÉMY. Man löst  $\text{PbO}$  (Massicot) in schm. KOH, hält an der Luft geschm., läßt erkalten und nimmt mit lauwarmem wss. KOH auf. [Welche Zus. die aus der klaren Lsg. kristallisierende Verb. hat, ist nicht angegeben.] Hat die Schmelze nicht lange genug an der Luft gestanden, so enthält die Lsg. in wss. KOH auch Plumbit und setzt dann bald  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  ab. Auch mit O behandeltes schm. KOH oxydiert das  $\text{PbO}$  sehr schnell. Die Rk. ist aber weniger kräftig und scheint sich allmählich zu erschöpfen. ST. MEUNIER (*Compt. rend.* 60, (1865) 1234, 1235).

Farblose durchsichtige Rhomboeder, FRÉMY; kleinere Kristalle wie sechsseitige Tafeln, bis 6 mm lange Kristalle, nach KLIEN quadratisch, wohl nicht isomorph mit  $\text{K}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ . SEIDEL. Nach (4) farblose glänzende trigonale Täfelchen;  $a:c = 1:1.9518$ ,  $\alpha = 70^\circ 10\frac{1}{2}'$ ;  $c\{111\}$  mit  $r\{100\}$  groß und  $s\{110\}$  kleiner;  $(100):(0\bar{1}0) = *75^\circ 19\frac{3}{4}'$ ,  $(111):(100) = 66^\circ 4\frac{1}{2}'$ ,  $(100):(110) = 52^\circ 20'$ . Ziemlich deutlich spaltbar nach der Basis. Ziemlich starke positive Doppelbrechung. F. ZAMBONINI (*Z. Kryst.* 41, (1906) 55); auch bei BELLUCCI u. PARRAVANO (I, 457; II, 509; III, 104); O. LUEDECKE bei GEUTHER. Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1908, II, 289). Isomorph mit  $\text{K}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$  und  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ , weil bei den demselben System angehörenden Kristallen die Winkelwerte nahe beieinander liegen, die Spaltbarkeit in derselben Richtung liegt, der Sinn der Doppelbrechung derselbe ist, und weil die Kristalle der einen Verb. in den Lsgg. der andern wachsen und ihre Kristallisation bewirken. BELLUCCI u. PARRAVANO (III, 102); ZAMBONINI.

An der Luft zerfließlich, FRÉMY; sehr schnelle Verwitterung und Bräunung unter Abscheidung von  $\text{PbO}_2$ . SEIDEL; Zers. durch  $\text{CO}_2$ . BELLUCCI u. PARRAVANO (III, 109). Die aus der Mutterlauge genommenen Kristalle werden [beim Abpressen zwischen Papier, auch über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und CaO, SEIDEL (I, 14)] schnell gelblich, dann langsam rötlich braun und undurchsichtig, schließlich völlig glanzlos, dunkel kastanienbraun und zerbrechlich. ZAMBONINI. Die verwitterten Kristalle regenerieren sich in der Mutterlauge. SEIDEL (I, 15). — Gibt beim Erhitzen  $\text{H}_2\text{O}$  und O ab, FRÉMY; das letzte Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  erst beim Glühen unter O-Entw. SEIDEL. Unter  $100^\circ$  selbst bei Ueberschuß an KOH beständig; bei  $150^\circ$  färbt sich die der Luft ausgesetzte Fläche heller; bei höherer Temp. Zers., wohl in KOH,  $\text{PbO}$ , O und  $\text{H}_2\text{O}$ . G. L. CLARK (*J. Am. Chem. Soc.* 41, (1919) 1479). Verliert im indifferenten Gas bei  $100^\circ$  in langer Zeit nicht wesentlich an Gew., bei stärkerem Erhitzen  $\text{H}_2\text{O}$  unter Zerstörung des Mol., beim Glühen 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  und 1 At. O (gef. 13.65 und 14.26%, ber. 13.43) unter Hinterlassung eines Gemenges von  $\text{PbO} + 2\text{KOH}$ . Dieses Verhalten, das dem des  $\text{K}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$  und  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$  entspricht, ist ein Beweis für die Konstitution. BELLUCCI u. PARRAVANO (III, 110). [S. dagegen die Entwässerung des  $\text{Na}_2\text{PbO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (S. 566) nach GRUBE.]

W. liefert eine braune, sich bald unter Abscheidung von  $\text{PbO}_2$  zersetzende Lsg., FRÉMY; zers. sofort unter Abscheidung eines Teils der Bleisäure, SEIDEL, die sich dann wieder kolloid löst. BELLUCCI u. PARRAVANO (III, 109). Zur Hydrolyse sind 15 bis 20% W. nötig. CLARK (1480). Neutralisiert man die stark durch Eis gekühlte Lsg. mit gekühlter verd. Essigsäure, so entstehen Flocken, die heller als  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  sind, allmählich braun werden und nach dem Filtrieren beim Trocknen mit der Zeit in das dunkel kastanienfarbige wasserfreie  $\text{PbO}_2$  übergehen. BELLUCCI u. PARRAVANO (III, 114). — Verhältnismäßig wl. in KOH, nicht zu verd., SEIDEL (I, 14), ohne Zers. FRÉMY. Potential des Pb gegen die Lsg. in

8.42 n. KOH bei  $18^\circ$   $\epsilon_h = -0.203$  Volt.; in verdünnterer unedler. Wesentlich stärker komplex als  $K_2PbO_2$  ( $Pb^{IV}$ -Konz. in 8.42 n. KOH  $2.95 \times 10^{-72}$ ). GRUBE (289). Die Leitfähigkeit der Lsgg. und ihr Verseifungsvermögen für Essigester zeigen gegenüber diesen Eigenschaften von KOH nur in größeren Konz. Unterschiede, sodaß nur bei diesen in den Lsgg. eine gewisse Menge unzers. Salz enthalten ist. Der hydrolytische Zerfall in KOH und kolloide Plumbisäure tritt viel früher als bei  $K_2Sn(OH)_6$  ein und wächst mit der Verd. Er ist in n./82.48 Lsg. schon vollständig. N. PARRAVANO u. G. CALCAGNI (*Gazz. chim. ital.* 37, (1907) II, 264). Ähnliche Ergebnisse liefert die Best. der Gefrierpunkterniedrigung. I. BELLUCCI u. N. PARRAVANO (*Atti dei Linc.* [5] 15, (1906) II, 542; *Gazz. chim. ital.* 37, (1907) I, 171). [Ueber die Hydrolyse s. a. S. 227.] Die Lsgg. in starker KOH enthalten Ionen der Orthobleisäure  $[PbO_4]^{2-}$  neben denen der Metableisäure  $[PbO_3]^{-}$  oder der Hexahydroxoplumbesäure  $[Pb(OH)_6]^{2-}$ . GRUBE (286). Ihre oxydierende Kraft entspricht nur etwa der des Sauerstoffs. GRUBE (283).

Pb red. in stark alkal. Lsg. zu  $K_2PbO_2$ . GRUBE (283). — Bildet mit allen in KOH l. Oxyden unl. Plumbate, FRÉMY [s. a. unter Pb und Zn]; namentlich mit Pb" die Verb.  $Pb[Pb(OH)_6]$  [S. 212]. Beweis für die Konstitution. BELLUCCI u. PARRAVANO (III, 112). Kochen der alkal. Lsg. scheidet zuweilen (nach dem Verdünnen) einen Teil des  $PbO_2$  ab. Kochen mit in KOH ll. Oxyden ( $PbO$ ,  $ZnO$ ,  $Al_2O_3$ ) läßt Bleisäure fallen, während die Oxyde in Lsg. gehen. Kochen mit in KOH unl. Oxyden ( $CaO$ ,  $BaO$ ,  $MgO$ ) liefert unl. wasserhaltige Plumbate als gleichförmige Pulver, bei einigem Ueberschuß der Oxyde quantitativ. SEIDEL. Vermischen mit  $K_2PbO_2$  in KOH-Lsg. gibt sofort ein gelbbraunes Hydrat des  $Pb_3O_4$ , FRÉMY; in nicht sehr verd. Lsgg. nach Trübung in mehreren Stunden orangefarbiges  $Pb_2O_3 \cdot 3H_2O$ , SEIDEL (19); BELLUCCI u. PARRAVANO. [Vgl. S. 212 und Nachtrag.] Ueberwiegt das Plumbit über das Plumbat ( $PbO_2$ ":  $PbO_3$ " = 2:1), so scheidet sich aus Lsgg. in 12.5 n. bis 6.9 n. KOH (aus 8.5 n. in 3 bis 4 Stdn.) reines krist.  $Pb_3O_4$ , aus solchen in 4.9 n. bis 2.3 n. (bei 2.5 n. sofort in großen Mengen voluminös) reines orangerotes krist.  $Pb_2O_3 \cdot 3H_2O$  ab, aus denen von dazwischen liegender Konz. Mischungen der beiden Verb., aus schwächer als 2.3 n. alkal. Gemenge von  $Pb_2O_3 \cdot 3H_2O$  mit  $PbO$  oder  $Pb(OH)_2$ . GRUBE (285). Erhöht man in Lsgg., die mit angefallenem  $Pb_2O_3 \cdot 3H_2O$  in Berührung sind, die Alkalität, so sinkt die Konz. an  $[PbO_3]^{-}$ , während die an  $[PbO_4]^{2-}$  und an  $[Pb]^{2+}$  (durch Lösen von  $Pb_2O_3 \cdot 3H_2O$ ) steigt, bis das Löslichkeitsprod. von  $Pb_3O_4$  überschritten ist, und dieses sich ausscheidet. Die zum Ausfallen von  $K_2PbO_4$  nötige KOH-Konz. ist bei 13 n. KOH noch nicht erreicht. [S. a. bei  $Na_3PbO_4$ , S. 567.] GRUBE (288). — A. zers. wie Wasser. SEIDEL (I, 17).

|                      | GRUBE. FRÉMY. |        |       |      | Berechnet    | FRÉMY. | BELLUCCI u. PARRAVANO. |       |
|----------------------|---------------|--------|-------|------|--------------|--------|------------------------|-------|
|                      |               |        |       |      |              |        | Gefunden               |       |
| $K_2O$               | 94            | 24.30  | 25.59 | 24.9 | K 20.22      | 20.67  | 20.80                  | 20.68 |
| $PbO_2$              | 239           | 61.76  | 60.87 | 60.7 | Pb 53.43     | 52.57  | 52.91                  | 53.15 |
| $3H_2O$              | 54            | 13.94  |       |      | $H_2O$ 13.96 | 14.40  |                        |       |
| $K_2O, PbO_2, 3H_2O$ | 387           | 100.00 |       |      |              |        |                        |       |

Die Verb. war sorgfältig mit abs. A. gereinigt. GRUBE (280). — Gef. in abgepreßten (Mutterlange anhaftend und eingeschlossen enthaltenden) Kristallen 24.54%  $K_2O$ , 60.66  $PbO_2$  (ber. 24.33, 61.72). SEIDEL (I, 16).

c)  $2K_2O, PbO_2$ . *Kaliumorthoplumbat*.  $K_4PbO_4$ ;  $Pb(OK)_4$ . — 1. Ähnlich Darst. (3) von b,  $\beta$ ). Man trägt in konz. KOH, die in einer Ag- oder Pt-Schale erhitzt ist (die Ag-Schale wird bei längerem Erhitzen von KOH +  $PbO_2$  stark angegriffen unter B. schwarzer Flecken von wahrscheinlich  $Ag_2O_3$ ),  $PbO_2$  ein so lange es sich löst, läßt die Lsg. in einer andern Schale einige Tage über  $H_2SO_4$  stehen,

gießt die Mutterlauge ab, sättigt sie h. wieder mit  $PbO_2$  usf. Die Kristallmasse wird auf Thon abgepreßt. J. MILBAUER (*Chem. Ztg.* 38, (1914) 566). [S. a. S. 220.] [Vgl. GRUBE unter b,  $\beta$ ] beim Verhalten stark alkal. Plumbit-Plumbat-Lsgg.] — 2. Verreiben von  $PbO_2$  oder  $Pb_3O_4$  mit k. gesättigter KOH. Aus  $Pb_3O_4$  entsteht daneben  $K_2PbO_2$ . [S. a. S. 206, 209.] MILBAUER (587).

d) *Von nicht angegebener Art.* — Kaliumplumbat kam durch Wechselstrom-elektrolyse von Kaliumplumbit mit andern wie Bleielektroden entstehen. Die Natur der Elektroden und unbekannt Umstände spielen eine Rolle. JIRSA.

## II. Blei, Kalium und Stickstoff. A. Allein und mit Wasserstoff.

a)  $KPbN$ . *Kaliumbleiamid.* — Oder [s. b<sup>1</sup>)]  $KPbN_2H_3$  *Kaliumbleiamid* (?). — Mischt man die durch etwas  $NH_4$ -Salz klar gemachte milchige Lsg. von  $Pb(NO_3)_2$  in fl.  $NH_3$  mit  $KNH_2$ , so entsteht ein weißer Nd. von  $Pb_2N(NO)_nNH_3$  (?) [s. Nachtrag zu S. 275], der bei weiterem Zusatz von  $KNH_2$  unter Vermehrung der Menge durch dunklere Tönungen gelb und orangerot, flockig und voluminös, nach einiger Zeit dunkler und dicht pulvrig wird [unreines  $PbNH$ ]. Er löst sich in überschüssigem  $KNH_2$ , wahrscheinlich unter B. von  $KPbN$  oder  $KNH_2NH_2Pb$ . — Sl. in  $NH_3$ ; daher schwierig rein ab-scheidbar. Ziemlich rein: farblose verwitternde Kristalle, die mit verd. Essigsäure heftig explodieren. — Gef. in einem unreinen Prod. K: Pb: N = etwa 1:1:2. E. C. FRANKLIN (*Z. anorg. Chem.* 46, (1905) 26 [I]; *J. Am. Chem. Soc.* 27, (1905) 820 [II]). — Auch aus  $PbJ_2$  über  $Pb_2N_2H_3J$  [s. 399] und  $PNH$  darstellbar. FRANKLIN (I, 27, 29).

b)  $KPbN_xNH_3$ . *Oder  $HK(NH)Pb(NH)$ , Kaliumammonoplumbit, allein und mit Ammoniak.*

b<sup>1</sup>)  $KPbN, NH_3$ . *Oder  $HK(NH)Pb(NH)$  oder  $KNH-Pb-NH_2$  oder  $KNH_2, PbNH$ .* — Aus b<sup>3</sup>) bei 80° bis 100° (vereinzelt bis 140°) in der Leere. — Tief schokoladenbraunes Pulver. Spuren Luft entfärben. Explodiert heftig zuweilen schon an der Luft, immer beim Vers.,  $NH_3$  bei 140° bis 145° auszutreiben, sowie mit W. oder verd. Säuren. L. in letztern (z. B. verd. Essigsäure) ohne Explosion, wenn es durch deren Dämpfe zunächst langsam (in mehreren Stunden) hydrolysiert wird. W.-Dampf hydrolysiert vollständig. E. C. FRANKLIN (*J. Phys. Chem.* 15, (1911) 514, 516, 517, 519 [III]).

FRANKLIN.

|    |      |      |      |      |      |      |      |
|----|------|------|------|------|------|------|------|
| K  | 14.1 | 14.2 | 14.2 | 15.5 | 14.9 | 14.4 | 14.3 |
| Pb | 74.7 | 72.5 | 73.6 | 74.1 | 72.6 | 73.9 | 74.4 |
| N  | 10.1 | 11.5 | 10.5 | 10.2 | 10.5 | 10.5 | 10.3 |
| H  | 1.1  |      |      |      |      |      |      |

$KPbN_2H_3$  100.0

b<sup>2</sup>)  $KPbN, 2NH_3$ . *Oder  $HK(NH)Pb(NH_2)_2$ .* — Aus b<sup>3</sup>) bei 20° in der Leere. Entsteht allmählich schon bei -40° unter hinreichend niedrigem Druck. — Gef. 13.8% K, 68.8 Pb, 15.0 N (ber. 13.3, 70.4, 14.3). Gef. Kristall- $NH_3$  5.6, 6.5, 6.0, 5.8, 6.0% (ber. für 1 Mol. 6.13). FRANKLIN (III, 517).

b<sup>3</sup>)  $KPbN, 2\frac{1}{2}NH_3$ . *Oder  $HK(NH)Pb(NH_2)_2, NH_3$ .* — Aus der Lsg. von  $PbNH$  in amkal.  $KNH_2$ . Man löst in dem einen Schenkel eines geschlossenen  $\Lambda$ -Rohrs trocknes  $PbJ_2$  in fl.  $NH_3$ , erzeugt in dem andern  $KNH_2$  (unter Vermittlung von etwas Pt-Schwarz), läßt die erste Lsg. schnell in die zweite fließen, bis sich ein bleibender Nd. von  $PbNH$  [s. 239 und Nachtrag] zu bilden beginnt, dann unter gutem Durchschütteln und unter Vermeidung eines Ueberschusses von  $PbJ_2$  langsamer, so lange noch  $PbNH$  entsteht, wäscht (z. B. 10 mal) dieses durch die  $PbJ_2$ -Lsg. frei von KJ, taucht den

Schenkel, der das gut mit fl.  $\text{NH}_3$  bedeckte  $\text{PbNH}$  enthält, in fl.  $\text{NH}_3$  in einem Davargefäß, leitet langsam  $\text{NH}_3$  in das Schenkelrohr, öffnet den Schenkel mit  $\text{KJ}$  und  $\text{PbJ}_2$ , entfernt diese durch Lösen in fl.  $\text{NH}_3$ , das sich in einem Davarzylinder befindet, bringt  $\text{K}$  hinein, schm. den Schenkel wieder zu, läßt, sobald sich  $\text{KNH}_2$  gebildet hat, seine Lsg. vorsichtig auf das  $\text{PbNH}$  fließen, bis sich dieses gel. hat, entfernt das überschüssige  $\text{KNH}_2$  durch starkes Verkürzen des Schenkels, in dem es sich befindet, wobei das ganze Rohr in fl.  $\text{NH}_3$  getaucht und durch den Hahn und ein an diesen gesetztes Dreiwegrohr  $\text{NH}_3$  geleitet wird, schm. den verkürzten Schenkel (B) zu und reinigt die Verb. im längern Schenkel (A) von  $\text{Pt}$ -Schwarz,  $\text{KNH}_2$  und  $\text{KJ}$ . Zu dem Zweck läßt man das Rohr mit geschlossenem Hahn bei gewöhnlicher Temp. stehen, dekantiert die klare Lsg. aus A in B, kühlt A etwas mehr als B ab, sodaß  $\text{NH}_3$  aus B nach A dest., zieht, wenn sich in B eine befriedigende Menge von Kristallen abgeschieden hat, die Mutterlauge von ihnen nach A ab, was durch Bestreichen des Rohrs mit einem in fl.  $\text{NH}_3$  getauchten Wattebüschchen erleichtert werden kann, läßt so viel  $\text{NH}_3$  nach B zurückdest., daß sich die Kristalle wieder lösen, dest. wieder  $\text{NH}_3$  aus B ab usf. (z. B. 7mal), trocknet in der Leere bei etwa  $-40^\circ$  (oder  $-80^\circ$ ) und schm. B unter Durchströmen von  $\text{NH}_3$  in fl.  $\text{NH}_3$  ab. — Farblose durchsichtige große gut ausgebildete Kristalle. Zerfällt leicht zu  $\text{b}^2$ ) unter vermindertem  $\text{NH}_3$ -Druck. Ll. in fl.  $\text{NH}_3$  bei  $-40^\circ$ , sl. bei gewöhnlicher Temp.; bildet leicht übersättigte Lsgg. Explosionsfähig wie  $\text{b}^1$ ). — Gef. 9.1, 10.1, 9.1, 9.3% Kristall- $\text{NH}_3$  (ber. für 1.5 Mol. 9.20). FRANKLIN (III, 510, 518, 519).

B. *Kaliumbleinitrite*.  $\text{B}^1$ . *Basisch*.  $\text{KNO}_2 \cdot \text{PbO} \cdot 2\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$  (?). — 1. Ist vielleicht der schwache Nd., der sich bei der Darst. von  $\text{B}^2$ , a) neben dieser Verb. bildet. — 2. Aus der mit  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  behandelten Lsg. von  $\text{B}^2$ , a). — Nach (2) Kristalle. — Gef. nach (2)  $\text{K} : \text{Pb} = 0.91 : 3$ ,  $\text{Pb} : \text{NO}_2' = 3 : 5.09$ . A. CHILESOTTI (*Atti dei Linc.* [5] 17, (1908) II, 182 [II]).

$\text{B}^2$ . *Normal*. — Mit  $\text{KNO}_2$  und Essigsäure versetzte Bleilsgg. färben sich ohne Nd. gelb. A. STROMMEYER (*Ann.* 96, (1855) 218). — Weniger beständig als andere Doppelnitrite. CHILESOTTI (183).

a)  $\text{K}_3\text{Pb}_2(\text{NO}_2)_7$  mit 0 bis 1.5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — 1. Man verdunstet die gemischten Lsgg. von  $\text{KNO}_2$  und  $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$  oder  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  und krist. die Nadeln aus h. W. um. N. W. FISCHER (*Pogg.* 74, (1848) 115); W. HAMPE (*Ann.* 125, (1863) 334). — 2. Man mischt h. konz. Lsgg. von 2 Mol.  $\text{KNO}_2$  und 1 Mol.  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und wäscht mit verd. A. und leicht mit Essigsäure angesäuertem W.; — 3. verwendet stark wechselnde Verhältnisse und krist. aus überschüssigem  $\text{KNO}_2$  um; — 4. krist. den Nd. nach (2) aus W. um; — 5. verfährt ähnlich; — 6. behandelt die Lsg. nach (3) mit k. A., erwärmt auf  $40^\circ$  bis  $50^\circ$ , bis sich der Nd. gel. hat, und läßt abkühlen; — 7. krist. aus überschüssigem  $\text{KNO}_2$  um. CHILESOTTI (II, 181). — Die Verb. mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  scheidet sich leicht aus der nicht übermäßig konz. h. Lsg. von 7 Mol.  $\text{KNO}_2$  und 2 Mol.  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  ab und läßt sich durch Umkrist. aus W. reinigen. CHILESOTTI (II, 289). — Nach (1) orangegelbe sechsseitige monokline Prismen. FISCHER. Nach (2) Gruppen kräftig gelb gefärbter Nadeln; (3) vereinzelt; (6) Nadeln; (7) gelbe glänzende prismatische Kristalle. CHILESOTTI (II, 181). Luftbeständig. Ll. in W. und in A., selbst abs. HAMPE. Nach (3) l. in W. mit geringem Rückstand. CHILESOTTI (II, 181).

|                                                                                   |                  | Berechnet von CHILESOTTI<br>für das Salz mit |                         |                           |       |       |       |
|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------|----------------------------------------------|-------------------------|---------------------------|-------|-------|-------|
|                                                                                   |                  | 0 Mol. H <sub>2</sub> O                      | 1 Mol. H <sub>2</sub> O | 1.5 Mol. H <sub>2</sub> O |       |       |       |
|                                                                                   | K                | 13.76                                        | 13.48                   | 13.34                     |       |       |       |
|                                                                                   | Pb               | 48.48                                        | 47.48                   | 46.99                     |       |       |       |
|                                                                                   | NO <sub>2</sub>  | 37.76                                        | 36.98                   | 36.60                     |       |       |       |
|                                                                                   | H <sub>2</sub> O |                                              | 2.06                    | 3.07                      |       |       |       |
| K <sub>3</sub> Pb <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> ,xH <sub>2</sub> O |                  | 100.00                                       | 100.00                  | 100.00                    |       |       |       |
| HAMPE.                                                                            |                  | CHILESOTTI.                                  |                         |                           |       |       |       |
| nach                                                                              | (1)              | (2)                                          | (3)                     | (4)                       | (5)   | (6)   | (7)   |
|                                                                                   | [umgerechnet]    |                                              |                         |                           |       |       |       |
| K                                                                                 | 13.42            | 12.99                                        |                         | 14.43?                    | 13.71 | 13.45 | 13.33 |
| Pb                                                                                | 46.87            | 47.11                                        |                         | 47.96                     | 48.49 | 48.52 | 48.98 |
| NO <sub>2</sub>                                                                   |                  |                                              | 36.47                   | 37.22                     | 36.97 | 36.80 | 36.07 |
| H <sub>2</sub> O                                                                  | 3.20             |                                              |                         |                           |       |       |       |

Gef. nach (1) 16.16% K<sub>2</sub>O, 50.49 PbO, 17.35 NO<sub>2</sub> an Pb gebunden, 3.20 H<sub>2</sub>O (ber. 16.05, 50.68, 17.26, 3.07). HAMPE. — In (2) bis (7) stets überschüssiges PbO und NO<sub>2</sub>. K: Pb bei (2) 1.46, (4) 1.59, (5) 1.49, (6) 1.47, (7) 1.44:1; Pb:NO<sub>2</sub> bei (3) 1:3.48, (4) 3.49, (5) 3.42, (6) 3.41, (7) 3.31. CHILESOTTI (II, 181).

b) K<sub>2</sub>Pb(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>,H<sub>2</sub>O. — 1. Aus der gelben gemischten Lsg. von Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> mit überschüssigem KNO<sub>2</sub> beim Verdunsten. J. LANG (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 1860, Nr. 11). — 2. Aus Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und einem bedeutenden Ueberschuß von KNO<sub>2</sub>. Sonst entsteht c, b). LANG. — 3. Aus 50 g a) und 20 g KNO<sub>2</sub> entstehen Gemenge von b) und a). CHILESOTTI (II, 183). — Orangegelbe rhombische Prismen. Ll. in W.; unl. in A. Die wss. Lsg. erfährt beim Verdunsten sehr geringe Zers. unter Abscheidung von etwa 0.5% basischem Bleinitrat. Sie reagiert neutral; wird durch NH<sub>3</sub> und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> weiß gefällt. LANG.

|                                                                       |                                | LANG. |        |
|-----------------------------------------------------------------------|--------------------------------|-------|--------|
|                                                                       |                                | nach  | (1)    |
|                                                                       | K <sub>2</sub> O               | 94    | 19.33  |
|                                                                       | PbO                            | 223   | 45.79  |
|                                                                       | 2N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 152   | 31.19  |
|                                                                       | H <sub>2</sub> O               | 18    | 3.69   |
| K <sub>2</sub> O,PbO,2N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,H <sub>2</sub> O |                                | 487   | 100.00 |
|                                                                       |                                |       | 98.78  |

C. *Kaliumbleinitritnitrate*. a) *Allgemeines*. — Aus Bleisalz- und KNO<sub>2</sub>-Lsgg. entstehen gelb bis orange gefärbte komplexe Verb. mit K (3 At.), Pb (2 At.), NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und einem oder mehreren Aeq. des Anions des Bleisalzes. A. N. MELDRUM (*Proc. Chem. Soc.* 24, (1908) 97). [Als Bleisalze wurden Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, PbCl<sub>2</sub>, PbBr<sub>2</sub>, PbJ<sub>2</sub> und Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> benutzt.]

b) K<sub>6</sub>Pb<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>,3H<sub>2</sub>O. — Aus Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und nicht stark überschüssigem KNO<sub>2</sub>. [S. dagegen B, b).] [Mit weniger KNO<sub>2</sub> entstehen (in der Siedhitze) K-freie Verb. (S. 262 ff.), PETERS: dünne Blätter eines schwächer gelben und weit weniger l. Salzes. LANG.] — Orangegelbe feine lange strahlig vereinigte Prismen; bei sehr langsamem Verdunsten deutlichere ähnlich gruppierte Kristalle. Weit schwieriger l. als K<sub>2</sub>Pb(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>,H<sub>2</sub>O. Die Lsg. liefert nach Zusatz von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> beim Verdunsten KNO<sub>3</sub>; nach Zusatz von überschüssigem KNO<sub>2</sub> neben KNO<sub>3</sub> die Verb. K<sub>2</sub>Pb(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>,H<sub>2</sub>O. LANG.

|                                                                                                          |                                | LANG. |        |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|-------|--------|
|                                                                                                          | 3K <sub>2</sub> O              | 282   | 18.52  |
|                                                                                                          | 3PbO                           | 669   | 43.86  |
|                                                                                                          | 4N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 304   | 19.92  |
|                                                                                                          | 2N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 216   | 14.16  |
|                                                                                                          | 3H <sub>2</sub> O              | 54    | 3.54   |
| 3K <sub>2</sub> O,3PbO,4N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,2N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ,3H <sub>2</sub> O |                                | 1525  | 100.00 |

c) K<sub>3</sub>Pb(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>,H<sub>2</sub>O [?]. — Eine Verb. von annähernd dieser Zus. entsteht nach der Vorschrift von HAYES unter d). MELDRUM.

d)  $2\text{KNO}_3, \text{Pb}(\text{NO}_3)_2, \text{H}_2\text{O}$ . — Man leitet NO und Luft in mit KOH übersättigte  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg., verdunstet und krist. um. Gleichzeitig entsteht  $\text{KNO}_3$  und bei Ueberschuß des Gasgemenges auch  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . [S. MELDRUM unter c.)] — Gelbe breite Prismen. Bei  $100^\circ$  wasserfrei, wenig darüber zers. Die Lsg. läßt sich unverändert kochen; gibt mit Säuren rote Dämpfe, mit  $\text{CoSO}_4$  neben  $\text{PbSO}_4$  gelbes  $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ . S. D. HAYES (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] 31, (1861) 226; *Chem. Soc. Quart. J.* 13, (1861) 337).

HAYES.

|                                                                                                                         |     |        |       |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|--------|-------|
| $\text{K}_2\text{O}$                                                                                                    | 94  | 18.10  | 17.99 |
| $\text{PbO}$                                                                                                            | 223 | 42.93  | 42.93 |
| 4N                                                                                                                      | 56  | 10.78  | 10.49 |
| 8O                                                                                                                      | 128 | 24.67  |       |
| $\text{H}_2\text{O}$                                                                                                    | 18  | 3.47   | 3.55  |
| $\text{K}_2\text{O}, \text{PbO}, 1\frac{1}{2}\text{N}_2\text{O}_5, \frac{1}{2}\text{N}_2\text{O}_5, \text{H}_2\text{O}$ | 519 | 100.00 |       |

D. Kaliumbleinitrate. — Bestimmte Verbb. sind nicht dargestellt. — In Lösung. Die Löslichkeit des  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  in W. wird [vgl. S. 255] durch  $\text{KNO}_3$  etwa verdoppelt (von 53.3 g in 100 g W. bei  $21.2^\circ$  auf 119.6). Dasselbe gilt von der Löslichkeit des  $\text{KNO}_3$  durch  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (von 32.6 auf 67.1). FR. RÜDORFF (*Pogg.* 148, (1873) 456). Dies ist zu bestätigen. Bei  $21.2^\circ$  steigt die Löslichkeit des  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  ( $\frac{1}{2}$  Mol.) durch  $\text{KNO}_3$  (1 Mol.) von 53.3 auf 119.6 g in 100 g W. oder von 3.22 Mol. in 1 l W. auf 7.23, die des  $\text{KNO}_3$  von 32.6 auf 67.1 bzw. von 3.23 auf 6.32. W. W. J. NICOL (*Phil. Mag.* [5] 17, (1884) 550). Erhöhung der Löslichkeit von  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  durch  $\text{KNO}_3$  bei  $20^\circ$  von 3.37 auf 5.76 Aeq., der des  $\text{KNO}_3$  von 3.08 auf 6.04. Verringerung der Löslichkeit des  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  durch  $\text{NaNO}_3$  von 3.37 auf 2.32. Daß diese Tatsache durch die teilweise [ausgedehnte, im Gegensatz zu  $\text{NaNO}_3$ - $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , CUMMING] B. von Kaliumbleinitrat zu deuten ist, ergibt die Lage des Gefrierpunktes. So gefriert z. B. eine Lsg., die 19 Mol.  $\text{NaNO}_3$  in 1 l enthält, bei  $-2.570^\circ$ , nach Zusatz von  $\frac{1}{2}$  g-Mol  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  bei  $3.105^\circ$ , während, wenn keine komplexe Verb. entstehen würde, der Gefrierpunkt  $-4.070^\circ$  sein müßte, da derjenige der  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. bei  $1.500^\circ$  liegt. M. LE BLANG u. A. A. NOYES (*Z. physik. Chem.* 6, (1890) 387). Die Ausnahme vom Nernst'schen Löslichkeitsgesetz ist nicht durch B. von Doppelmol. zu erklären. Sie beweist nur die Unzulässigkeit des Gesetzes. A. FOCK (*Z. Kryst.* 28, 337; *J. B.* 1897, 187). Die Beeinflussungen der Löslichkeit zwischen  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{KNO}_3$  und die Potentiale der gemischten Lsgg. gegen Pb lassen sich durch die Annahme des Komplexions  $[\text{KPbNO}_3]'$  erklären. Konstante  $[\text{Pb}][\text{K}][\text{NO}_3] : [(\text{KPbNO}_3)'] = 0.036$ . W. K. LEWIS (*Die Komplexbild. zw. Bleinitrat u. Kaliumnitrat, Dissert., Breslau 1908*, 36, 53). Potential (gegen die n.-Elektrode) von Pb gegen  $\text{KNO}_3$  enthaltende  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsgg. bei  $25^\circ$  nach LEWIS (23):

|                            |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\text{KNO}_3$             | 1.0   | 1.0   | 1.0   | 1.0   | 0.4   | 0.4   | 0.5   | 3.2   | 0.2   | 0.1   | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ | 0.01  | 0.05  | 0.20  | 0.40  | 0.20  | 0.40  | 0.05  | 0.40  | 0.40  | 0.01  | 1.0   | 0.4   | 0.25  | 0.05  | 0.01  |
| Volt                       | 0.567 | 0.492 | 0.472 | 0.464 | 0.460 | 0.454 | 0.480 | 0.483 | 0.449 | 0.481 | 0.439 | 0.443 | 0.445 | 0.455 | 0.469 |

Das Potential des Pb ist gegen 0.1 n.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. mit Zusätzen von  $\text{KNO}_3$  gegen die n. HgCl-Elektrode:

| $\text{KNO}_3$<br>g-Mol./l | EMK                                                                    |             | Pb-Konz.<br>aus a |
|----------------------------|------------------------------------------------------------------------|-------------|-------------------|
|                            | a<br>unter Zwischenschaltung<br>konz. $(\text{NO}_3)\text{NO}_3$ -Lsg. | b<br>direkt |                   |
| 0                          | -0.449                                                                 | -0.455      | 0.10              |
| 0.10                       | 0.454                                                                  | 0.460       | 0.078             |
| 0.50                       | 0.465                                                                  | 0.469       | 0.030             |
| 1.00                       | 0.478                                                                  | 0.480       | 0.0105            |
| 2.00                       | 0.490                                                                  | 0.490       | 0.0042            |
| 3.00                       | 0.499                                                                  | 0.498       | 0.0021            |

Löslichkeit von  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  in 2 n.  $\text{KNO}_3$  660 g/l oder 2 g-Mol./l. A. CH. CUMMING (*Trans. Faraday Soc.* 2, (1907) 208). Die komplexen Ionen, deren Menge mit der des  $\text{KNO}_3$  wächst, sind im wesentlichen Anionen. ST. LABENDZINSKI (*Zur Kenntnis der Konstit. von Salzsäure*, Dissert., Breslau 1904); R. ABEGG (*Z. Elektrochem.* 10, (1904) 80).

**III. Blei, Kalium und Schwefel.** A. Kaliumbleisulfate. A<sup>1</sup>.  $\text{Pb}^{\text{II}}$ -Verbindungen. a) *Das System.* — Die Schmelzen  $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-PbSO}_4$  bilden Mischkristalle ohne Maximum und die Verb.  $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ . Im übrigen hat das System große Ähnlichkeit mit  $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-BaSO}_4$ . G. CALCAGNI u. D. MAROTTA (*Atti dei Linc.* [5] 21, (1912) II, 284). — Die gemischten Schmelzen bilden eine homogene Phase. Der Punkt der beginnenden Erstarrung sinkt vom  $\alpha\text{-K}_2\text{SO}_4$  (1071°) durch Zusatz von  $\text{PbSO}_4$  zunächst langsamer, dann schneller (1044° bei 10 Mol.-%  $\text{PbSO}_4$ , 1005° bei 20, 946° bei 30, 851° bei 40) unter Ausscheidung von Mischkristallen (III). Bei Schmelzen mit 30 und 40 Mol.-%  $\text{PbSO}_4$  tritt eutektische Krist. ein (um 12° zu tief wegen Verzögerung der B. von  $\text{K}_2\text{SO}_4, 2\text{PbSO}_4$ ). Der tiefste Punkt der Kurve entspricht bei 45 Mol.-%  $\text{PbSO}_4$  und 792° dem Eutektikum: gesättigter Mischkristall III mit etwa 27 Mol.-%  $\text{PbSO}_4$ : Verb.  $\text{K}_2\text{SO}_4, 2\text{PbSO}_4$ . Nun steigt die Kurve bis 948° und 68 Mol.-%  $\text{PbSO}_4$  (842° bei 50, 916° bei 60, 935° bei 70). Bei diesen Temp. scheidet sich primär  $\alpha\text{-K}_2\text{SO}_4, 2\text{PbSO}_4$  ab. Die Verb. ist unterhalb der eutektischen Graden (zwischen 27 und 68 Mol.-%  $\text{PbSO}_4$  bei 792°) mit den gesättigten Mischkristallen im Gleichgew. Die primäre Abscheidung der Verb. und ihr Gleichgew. mit den Schmelzen unterhalb der Kurve bleibt bei deren Abfall (849° bei 80 Mol.-%  $\text{PbSO}_4$ ) bis 837° und 81 Mol.-%  $\text{PbSO}_4$ . Dieser Punkt entspricht einem zweiten Eutektikum. Im nun wieder aufsteigenden Kurvenast (975° bei 90 Mol.-%  $\text{PbSO}_4$ , 1080° bei 100) tritt bei 852° Umwandlung von  $\alpha$ - in  $\beta\text{-PbSO}_4$  (Anglesit) ein. Die Kristallisationstemp. des  $\alpha\text{-PbSO}_4$  beträgt 973° bis 975°, woraus durch Extrapolation die des  $\text{PbSO}_4$  zu 1070° bis 1080° folgt. Die Mischkristalle III, die unterhalb der Kurve zwischen 1071° und 792° (0 bis 27 Mol.-%  $\text{PbSO}_4$ ) allein bestandfähig sind, entmischen sich bei tieferen Temp., sodaß der gesättigte Mischkristall bei 619° nur etwa 24 Mol.-%  $\text{PbSO}_4$  (3 weniger als vorher) aufweist. Bei dieser Temp. setzen sich entlang der zwischen 24 und 68 Mol.-%  $\text{PbSO}_4$  verlaufenden Graden unter starker Wärmetönung (höchste Unterkühlungen noch nicht 20°) die gesättigten Mischkristalle III mit  $\alpha\text{-K}_2\text{SO}_4, \text{PbSO}_4$  zu der Verb.  $\text{K}_2\text{SO}_4, \text{PbSO}_4$  um. Mit weiter sinkender Temp. entmischen sich die  $\alpha\text{-K}_2\text{SO}_4$ -Mischkristalle weiter und treten mit  $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$  ins Gleichgew., das sich bei 588° bildet. Diese Temp. sinkt durch  $\text{PbSO}_4$  bis zu 10 Mol.-% auf 538°. Der hier auftretende Mischkristall spaltet sich beim Abkühlen in  $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$  und  $\text{K}_2\text{SO}_4, \text{PbSO}_4$ . Wenig höher als diese Gerade liegt, bei 544°, die zwischen 50 und 100 Mol.-%  $\text{PbSO}_4$  verlaufende, entlang derer sich  $\text{K}_2\text{SO}_4, 2\text{PbSO}_4$  in eine zweite Modifikation unter besonders großer Wärmetönung (Unterkühlung bis 10°) umwandelt. — Entsprechend zeigen u. Mk. Dünnschliffe mit 10 Mol.-%  $\text{PbSO}_4$  trübe Polyeder (entmischte Mischkristalle) mit skelettartigen Gebilden von  $\text{K}_2\text{SO}_4, \text{PbSO}_4$  im Innern. Außer hier findet sich die Verb. bei 20 und 30 Mol.-%  $\text{PbSO}_4$  in klaren Zonen um die Polyeder, die bedeutend schwächere Brechung und Doppelbrechung als die Kristalle der Verb. haben. In Dünnschliffen mit 40 Mol.-%  $\text{PbSO}_4$  liegt die Verb.  $\text{K}_2\text{SO}_4, \text{PbSO}_4$  nicht nur in den hellen Zonen um die skelettartig ausgeschiedenen Mischkristalle, sondern auch regellos zwischen diesen. Die eutektische Grundmasse scheint fast restlos in die Verb. umgewandelt zu sein. In Dünnschliffen mit 50 Mol.-%  $\text{PbSO}_4$



und mehr treten in steigender Menge braune fast undurchsichtige tropfenartig ausgebildete und skelettartig angeordnete Kristalle der Verb.  $K_2SO_4$ ,  $2PbSO_4$  auf. Sie sind von immer schmalzer werdenden Zonen der etwas stärker brechenden Verb.  $K_2SO_4$ ,  $PbSO_4$  umzogen, die anfangs auch in der Grundmasse enthalten ist. W. GRAHMANN (*Z. anorg. Chem.* 81, (1913) 294, 302).

b)  $K_2Pb_2(SO_4)_3$ . — Für das Entstehen aus dem Schmelzfluß [vgl. unter a)] spricht außer dem Mikrogefüge folgendes: Der der Zus. entsprechende Punkt der beginnenden Erstarrung bei  $948^\circ$  liegt höher als die benachbarten Punkte. Die eutektischen Haltezeiten werden bei der Zus. der Verb. Null; d. h. bei der betreffenden Temp. ist die Verb. einerseits mit dem gesättigten Mischkristall III, andererseits mit  $\beta$ - $PbSO_4$  neben der Schmelze im Gleichgew. Die eutektischen Graden liegen um  $44^\circ$  auseinander. Bei der B. der Verb. b) werden die Haltezeiten bei der Zus. von b) gleich Null. Die Abkühlungskurven der Schmelzen mit 60 bis 90 Mol.-%  $PbSO_4$  haben zwischen  $536^\circ$  und  $544^\circ$  Haltezeiten, die gegen  $66\frac{2}{3}$  Mol.-%  $PbSO_4$  hin wachsen und sich nur als Umwandlung der Verb. deuten lassen. GRAHMANN (300).

c)  $K_2Pb(SO_4)_2$ .  $\alphaNatürlich. — Der *Palmierit* enthält auch etwas  $Na_2SO_4$ . [Näheres unter Pb, Na und K.]$

$\beta$ ) *Aus dem Schmelzfluß.* — [S. a. unter a.)] — Aus den einen großen Ueberschuß von  $K_2SO_4$  enthaltenden Schmelzen. LACROIX. — Bildet sich aus Schmelzen im festen Zustande. Die Abkühlungskurven der Schmelzen von  $K_2SO_4$  mit 30 bis 60 Mol.-%  $PbSO_4$  zeigen zwischen  $603^\circ$  und  $619^\circ$  Haltezeiten, die gegen 50 % hin am größten werden und von der B. der Verb. herrühren müssen, da entsprechende Punkte sich im Teildiagramm  $K_2Pb_2(SO_4)_3$ - $PbSO_4$  nicht zeigen. Bestätigt wird die Annahme durch das Auftreten des Knicks bei  $619^\circ$  und 24 Mol.-%  $PbSO_4$  in der Entmischungskurve der Mischkristalle III und durch das Verhältnis der Haltezeiten bei Umwandlung von  $K_2SO_4$  und von c), aus dem folgt, daß bei der Zus. der Verb. b) die Haltezeit Null ist. Auch optisch ist die Verb. scharf gekennzeichnet. GRAHMANN (301). — Hexagonale Blätter, viel größer als die natürlichen, mit denselben Eigenschaften. LACROIX (236). Optisch zweiachsig, stark doppelbrechend. GRAHMANN (307).

$\gamma$ ) *Aus Lösungen.* — S. a. S. 305. — Die Beständigkeitskurve der Verb. und langes Kochen (42 Stdn.) von  $K_2SO_4$  mit überschüssigem  $PbSO_4$  (10:30 g auf 100 W. zeigen, daß keine andere Verb. besteht. BARRE (191). — 1. Kochen von gefällttem  $PbSO_4$  mit  $K_2SO_4$ -Lsg. und Filtrieren. Entsteht auch (langsamer) in der Kälte, ebenso (neben  $K_2SO_4$  und  $PbCl_2$  usw.) beim Behandeln von überschüssigem  $PbSO_4$  mit den Lsgg. von  $KCl$ ,  $KBr$  oder  $KJ$ . [S. bei  $PbSO_4$ .] A. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] 14, (1878) 215). Man läßt unter häufigem Rühren 7 g  $K_2SO_4$  und 10 g  $PbSO_4$  mit 100 ccm W. mehrere Tage stehen, bis sich u. Mk. kein  $PbSO_4$  mehr zeigt, filtriert schnell und drückt unter der Presse stark zwischen doppelten Lagen Fließpapier. M. BARRE (*Compt. rend.* 149, (1909) 294 [I]; *Ann. Chim. Phys.* [8] 24, (1911) 190 [II]). Bildungswärme  $\pm 0.018$  WE. für fl. und festes W. BARRE (II, 201). Beim Uebergießen von  $PbSO_4$  mit konz.  $K_2SO_4$ -Lsg. steigt die Temp. um mehrere Grade. J. N. BRONSTED (*Z. physik. Chem.* 77, (1911) 315). — 2. Aus  $PbSO_4$  und wss.  $KCl$ ,  $KClO_3$ ,  $KBr$ ,  $KJ$  und  $KCN$  neben den entsprechenden einfachen Pb-Verbb. DITTE. [Näheres S. 302, 303, 305.] — 3. Man behandelt 20 ccm gesättigte  $K_2SO_4$ -Lsg. bei  $75^\circ$  mit 10 ccm 10 % ig.  $Pb(NO_3)_2$ -Lsg., die langsam zugesetzt sind, 5 Min., spült mit gesättigter  $K_2SO_4$ -Lsg. in einen Goochtiigel und wäscht zweimal mit W. Bei häufigerem Waschen wird die Ausbeute kleiner. Längeres Arbeiten bei  $75^\circ$  oder Kochen ändert sie nicht wesentlich.

F. G. BELTON (*Chem. N.* 91, (1905) 191). Bildungswärme aus dem Unterschied der Fällungswärme der Verb. und von  $\text{PbSO}_4$  5310 cal., aus der elektromotorisch bestimmten Bildungsaffinität für 1 Mol. (4240—2.9 (t—22), kryoskopisch bei 0° 4330 cal.) genauer 5090. BRÖNSTED. Fällt beim Mischen von wss.  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  mit  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Man darf nicht zu lange und nicht mit zu viel W. kochen. TROMMSDORFF (*Taschenb.* 1825, 1). Man schüttelt überschüssige  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. mit  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -Lsg., wäscht die feste Phase zwei- oder dreimal mit  $\text{K}_2\text{H}_3\text{O}_2$ -Lsg., dann mit etwas A. und trocknet an der Luft. Entsteht auch bei nicht überschüssigem  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ . J. J. FOX (*J. Chem. Soc.* 95, (1909) 884). Zuerst bildet sich vielleicht  $\text{K}_2\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4$ , das dann auf weiteres  $\text{K}_2\text{SO}_4$  reagiert. FOX (880).

Weißer Nd., TROMMSDORFF, BELTON, amorph, FOX; sehr deutliche durchsichtige mkr. Kristalle. BARRE (II, 190). Optisch zweiachsig, stark doppelbrechend. Aehnelt  $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2$ . GRAHMANN. — Bei Dunkelrotglut beständig. BARRE (II, 191). Spaltung wohl nicht unterhalb der Schmp. der Bestandteile. BRÖNSTED. — Noch weniger l. in W. als  $\text{PbSO}_4$  (also unter  $4.2 \times 10^{-3}\%$ ). BARRE (II, 190). W. zersetzt, TROMMSDORFF, wodurch die Kristalle undurchsichtig werden. BARRE (II, 188). — Gesättigte  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -Lsg. greift weder in der Hitze noch in der Kälte an. BELTON. Konz.  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -Lsg. zers. nicht. Geichgew. neben  $\text{PbSO}_4$  bei 22° mit 0.0227 n.  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , bei 0° mit 0.0112 n.-Lsg. BRÖNSTED. Wenn die  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -Lsg. nicht zers. soll, muß sie bei 10° 0.35% ig, bei 15° 0.49% ig, bei 100° 1.45% ig sein; bei gleichzeitiger Sättigung mit  $\text{PbCl}_2$  bei 15° 0.09% ig, bei 100° 0.18% ig. DITTE (216). Die Beständigkeit der Verb. erfordert nach BARRE (I; II, 189) in der Lsg. mindestens folgende Mengen  $\text{K}_2\text{SO}_4$  in 100 T. Lsg. oder W.:

|      |       |       |       |       |       |
|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| t°   | 7     | 17    | 50    | 75    | 100   |
| Lsg. | 0.562 | 0.620 | 1.095 | 1.373 | 1.695 |
| W.   | 0.57  | 0.64  | 1.11  | 1.39  | 1.72  |

Praktisch unl. in  $\text{K}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ , wl. in  $\text{K}_2\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4$  bei 25°. FOX (884, 883).

|                                        |        | BARRE. |      | FOX.  | DITTE. |        |
|----------------------------------------|--------|--------|------|-------|--------|--------|
| $\text{K}_2\text{SO}_4$                | 36.52  |        |      | 36.36 | 19.67  | 19.37  |
| $\text{PbSO}_4$                        | 63.48  | 63.1   | 63.7 | 63.38 | 46.86  | 46.76  |
| $\text{K}_2\text{SO}_4, \text{PbSO}_4$ | 100.00 |        |      | 99.74 | 100.00 | 100.00 |
| $\text{SO}_2$                          | 33.54  | 33.4   | 33.5 |       | 33.47  | 33.87  |

A<sup>3</sup>.  $\text{Pb}^{\text{VI}}$ -Verbindung.  $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_3$ . — Darst. und Eigenschaften wie bei  $(\text{NH}_4)_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_3$  [S. 313]. Es bildet und zers. sich schwieriger als dieses. K. ELBS u. F. FISCHER (*Z. Elektrochem.* 6, (1899/1900) 47; 7, (1900,01) 346).

B. *Kaliumbleithiosulfat*.  $\text{K}_4\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . — Man löst  $\text{PbS}_2\text{O}_3$  unter Schütteln in überschüssigem wss.  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , läßt die ziemlich konz. Fl. stehen, wobei sie zu einer weißen M. erstarrt, und preßt die Mutterlauge ab. — Höchst feine seidenglänzende Nadeln. Erhitzen bei Luftabschluß entw.  $\text{SO}_2$  scheidet S ab und hinterläßt 77.39% eines Gemenges aus  $\text{K}_2\text{S}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{PbS}$  und  $\text{PbSO}_4$ . L. in W. teilweise unter Abscheidung von  $\text{PbS}_2\text{O}_3$ . Die Lsg. trübt sich durch Sulfate nicht, durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erst nach einiger Zeit unter Fällung von  $\text{PbSO}_4$  und Schwefel. C. RAMMELSBURG (*Pogg.* 56, (1842) 310). Sd. W. scheidet  $\text{PbS}$  aus, während  $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$  in Lsg. bleibt. W. SPRING (*Ber.* 7, (1874) 1159).

|                                                                         |     | RAMMELSBURG. |       |
|-------------------------------------------------------------------------|-----|--------------|-------|
| $2\text{K}_2\text{O}$                                                   | 188 | 25.58        | 26.29 |
| $\text{PbO}$                                                            | 223 | 30.34        | 28.97 |
| $3\text{S}_2\text{O}_2$                                                 | 288 | 39.18        |       |
| $2\text{H}_2\text{O}$                                                   | 36  | 4.90         |       |
| $\text{K}_4\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 735 | 100.00       |       |

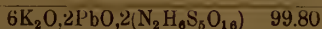
c) *Blei, Kalium, Schwefel und Stickstoff. Kaliumbleihydroxylamindisulfonate, Kaliumbleioximidisulfonate.* a) 5:6 normal.  $H_2K_5(HO.Pb)_5N_4O_4(SO_3)_8$ . — Aus 6 Mol.  $HK_5N_2O_2(SO_3)_4$  in w. konz. Lsg. durch 8 Mol.  $Pb(C_2H_3O_2)_2$  in konz. Lsg. fast sofort. Trocknen auf Thon. — Dichter körniger Nd. Verliert im Exsikkator 2 Mol.  $H_2O$  (gef. 5.3% Gewichtsverlust). Etwas l. in seiner Mutterlauge. In dieser gibt das K-Salz einen Nd. von anscheinend b). E. DIVERS u. T. HAGA (*J. Chem. Soc.* 65, (1894) 570).

b) 8:9 normal.  $HK_6(OPb)_2N_3O_3(SO_3)_6$  oder  $K_6Pb(HO.Pb)N_3O_3(SO_3)_6$ . — Man versetzt in Lsg. 2 Mol. K-Salz mit 1 Mol.  $Pb(C_2H_3O_2)_2$ , schüttelt, bis sich der Nd. gel. hat, und rührt mit einem Glasstabe. Die Mutterlauge ist frei von Pb und praktisch neutral. — Sandiger kristallinischer Nd. DIVERS u. HAGA.

| DIVERS u. HAGA. |           |          | DIVERS u. HAGA. |           |          |
|-----------------|-----------|----------|-----------------|-----------|----------|
| a)              | Berechnet | Gefunden | b)              | Berechnet | Gefunden |
| K               | 9.42      | 9.15     | K               | 18.98     | 18.33    |
| Pb              | 49.79     | 50.04    | Pb              | 33.51     | 33.46    |
| S               | 12.34     | 12.46    | S               | 15.54     | 15.82    |

c)  $K_4PbN_2O_2(SO_3)_4$  (?). — Die Formel ist unwahrscheinlich, weil Pb vollständig mit dem Oximidoradikal verbunden wäre. DIVERS u. HAGA. — Man tropft  $Pb(C_2H_3O_2)_2$ -Lsg. zu der w. konz. Lsg. des K-Salzes, schüttelt, um den Nd. zu lösen, und fährt so fort, bis plötzlich ein zweiter kristallinischer Nd. entsteht. — Erhitzen und sd. W. zers. E. FRÉMY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 15, (1845) 439; DIVERS u. HAGA.

|        |       | FRÉMY. |       |
|--------|-------|--------|-------|
| $K_2O$ | 25.16 | 25.91  | 25.75 |
| $PbO$  | 29.84 | 30.6   | 30.6  |
| N      | 2.52  | 3.56   | 3.4   |
| H      | 0.53  | 0.42   | 0.43  |
| S      | 14.31 | 15.8   | 15.5  |
| O      | 27.44 |        |       |



Der um etwa 10% zu geringe S-Gehalt spricht gegen die Formel. DIVERS u. HAGA. — Ueber ein mit basischem Bleiacetat fallendes Salz  $K_2O, PbO, NH_6S_2O_{16}$  s. FRÉMY (444).

IV. Blei, Kalium und Halogene. — Mit 1 Mol. Bleihalogenid verbindet sich nur 1 Mol. Alkalihalogenid. I. REMSEN (*Am. Chem. J.* 14, (1892) 85). [s. a. S. 343.]

IV<sup>a</sup>. Blei, Kalium und Fluor. A. Normale Kaliumbleifluoride. a) *Blei(2)-Salz.* — Die el. Leitfähigkeit eines zu Pastillen gepreßten pulverigen Gemenges von  $PbF_2$  mit KFl ist bei 2% KFl 1333fach größer als die des  $PbF_2$ , C. FRISCH (*Wied. Ann.* 60, (1897) 300), ist wesentlich höher als die des  $PbF_2$  nur bei Ggw. von Feuchtigkeit und sehr viel höher (z. B. 245fach bei 5% KFl), wenn die Pastille vorher lange im trocknen Luftstrom erhitzt ist, auch wenn das  $PbF_2$  eine ähnliche Vorbehandlung erfährt. M. LE BLANC (*Z. Elektrochem.* 18, (1912) 551). —  $PbF_2$  löst sich etwas in fast sd. KFl-Lsg. Setzt man in k.-gesättigten Lsgg.  $Pb(NO_3)_2$  zu KFl, so löst sich beim Erhitzen bis fast zum Kochen etwas  $PbF_2$ . Die Menge ist kleiner als beim  $PbCl_2$ ,  $PbBr_2$  und namentlich beim  $Pb_2$ . CH. H. HERTY (*Am. Chem. J.* 14, (1892) 125 [I]).

b) *Blei(4)-Salz.*  $K_3PbF_7$ . — Aus B. [s. bei diesem] bei 230°, BRAUNER (I, 8); bei 250°. RUFF (31). — S liefert bei 400° etwas lauchartig riechendes Gas (wohl  $SF_6$ ), das durch fl. Luft zu einem weißlichen Pulver verdichtet wird; J-Dampf eine kleine Menge einer flüchtigen Verb. (wohl  $JF_6$ ). Si wird im Gastrom nicht entzündet. Fl.  $SiF_4$  scheint nur an der Oberfläche zu wirken, ebenso gasförmiges, wenn auch etwas mehr,

sodaß, trotzdem das unter  $100^\circ$  austretende Gas KJ-Stärkepapier bläut, bis  $200^\circ$  der Gehalt der Verb. an  $PbF_4$  nicht wesentlich geändert wird. Die Mischung mit 2 oder 1 Mol.  $SbF_5$  entwickelt schon unter  $150^\circ$  einen lebhaften Geruch nach Fluor. RUFF (33).

B. *Saures Kaliumblei(4)-fluorid*.  $K_3PbHfF_8$ . *Trikaliummonohydroorthofluoroplumbat*. — 1. Aus frisch gefälltem  $Pb_3O_7 \cdot 3H_2O$  durch ein Gemisch von  $KHF_2$  und wss.  $HfF_3$ . Trennen von  $PbF_2$  durch Lösen in  $HfF_3$  und Reinigen durch Kristallisation daraus. B. BRAUNER (*Z. anorg. Chem.* 7, (1894) 2 [I]; *J. Chem. Soc.* 65, (1894) 394 [II]). — 2. Aus  $PbO_2$ . Man schm.  $KHF_2$  über freier Flamme im Pb- oder Cu-Gefäß bei etwa  $200^\circ$  (höhere Temp. zers. die Verb.), bis es wasserfrei ist, trägt langsam unter Rühren die gleiche Menge (d. h. etwa  $\frac{1}{3}$  Mol.)  $PbO_2$  in einigen Min. ein, läßt, sobald die M. stark pastig geworden ist, abkühlen, befeuchtet die schwarz gebliebene M., in der 30 bis 40% des  $PbO_2$  in die Verb. verwandelt sind, mit konz.  $HfF_3$ , zerdrückt die Klumpen, rührt mit einem Kohlenstabe gründlich durch, erhitzt mehrere Stdn. in einem Ofen auf etwa  $225^\circ$ , wobei die M. viel weißer wird, wiederholt das Erhitzen mit  $HfF_3$  ein- oder zweimal, bis die M. praktisch weiß geworden ist, wodurch 80 bis 86% des  $PbO_2$  in die Verb. umgewandelt werden, und krist. aus konz.  $HfF_3$  um. Nimmt man von Anfang an 4 Mol.  $KHF_2$  auf 1 Mol.  $PbO_2$  und behandelt nicht mit  $HfF_3$  nach, so beträgt die Ausbeute nur 65 bis 70%. F. C. MATHERS (*J. Am. Chem. Soc.* 42, (1920) 1310). — 3. Aus den Plumbaten durch Ersatz von O durch F. Man schm. 1 Mol.  $PbO_2$  mit 3 Mol. KOH im Ag-Tiegel, durchweicht mit W., trägt in kleinen Anteilen in einen großen Überschuß von starker  $HfF_3$  ein, wobei zunächst unter heftiger Rk. vollständiges Lösen stattfindet, dann etwas  $PbO_2$  abgeschieden wird, filtriert die w. gewordene F. von Verunreinigungen (auch kristallinischem  $AgF$ ) [durch Papier, das durch mehrere Lagen Leinwand gestützt wird, CLARK (1483)], konz. [in Bleifannen auf dem Sandbad, CLARK] in einem sehr guten Luftstrom, am besten bei gewöhnlicher Temp., nötigenfalls unter sehr gelindem Erwärmen, bringt, sobald die B. von Kristallen begonnen hat, in einen besonders eingerichteten Vakuumexsikkator [entfernt die ersten Kristalle aus der Mutterlauge, CLARK] und preßt die Nadeln zwischen scharf getrocknetem Fließpapier. So in größerer Menge rein verhältnismäßig leicht darstellbar. BRAUNER (I, 3; II, 394). Werden zum KOH höchstens 20% W. gesetzt, so kann bei  $150^\circ$  geschm. und dadurch Zers. des  $K_2PbO_3$  bzw.  $K_2Pb(OH)_6$  vermieden werden. Schon 10% erlangen homogenes Schm. unter  $200^\circ$ . Ist das Plumbat zu stark erhitzt worden, sodaß sich  $K_2O_2$  gebildet hat, so entw. sich O beim Lösen in  $HfF_3$ , und es scheidet sich sofort eine dunkle kristallinische komplexe Verb., wahrscheinlich ein Fluoroxyperplumbat, ab. G. L. CLARK (*J. Am. Chem. Soc.* 41, (1919) 1480, 1483). — 4. Aus  $Pb(C_2H_3O_2)_4$ . Man fügt 1 Mol. (442.9 T.) zu der Lsg. von 3 Mol. (234.3 T.)  $KHF_2$  in überschüssiger konz.  $HfF_3$ , filtriert von Spuren  $PbF_2$  ab, dunstet im Luftstrom oder über  $H_2SO_4$  und Natronkalk in einem Vakuumexsikkator ein, bei dem die Dämpfe nicht mit Glas in Berührung kommen, BRAUNER (I, 3; II, 395); unter 15 mm Hg-Druck bei höchstens  $30^\circ$  unter Durchleiten eines Luftstroms, preßt zwischen gut getrocknetem Fließpapier und läßt 20 Stdn. über KOH und CaO stehen. Bestes Darst.-Verf. Zum Eindampfen dient vorteilhaft eine Cu-Retorte, in die eine Pt-Schale mit flachem Boden eingesetzt ist. Zwischen ihr und der Wasserstrahlpumpe liegt eine von Kältemischung umgebene Cu- oder Pb-Vorlage und ein Trockenturm mit KOH. Oder man setzt in einen Vakuumexsikkator mit einer 2 cm hohen Schicht erbsengroßer Stücke von frisch geschm. KOH einen niedern Glasdreifuß, darauf eine Pt-Schale und stülpt eine größere oder eine Fe-Schale so darüber, daß ihr Rand auf dem KOH liegt. O. RUFF (*Z. anorg. Chem.* 98, (1916) 30).

Lange, BRAUNER (I, 3), monokline, CLARK, Nadeln, isomorph mit  $K_3SnHfF_8$ . BRAUNER (I, 6). Gewöhnlich radial gruppierte, bis 10 mm lange und

0.5 mm dicke Nadeln. Form ähnlich der von  $K_3SnHF_6$  mit  $m[110]$ ,  $b[010]$ ,  $p[111]$  und  $\tau(11\bar{1})$ . Bei Annahme monokliner Symmetrie  $a:b:c = 0.62228:1:0.48177$ ;  $\beta = 86^\circ 41'$ .  $(110):(010) = 58^\circ 9'$ ,  $(110):(111) = 46^\circ 7'$ ,  $(111):(11\bar{1}) = 40^\circ 37'$ . K. VRBA bei BRAUNER (I, 6). Beständig an trockner Luft, BRAUNER (I, 7); in verschlossenen Paraffinbehältern ohne Verfärbung aufzubewahren, in Glasgefäßen oberflächliche Schwärzung. MATHERS. — Das Gew. bleibt bei vielstündigem Erhitzen auf  $100^\circ$  bis  $110^\circ$  unverändert. Verliert bei  $230^\circ$  den größten Teil des HF1, bei  $250^\circ$  außerdem etwas Fl (gef. 5.43% Verlust statt 4.19 für 1 Mol. HF1), noch unter Rotglut mehr, das Si entflammt. BRAUNER (I, 8; *Z. anorg. Chem.* 98, (1916) 39 [III]). Wird bei  $200^\circ$  und  $250^\circ$  nur unerheblich zers. (gef. nach Erhitzen im  $CO_2$ -Strom 42.95% Pb und 30.92 Fl bzw. 44.3 und 30.0, 43.8 Pb<sup>IV</sup>). Läßt vor dem Gebläse etwas  $PbFl_2$  abdest. und entw. keine wesentlichen Mengen Fl (schwacher Geruch, keine Entzündung von Si) [auch RUFF (*Z. angew. Chem.* 20, (1907) 1218)], sodaß im Pt-Rohr die Zers. in der Hauptsache nach  $2K_3PbFl_7 = K_2PbFl_6 + 2PbFl_2 + 4KFl$  eintritt. RUFF (31). [Vgl. dazu BRAUNER (II, 42); über den Rückstand auch BRAUNER (I, 8.) Entw. über  $300^\circ$  Fl, aber in offener Schale so wenig, daß es nicht durch den Geruch, sondern nur durch das Anätzen der Schale nachweisbar ist. MATHERS. — Wird an feuchter Luft braun, durch wenig W. unvollständig zers., weil das zunächst gebildete kolloide Blei(4)-hydroxyd (wohl  $H_4PbO_4$ ) und das daraus entstehende  $H_2PbO_3$  sich in dem gleichfalls neben HF1 (2 Mol.) erzeugten  $KHF_2$  (3 Mol.) lösen. BRAUNER (I, 7). Feuchtigkeit zers. in  $H_2PbO_3$ ,  $KHF_2$  und HF1. CLARK. Hydrolyse in der Kälte weniger als in der Wärme, auf dem Wasserbad auch durch gleiche Teile 50%ige HF1 und W., nicht durch 1:0.05 T. oder durch 1:2 bei Ggw. von 0.2 T.  $KHF_2$ . MATHERS. Hydrolyse noch bei Ggw. von 20% HF1 bei  $25^\circ$ ; bei 30% werden 12% Salz gel. CLARK (1487). — Einw. von S, J,  $SiFl_4$  und  $SbFl_5$  auf die bei  $250^\circ$  vorgetrocknete Verb. s. unter A, b).  $H_2SO_4$  gibt eine gelbe Lsg. von  $PbFl_4$  [S. 321]. BRAUNER (I, 9); RUFF (35). Wird beim Zerreiben im trocknen Achatmörser braun durch das W., das nach  $4K_3PbHF_8 + SiO_2 = SiFl_4 + H_2O$  entsteht. BRAUNER (I, 9).

|             | BRAUNER. |        |       | RUFF. |       | CLARK.       |
|-------------|----------|--------|-------|-------|-------|--------------|
| 3K          | 117.42   | 24.60  | 24.57 | 24.53 |       | (3)<br>24.53 |
| Pb          | 206.9    | 43.35  | 43.41 | 43.36 | 43.35 | 43.35        |
| H           | 1.0      | 0.21   |       |       | 0.22  |              |
| 8Fl         | 152.0    | 31.84  |       | 31.23 | 31.65 | 31.22        |
| $K_3PbHF_8$ | 477.32   | 100.00 |       |       |       | 31.23        |

O wurde nicht gef., BRAUNER (I, 6). Er gibt nicht an, nach welchem Verf. die Verb. dargestellt war [vielleicht nach (3)]. — Gef. 50.3%  $PbO_2$  (ber. 50.09). MATHERS.

C. *Kaliumfluoxyperplumat* (?). — Die aus 1 Mol.  $PbO_2$  und 3 Mol. KOH bei hoher Temp. entstehende harte gelbe Schmelze (bei niederer Temp. ist sie braun) enthält außer  $K_2PbO_3$  viel  $K_2O_2$ , das beim Lösen in HF1 Sauerstoff entw. Gleichzeitig wird eine unl. kristallinische M. gebildet, die die Verb. enthalten könnte. BRAUNER (I, 3, Fußnote).

#### IV<sup>b</sup>. Blei, Kalium und Chlor. A. *Kaliumbleichchloride*. A<sup>1</sup>. *Blei(2)-Salze*.

a) *Das System und Verschiedenes.*  $\alpha$ ) *Ohne Wasser.* — Vgl. a. S. 338. — Verss. zur Best. des Schmp. des Eutektikums: A. APPELBERG (*Z. anorg. Chem.* 36, (1903) 63). Die Schmelzkurve gibt einen sehr deutlichen Höchstpunkt bei  $430^\circ$  und im Mittel 33.05 bzw. 32.9 Mol.-% KCl, der  $KPb_2Cl_5$  entspricht, das sich regelmäßig mit Unterkühlung ausscheidet. Schwache Knicke in der Kurve deuten auf  $K_2PbCl_4$  bei im Mittel 66.3 Mol.-% KCl und auf  $K_4PbCl_6$  bei  $771^\circ$  und im Mittel 79.7 Mol.-% KCl. [Vgl. a. R. LORENZ (*Z. physik. Chem.* 70, II. Arrhenius-Festbd., 230; C.-B. 1910, I, 1096).]  $KPb_2Cl_5$  bildet Mischkristalle mit  $PbCl_2$  (gesättigter mit 31.7 Mol.-% KCl; Eutektikum bei  $411^\circ$  und

20 Mol.-% KCl) und mit  $K_2PbCl_4$  (gesättigter mit 34.1 KCl; Eutektikum bei 405° und 50 KCl).  $K_2PbCl_4$  wandelt sich bei 440° in  $K_4PbCl_6$  und Schmelze,  $K_4PbCl_6$  bei 480° in KCl und Schmelze um. R. LORENZ u. W. RUCKSTUHL (*Z. anorg. Chem.* 51, (1906) 71). Die Salze sind in glühendf. Zustände stark assoziiert. Der wohl definierte Schmp. von  $KPb_2Cl_5$  läßt auf beständige komplexe Ionen im Schmelzfluß schließen. LORENZ. Das Diagramm ergibt als Doppelsalze nur  $KPb_2Cl_5$  und  $K_2PbCl_4$ . Das erstere ist weder mit  $PbCl_2$  noch mit dem letztern in krist. Zustände merklich mischbar. Der Verb.  $KPb_2Cl_5$  entspricht bei 440° ein Maximum der von den Eutektika I [ $PbCl_2 \cdot KPb_2Cl_5$ ] (bei 430° und 23 Mol.-% KCl) und II [ $KPb_2Cl_5 \cdot K_2PbCl_4$ ] (bei 411° und 48 KCl) ansteigenden Kurvenäste. Sein flacher Verlauf läßt auf starke Dissoziation des geschm.  $KPb_2Cl_5$  schließen. Auf Schließen der Schmelze mit 20 KCl erscheinen im federförmig ausgebildeten Eutektikum I primär ausgeschiedene  $PbCl_2$ -Gitterkristalle. Aus einer Schmelze mit 48 bis 63 KCl scheidet sich primär  $K_2PbCl_4$  aus, aus einer mit 63 bis 100 KCl von 550° ab reines KCl, das sich bei 490° mit dem Rest der Schmelze (bei 66% KCl unter genügend langsamer Abkühlung und gutem Durchrühren fast vollständig) zu  $K_2PbCl_4$  umsetzt. Das Eutektikum II hat eine dem Schriftgranit ähnliche Struktur. Neben ihm zeigen die Schmelze bei 33 1/3 bis 48 KCl primär krist. Blättchen von  $KPb_2Cl_5$ , bei 48 bis 63 KCl Nadeln von  $K_2PbCl_4$  als erstes Ausscheidungsprod. Bei 70 KCl treten noch Spuren des Eutektikums II, bei höherm Gehalt mehr oder weniger stark korrodierte KCl-Kristallskelette auf.  $K_4PbCl_6$  zeigt sich weder auf den Abkühlungskurven noch in den Schließen. In letztern treten bei 80 Mol.-% KCl statt des reinen Doppelsalzes primär ausgeschiedene KCl-Skelette im Peritektikum auf. Der von LORENZ u. RUCKSTUHL bei 440° gef. Effekt beruht jedenfalls auf Oxydation des  $PbCl_2$ . Durch Einfügen geringer Mengen PbO in die Schmelze mit 65 Mol.-% KCl lassen sich auf den Abkühlungskurven bei 440° kleine Haltezeiten erzeugen. Die Schmelzen seignern etwas. K. TREIS (*Kristall. u. therm. Unterss. von Systemen aus  $PbCl_2$  u. Chloriden einwert. Metalle, Dissert., Berlin 1913; N. Jahrb. Miner., Beil.* 37, (1914) 776).

In den aus dem Schmelzfluß erhaltlichen Verb.  $TlCl_2PbCl_2$  und  $3TlCl \cdot PbCl_2$  kann Tl durch K ohne Aenderung des Kristallisationstypus ersetzt werden. E. KORRENG (*N. Jahrb. Miner. Beil.* 37, (1914) 51). —  $PbCl_2$ -Konz. einer KCl-Schmelze nach dem Gleichgew.  $Pb + 2KCl \rightleftharpoons PbCl_2 + K'$  ber. aus dem Unterschied der Empfindlichkeit reiner und mit  $PbCl_2$  versetzter Pb-KCl-Kapillarelektrometer: G. VON HEVESY u. R. LORENZ (*Z. physik. Chem.* 74, (1910) 443). — D. der geschm. Mischung aus N Mol.  $PbCl_2$  und (1—N) Mol. KCl  $2.3375 - 7t/8000 + (3.316 - 0.000562 t) N$ . R. LORENZ, H. FRRI u. A. JABS (*Z. physik. Chem.* 61, (1908) 473). — Festes  $PbCl_2$  (zu Pastillen gepreßt) erfährt durch Zusatz von 5 bis 15% KCl eine immer größer werdende Abnahme der el. Leitfähigkeit (z. B. von  $5.5 \times 10^{-8}$  auf  $1.2 \times 10^{-8}$  reziproke Ohm bei 15% KCl). Dagegen wird die durch vorheriges Schm. des  $PbCl_2$  in Cl erhöhte (auf das 15fache) [vgl. S. 329] Leitfähigkeit außerordentlich stark (auf das 687fache) gesteigert, wenn das Schm. (vor dem Pressen der Pastillen) bei Ggw. von 0.1% KCl erfolgt; bei 2% KCl nur auf das 321fache. R. KETZER (*Leitfähigkeit fester Salze u. Salzgemische, Dissert., Leipzig 1919; Z. Elektrochem.* 26, (1920) 80, 83). Vorläufige Verss. stellte M. L. BLANC (*Z. Elektrochem.* 18, (1912) 552) an. — Bei der Elektrolyse der Schmelzen scheidet sich ein Teil des Pb an der Kathode ab, ein anderer wandert als komplexes Jon zur Anode. Das komplexe Anion ist am beständigsten in  $PbCl_2$ -ärmern Schmelzen. Vielleicht ist auch ein mit KCl gekuppeltes komplexes K-Kation vorhanden. R. LORENZ u. G. FAUSTI (*Z. Elektrochem.* 10, (1904) 632); R. LORENZ u. W. RUCKSTUHL (*Z. anorg. Chem.* 52, (1907) 41). — EMK. der Kette  $Pb | KCl-PbCl_2$ -Eutektikum (1:1) | Cl zwischen 407° und 685°:  $1.362 - 0.000653(t - 407)$ ; also Wärmetönung  $KCl-PbCl_2$  nach der Gibbs-Helmholtz-Formel 83.2 WE. R. LORENZ u. M. G. FOX (*Z. physik. Chem.* 63, (1908) 103, 121). — KCl steigert die Oberflächenspannung von geschm. Pb gegen geschm.  $PbCl_2$  beträchtlich,

weniger bei steigender Temp. Metallnebel werden ausgeflockt. R. LORENZ u. A. LIEBMANN (*Z. physik. Chem.* 83, (1913) 459).

β) *Mit Wasser.* — Vgl. a. S. 337. — In wss. Lsg. bei 14° bis 100° ergeben Gleichgewichts-Unterss. nur KPb<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub> und KPbCl<sub>3</sub>, 1/3 H<sub>2</sub>O. DEMASSIEUX (*Compt. rend.* 158, (1914) 183). Von 1.5 n. KCl ab ist sicher K<sub>2</sub>PbCl<sub>4</sub> in Lsg. von ENDE. — Für 20° ergeben sich die ternären Sättigungspunkte [PbCl<sub>2</sub> + KPb<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>] bei 0.53 g-Aeq. auf 1 kg W. und 0.013 PbCl<sub>2</sub>; [KPb<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub> + KPbCl<sub>3</sub>, 1/3 H<sub>2</sub>O] bei 2.88 KCl und 0.016 PbCl<sub>2</sub>; [KPbCl<sub>3</sub>, 1/3 H<sub>2</sub>O + KCl] bei 4.57 KCl und 0.028 PbCl<sub>2</sub>. J. N. BRØNSTED (*Z. physik. Chem.* 80, (1912) 213). — Pb<sup>++</sup>-Konz. (die gesättigter wss. PbCl<sub>2</sub>-Lsg. = 0.0194 gesetzt) für PbCl<sub>2</sub> in KCl-Lsgg. mit 0.5, 0.05 und 0.005 Mol/l = 4.23 × 10<sup>-4</sup>, 4.9 und 6.2 × 10<sup>-3</sup> aus den Potentialen von Pb gegen die Lsg. ε<sub>0</sub> = +0.514, 0.4826, 0.4796 Volt. A. IMMERWAHR (*Dissert., Breslau 1900; Z. Elektrochem.* 7, (1900/01) 480. — Aus Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und KCl erhält man durch Fällen oder durch Eindampfen der gemischten verd. Lsgg. Abscheidungen mit erheblichen Mengen KCl, die aber kleiner sind als eine bestimmte Verb. verlangt. Jedenfalls liegt ein dissoziiertes Doppelsalz vor. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] 29, (1883) 294). Aus Lsgg. von Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und KCl bildet sich neben PbCl<sub>2</sub> eine kleine Menge von K-Pb-Chloriden, darunter ein tetraëdrisch, ein monoklin und ein federartig kristallisierendes. J. R. STROHECKER (*Viertelj. prakt. Pharm.* 18, 396; *J. B.* 1869, 282). — Aus KCl- und PbCl<sub>2</sub>-Lsg. entstehen u. Mk., ähnlich wie bei der Br-Verb. [s. 537], zuweilen zunächst kleine Sphärolithe, bald aber skelettartige, gewöhnlich reich gegliederte Kristalle. Diese erscheinen normal als lang gezogene Sechsecke mit einem Winkel nahe 120°. O. LEHMANN (*Z. Kryst.* 10, (1885) 340).

b) KPb<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>. — 1. Aus der Schmelze der Bestandteile [s. a. unter a)] unter Unterkühlung bei 450°, LORENZ u. RUCKSTUHL, bei 440° [etwa, TH. LIEBISCH u. E. KORRENG (*Ber. Berl. Akad.* 1914, 196, 211)] mit Unterkühlung von 9° bis 10°. TREIS (777). — 2. Wie KPbCl<sub>3</sub>, 1/3 H<sub>2</sub>O, aber aus verdünntern Lsgg., und zwar

|    | KCl | PbCl <sub>2</sub> | ccm  | ccm         |
|----|-----|-------------------|------|-------------|
|    | g   | g                 | Lsg. | für 1 g KCl |
| α) | 200 | 50                | 1500 | 7.5         |
| β) | 150 | 30                | 1100 | 7.33        |
| γ) | 150 | 20                | 1100 | 7.33        |
| δ) | 250 | 55                | 1200 | 4.8         |

Bei 1 g KCl in 11 ccm scheidet sich reines PbCl<sub>2</sub> ab. H. L. WELLS (*Studies from the Chem. Labor. Scient. School Yale Univ.* 1, 250; *Am. J. sci. (Sill.)* [3] 45, (1893) 121; *Z. anorg. Chem.* 3, (1893) 207) Bildungswärme 2200; Bildungsaffinität 2465 + 0.9 (t-20) Cal. für 1 Mol. BRØNSTED.

Nach (1) beinahe durchsichtige, glasige, scheinbar amorphe M., mit deutlich kristallinischer Struktur an der Oberfläche, LORENZ u. RUCKSTUHL; dichte, bröckelige, stark fettglänzende, zuweilen opalisierende Blättchen, zweiachsig, mit kleinem Winkel der optischen Achsen und deutlicher Dispersion ν < ε, positiv doppelbrechend, wahrscheinlich rhombisch. TREIS. Nach (2) weiße prismatische Kristalle, u. Mk. nach Glanz und Gestalt von KPbCl<sub>3</sub>, 1/3 H<sub>2</sub>O deutlich zu unterscheiden. WELLS. — Schm. ohne Zers. bei 440°. TREIS. — Gef. nach (1) 49.27 u. 49.20% Pb (ber. 49.20). LORENZ u. RUCKSTUHL.

|                                  |        | WELLS. |        |        |        |
|----------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                                  | nach   | (2, α) | (2, β) | (2, γ) | (2, δ) |
| K                                | 6.20   | 6.14   | 5.19   | 6.18   | 6.7    |
| Pb                               | 65.65  | 64.74  | 66.43  | 65.85  | 65.72  |
| Cl                               | 28.15  | 28.11  |        | 28.13  | 28.08  |
| KPb <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub> | 100.00 | 99.10  |        | 100.16 | 99.87  |

In der Summe von (2, α) noch 0.11% H<sub>2</sub>O. WELLS.

c) KPbCl<sub>3</sub>. *Kaliumchloroplumbit*. c<sup>1</sup>) *Wasserfrei*. — Die Verb. ist dieselbe wie c<sup>2</sup>). WELLS. — 1. Aus der Lsg. der ber. Mengen der Bestandteile in großen Mengen der inkongruenten gesättigten Lsg. beim Erkalten statt des erwarteten K<sub>4</sub>PbCl<sub>4</sub> neben KCl. [Vgl. S. 360.] K. FLECK (*Z. Kenntnis der Stanno- u. Plumboalkalidoppelhalogenide, Dissert., Bonn 1915*; E. RIMBACH u. K. FLECK (*Z. anorg. Chem.* **94**, (1916) 155). — 2. Man tropft unter ständigem Rühren k-gesättigte Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. in sd. k-gesättigte KCl-Lsg. (PbCl<sub>2</sub> löst sich weniger als unter denselben Umständen PbBr<sub>2</sub> und PbJ<sub>2</sub>) und läßt abkühlen. [Abpressen zwischen Papier?] — Weiße feine Nadeln. Kühlt man die Lsg. langsam ab und hält sie auf etwa 35°, so scheidet sie linsenförmige, etwas nadelartige Kristalle ab, die etwas W. mechanisch eingeschlossen halten (Spratzen bei 200°) und mit KCl verunreinigt sind. HERTY (I, 125).

|    | Berechnet | RIMBACH u. FLECK. |       | Gefunden | HERTY. |
|----|-----------|-------------------|-------|----------|--------|
| Pb | 57.73     | 55.56             | 55.34 | 57.81    | 57.73  |
| Cl | 29.67     | 29.59             | 29.33 |          |        |

H<sub>2</sub>O ist nicht vorhanden. HERTY.

c<sup>2</sup>) *Mit 1/3 Mol. H<sub>2</sub>O*. — S. a. unter a, β). — Aus der Lsg. von PbCl<sub>2</sub> in h. KCl-Lsg., die in der Kälte nahezu gesättigt ist. Abpressen zwischen Papier. Trocknen an der Luft. Annähernde Bedingungen:

|    | KCl | PbCl <sub>2</sub> | ccm Lsg. | ccm für 1 g KCl |
|----|-----|-------------------|----------|-----------------|
| α) | 400 | 30                | 1100     | 2.75            |
| β) | 400 | 80                | 1200     | 3               |
| γ) | 150 | 40                | 450      | 3               |
| δ) | 100 | 25                | 350      | 3.5             |
| ε) | 300 | 55                | 1300     | 4.33            |

WELLS. Bildungswärme 1340; Bildungsaffinität 1510 + 0.6 (t - 20). BRONSTED. — Glänzende prismatische Kristalle, am größten (mehr als 10 mm Länge, 1 bis 2 mm Durchmesser) aus den konzentriertesten KCl-Lsgg. Bleibt an der Luft glänzend. Verliert kaum H<sub>2</sub>O über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 8 Tagen, wenig (0.25%) in 12 Stdn. im Dampftrockenschrank, schnell das gesamte bei 200°, unter Spratzen bei schnellem Erhitzen. WELLS (II, 206).

|                                         | WELLS. |        |        |       |       |
|-----------------------------------------|--------|--------|--------|-------|-------|
|                                         | α)     | β)     | γ)     | δ)    | ε)    |
| K                                       | 10.90  | 11.38  | 11.10  | 10.79 |       |
| Pb                                      | 57.73  | 57.46  | 57.68  | 57.43 | 57.14 |
| Cl                                      | 29.70  | 29.91  | 29.87  | 29.81 |       |
| H <sub>2</sub> O                        | 1.67   | 1.45   | 1.39   | 1.51  | 1.88  |
| KPbCl <sub>3</sub> 1/3 H <sub>2</sub> O | 100.00 | 100.20 | 100.04 |       |       |

d) K<sub>2</sub>PbCl<sub>4</sub>. — In der Natur als *Pseudocotunit* am Vesuv. — Scheint aus Lsgg. nicht erhalten werden zu können, da bei starker K-Konz. KCl auf c<sup>2</sup>) krist. WELLS (II, 206). — 1. Aus der Schmelze der Bestandteile [s. unter a, α)], LORENZ u. RUCKSTUHL; bei 490°. TREIS. [Wie TREIS auch LIEBISCH u. KORRENG.] [S. a. unter KCl-NaCl-PbCl<sub>2</sub>.] — 2. Ist in Lsg. die KCl-Konz. > 3, so ist zuweilen die Löslichkeit des PbCl<sub>2</sub> viel kleiner als die aus der Löslichkeitskurve interpolierte, sodaß sich vielleicht K<sub>2</sub>PbCl<sub>4</sub> oder K<sub>4</sub>PbCl<sub>6</sub> bildet. BRONSTED (216). [S. dazu VON ENDE, S. 337]. — *Pseudocotunit* bildet weiße (sulfathaltig gelbe) undurchsichtige glanzlose Nadeln, SCACCHI (*Contrib. miner. per servire alla storia dell' incendio Vesuv. 1872*, II, 38; *Bull. soc. franç. minér.* **1**, (1878) 41); gelbe oder grüne rhombische. F. ZAMBONINI (*Atti Napoli* **12**, (1906) No. 8). Nach (1) bei sehr langsamem Abkühlen dicht gedrängte (teilweise 1 cm lange) gut ausgebildete Kristalle, wahrscheinlich rhombisch (im polarisierten Licht dauernde gerade Auslöschung), dem natür-



lichen PbCO<sub>3</sub> ähnlich; neigen zu gedrehten Formen von prismatischem Charakter; Kombination von seitlichem Pinakoid mit verschiedenen Prismen. LORENZ u. RUCKSTUHL. In den Drusenräumen der erstarrenden Schmelze in weißen durchscheinenden Nadeln, häufig 10 mm lang, stärker doppelbrechend als b) oder PbCl<sub>2</sub>, positiv, zweiachsig, zwischen gekreuzten Nikols gerade Auslöschung, wahrscheinlich rhombisch. Der Winkel der optischen Achsen ist bedeutend größer als bei b). An der Luft bald milchig-trübe. Schm. bei 490° unter Zers. in fl. PbCl<sub>2</sub> und krist. KCl. TREIS (780). — Gef. im natürlichen 17.11% K, (1.53 Na, 2.15 Ca) 43.00 Pb, 36.23 Cl. SCACCHI.

e) K<sub>4</sub>PbCl<sub>6</sub> (?). — Aus dem Schmelzfluß der Bestandteile [vgl. unter a, c]) bei 771°, LORENZ u. RUCKSTUHL; nicht zu erhalten. TREIS (781). — Aus Lsgg. nicht darstellbar. Statt seiner entsteht KPbCl<sub>3</sub> neben KCl. FLECK; RIMBACH u. FLECK. — Rötlichweiße M. mit körnigem Habitus, bei schnellem Abkühlen glasähnlich, kristallinisch. Umwandlungspunkt 480°. LORENZ u. RUCKSTUHL.

A<sup>2</sup>. K<sub>2</sub>PbCl<sub>6</sub>. *Kaliumblei(4)-chlorid, Kaliumplumbichlorid, Kaliumchlorid-Bleitetrachlorid, Kaliumhexachloroplumbat.* — Aus H<sub>2</sub>PbCl<sub>6</sub> und KCl-Lsg. K. ELBS u. R. NÜBLING (*Z. Elektrochem.* 9, (1903) 778); M. WISSMÜLLER (*Zur Kenntnis des vierwert. Bleis, Dissert., Erlangen 1916, 24*) [ausgeführt 1912/13]; A. GUTBIER u. M. WISSMÜLLER (*J. prakt. Chem.* [2] 90, (1914) 498). Man schüttelt (I) fein gepulvertes KCl mit PbO<sub>2</sub> und rauchender HCl längere Zeit im geschlossenen Rohr, läßt 12 Stdn. stehen, gießt in einen durch Schnee gekühlten Zylinder und trennt nach einiger Zeit die Fl. vom Ungel. Oder man läßt (II) rauchende HCl auf PbO<sub>2</sub> unter Kühlung wirken, fällt mit KCl-Pulver und löst bei 0° in KCl-Lsg. J. NIKOLJUKIN (*J. russ. phys. Ges.* 17, (1885) I, 200; *Ber.* 18, (1885) *Ref.*, 370). Aus der Lsg. von Pb(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> in k. konz. HCl beim Schütteln mit KCl. K. ELBS u. F. FISCHER (*Z. Elektrochem.* 7, (1900/1) 345). Man leitet Cl in eine konz. Lsg. von KCl und PbCl<sub>2</sub> in HCl bei 0°, versetzt mit dem gleichen Vol. einer ähnlich bereiteten PbCl<sub>4</sub>-Lsg., läßt einige Stunden bei 0° stehen, preßt zwischen Papier und trockenet an der Luft. Ausbeute gering. Besser wahrscheinlich nach dem Verf. bei (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PbCl<sub>6</sub> [S. 362]. H. L. WELLS (*Z. anorg. Chem.* 4, (1893) 338). Kann durch Cl aus den gemischten Lsgg. von KCl und PbCl<sub>2</sub> nicht erhalten werden. Der Kristallanschuß ist ein Gemenge. J. G. F. DRUCE (*J. Chem. Soc.* 111, (1917) 419).

Gelbe. WELLS; zitronengelbe, mit K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> isomorphe reguläre Oktaeder. ELBS u. NÜBLING. [Sie geben von ihrem Salz keine Analyse.] Lebhaft orangefarbene, wahrscheinlich monokline Zwillinge aus unter 45° verwachsenen zwei oder drei Einzelkristallen. Die verhältnismäßig seltenen letztern sind sehr deutlich pleochroitisch von Blaußgelb nach kräftig Orangerot. Haltbar, wenn es gleich nach dem Trocknen in gut verschließbare Gläser gefüllt wird. An der Luft bedeutend leichter zers. als die NH<sub>4</sub>-Verb. WISSMÜLLER (25). Luftbeständig. WELLS. Viel unbeständiger als die NH<sub>4</sub>-, Pyridin-, Chinolinverb. [S. 363, 508, 510]. Nur unter konz. HCl aufzubewahren. ELBS u. NÜBLING. — Bei 190° zers. WELLS. — W. zers. in PbO<sub>2</sub> und Cl, WELLS; liefert bei gewöhnlicher Temp. langsam, in der Wärme schnell eine gelbe Fl., die schwach nach Cl riecht, und aus der mehr W. sowie NH<sub>3</sub>, PbO<sub>2</sub> abscheiden. Das frisch abgesaugte, noch feuchte gibt mit viel W. kolloides PbO<sub>2</sub>. WISSMÜLLER. — Cl-haltige HCl ist zum Auswaschen brauchbar; sd. überschüssige HCl zers. WELLS. Ll. in konz. KCl-Lsg. NIKOLJUKIN. — Gef. 41.27% Pb (ber. 41.58), WISSMÜLLER; 15.30 K, 41.91 Pb, 42.49 Cl, Summe 99.70, wirksames Cl als Glühverlust 15.07 (ber. 15.70, 41.55, 42.75, 14.25). WELLS. Gef. in der Lsg. nach (I) 40.6, 40.1, 40.1; (II) 40.74% Cl (ber. 40.69). NIKOLJUKIN.

B. *Kaliumbleichlorat* [?]. — In den Lsgg. von  $\text{KClO}_3$  in  $\text{Pb}(\text{ClO}_3)_2$  ist kaum ein Komplex. W. K. LEWIS (*Die Komplexbild. zw. Bleinitrat u. Kaliumnitrat, Dissert., Breslau 1908, 26*).

C. *Kaliumbleiperchlorat. Basisch.*  $2\text{KClO}_4, 7\text{PbO}, 7\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2, 21\text{H}_2\text{O}$ . — Bildete sich einmal bei jahrelangem Aufbewahren einer Lsg. von  $\text{PbO}, \text{Pb}(\text{ClO}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}$ . — Kleine glänzende rhombisch bipyramidale Kristalle. 0.7706:1:0.9605.  $\alpha$  {111} vorherrschend,  $m$  {110},  $c$  {001},  $b$  {010},  $x$  {112},  $s$  {021}.  $(110):(1\bar{1}0) = 75^\circ 14'$ ;  $(021):(0\bar{2}1) = 125^\circ 0'$ ;  $(111):(1\bar{1}1) = 62^\circ 1'$ ;  $(001):(111) = 57^\circ 34'$ ;  $(111):(1\bar{1}1) = 83^\circ 54'$ ;  $(112):(1\bar{1}2) = 44^\circ 21'$ ;  $(001):(112) = 38^\circ 12'$ . [Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*; Leipzig, 1908, II, 186).] Umkristallisierbar. MARIIGNAC (*Recherches sur les formes crist.*, Genf 1855, 63; *J. B.* 1855, 400).

| MARIIGNAC.                                                                       |      |        |       |          |
|----------------------------------------------------------------------------------|------|--------|-------|----------|
|                                                                                  |      |        |       | umkrist. |
| $\text{K}_2\text{O}$                                                             | 94   | 1.87   | 1.88  | 1.91     |
| $14\text{PbO}$                                                                   | 3122 | 61.72  | 60.72 | 60.50    |
| $16\text{Cl}$                                                                    | 568  | 11.23  | 12.13 | 11.52    |
| $56\text{O}$                                                                     | 896  | 17.72  |       |          |
| $21\text{H}_2\text{O}$                                                           | 378  | 7.46   | 6.12  | 7.87     |
| $\text{K}_2\text{O}, 14\text{PbO}, 8\text{Cl}_2\text{O}_7, 21\text{H}_2\text{O}$ | 5058 | 100.00 |       |          |

D. *Blei, Kalium, Chlor und Stickstoff.* a) *Ammoniumkaliumbleichlorid* (?). — Nach  $\text{A}^1$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  [S. 533] erhält man bei Ggw. von viel  $\text{NH}_4\text{Cl}$  [doch wohl neben  $\text{KCl}$ ?], insbesondere nach Erwärmen, andere Sechsecke mit einem Winkel von  $64^\circ$ . Bei vorwiegendem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  wandeln sich die Skelette bei Berührung in Häufungen solcher Sechsecke um. Ein umgekehrtes Aufzählen tritt bei vorherrschendem  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  ein. Beim Erwärmen einer Lsg., die beide Kristalle im Gleichgew. enthält, wachsen die Skelette auf Kosten der Sechsecke; beim Abkühlen findet das Umgekehrte statt. LEHMANN.

b) *Kaliumbleinitritchlorid* [?]. — S. MELDRUM unter C, a) auf S. 524.

E. *Blei, Kalium, Chlor und Fluor.* — Die el. Leitfähigkeit des zu Pastillen gepreßten  $\text{PbCl}_2$  wird durch 2%  $\text{KFl}$  erniedrigt. M. LE BLANC (*Z. Elektrochem.* 18, (1912) 552).

IV<sup>c</sup>. *Blei, Kalium und Brom.* A. *Kaliumblei(2)-bromide*  $\text{A}^1$ . *Verschiedenes.* — S. a. S. 372. — Die el. Leitfähigkeit von festem  $\text{PbBr}_2$  wird durch  $\text{KBr}$  stark (durch 1%  $\text{KBr}$  um das 50fache) erhöht, FRITSCH, nicht merklich beeinflußt, wenn Feuchtigkeit und Vorerhitzung ausgeschlossen sind. Wird das Gemenge vorher im Bromdampf geschm., so ist die spez. Leitfähigkeit gegen die von nicht erhitztem  $\text{PbBr}_2$  stark, aber viel weniger als bei  $\text{PbCl}_2 + \text{KCl}$  [S. 532] erhöht, um das 24fache bei 1‰  $\text{KBr}$ , das 13fache bei 2%  $\text{KBr}$ . KETZER (80, 83). — D. der gemischten Schmelze aus  $N$  Mol.  $\text{PbBr}_2$  und  $(1-N)$  Mol.  $\text{KBr}$   $3.48 - 0.001667 + (2.786 + 0.000667 t) N$ . R. LORENZ, H. FREI u. A. JABS (*Z. physik. Chem.* 61, (1908) 468). — Aus  $\text{KBr}$ - und  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lösung elektrol. in Kristallen. Man füllt ein U-Rohr unten mit Thon, beschickt den einen Schenkel mit  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. und  $\text{PbO}$ , den andern mit  $\text{KBr}$ -Lsg., verbindet beide Schenkel durch einen Bleistreifen und verkittet die Oefnungen. Die Kristalle entstehen auf dem in die  $\text{KBr}$ -Lsg. tauchenden Ende des Bleistreifens. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* 41, (1829) 33; *Traité d'Él.* 2, (1855) 86). —  $\text{Pb}^{2+}$ -Konz. (die gesättigter wss.  $\text{PbCl}_2$ -Lsg. = 0.0194 gesetzt) für  $\text{PbBr}_2$  in 0.05 Mol./l  $\text{KBr} = 2.0 \times 10^{-3}$  aus dem Potential  $\epsilon_0 = +0.494$  Volt von  $\text{Pb}$  gegen die Lsg. CL. IMMERWAHR (*Dissert., Breslau 1900; Z. Elektrochem.* 7, (1900,01) 480). — Setzt man etwas konz.  $\text{KBr}$ -Lsg. zu einem Tröpfchen konz.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg., das auf einem Objektträger mit einem flachen Uhrglas bedeckt ist, so bilden sich drei Arten von Kristallen, skelettartige, Sechsecke (Winkel  $64^\circ$ ) und Trichiten

(faserige Nadeln). [Vgl. a. S. 368.] Die erstern werden bei vorherrschendem KBr (oder HBr) bald undurchsichtig unter Umwandlung in Sechsecke [Doppelsalz?]. Bei vorherrschendem  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  sind sie beständig, und statt der Sechsecke erscheinen sehr dichte, unregelmäßig verzweigte Büschel äußerst feiner Trichiten  $[\text{PbBr}_2]$ . Zu ihrer Erzeugung setzt man am besten zu einem Tropfen konz.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. sehr wenig KBr, kocht und läßt erkalten. Auch die Trichiten zerfallen bei überschüssigem KBr sehr leicht in Sechsecke, wesentlich beschleunigt durch Erwärmen. In verd. Lsgg. erscheint außer den drei Kristallen noch ein bräunlicher Anflug sehr kleiner Sphärokristalle  $[\text{PbBr}_2]$ , der schnell von den folgenden Nadeln aufgezehrt wird. O. LEHMANN (*Z. Kryst.* 10, (1885) 339).

A<sup>2</sup>. Bestimmte Verbindungen. a)  $\text{KPb}_2\text{Br}_5$ . — Aus 400 g KBr und — 1. 130 g  $\text{PbBr}_2$ , — 2. 150 g  $\text{PbBr}_2$ , — 3. 200 g KBr und 75 g  $\text{PbBr}_2$  — in 1. 1050, 2. 1250, 3. 1000 ccm Fl. — Quadratische Plättchen, bisweilen 4 oder 5 mm im Durchmesser. Leichte Unterscheidung von den andern Doppelbromiden hierdurch und durch die Lichtempfindlichkeit: Im Tageslicht schnell blaßgrün; bei längerer Einw. oder im unmittelbaren Sonnenlicht blaß schmutzig braun. WELLS (II, 209).

|                           |        | WELLS.   |        |        |
|---------------------------|--------|----------|--------|--------|
|                           |        | nach (1) | (2)    | (3)    |
| K                         | 4.58   | 4.75     | 4.75   | 4.71   |
| Pb                        | 48.53  | 49.22    | 49.11  | 48.48  |
| Br                        | 46.89  | 47.03    | 46.98  | 46.89  |
| $\text{KPb}_2\text{Br}_5$ | 100.00 | 101.00   | 100.84 | 100.08 |

b)  $\text{K}_2\text{Pb}_3\text{Br}_8$  (?). — Wohl ein mit überschüssigem  $\text{PbBr}_2$  gemengtes Doppelsalz, BERTHELOT; Gemisch von a) und c,  $\alpha$ ). WELLS (II, 197). — Man fällt  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. mit KBr oder dampft die Lsg., aus der sich  $\text{K}_{14}\text{PbBr}_{16}$  ausgeschieden hat, so weit ein, daß das KBr in der W.-Menge noch l. sein würde. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] 29, (1883) 294).

c)  $\text{KPbBr}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Kaliumbromoplumbit.  $\alpha$ ) Mit  $\frac{1}{3}$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — Entsteht unter sehr ähnlichen Bedingungen wie  $\text{K}_2\text{PbBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , sodaß bei geringen Aenderungen der Konz. und Temp. diese oder jene Verb. sich bilden kann, — und zwar bei 500 g KBr auf — 1. und 2. 130 g  $\text{PbBr}_2$ , — 3. 140 g, — 4. und 5. 120 g — in 1. 950 ccm Lsg., 2. 1050, 3. 900, 4. 1050, 5. 1125 [wohl bei Sommertemp.]. — Farblose glänzende rautenförmige Kristalle, bis 3 mm Durchmesser, leicht von  $\text{K}_2\text{PbBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zu unterscheiden. Luftbeständig.  $\text{H}_2\text{O}$  geht über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nicht fort (in 7 Tagen 0.04%), bei 100° sehr langsam. WELLS (II, 208).

|                                                      |        | WELLS.   |        |        |        |       |
|------------------------------------------------------|--------|----------|--------|--------|--------|-------|
|                                                      |        | nach (1) | (2)    | (3)    | (4)    | (5)   |
| K                                                    | 7.95   | 8.44     | 8.02   | 8.60   | 8.08   |       |
| Pb                                                   | 42.06  | 41.91    | 42.71  | 41.61  | 42.69  | 42.61 |
| Br                                                   | 48.77  |          | 48.95  | 49.16  | 48.91  |       |
| $\text{H}_2\text{O}$                                 | 1.22   | 1.29     | 1.62   | 1.60   | 1.14   | 1.17  |
| $\text{KPbBr}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ | 100.00 |          | 101.30 | 100.97 | 100.82 |       |

$\beta$ ) Mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — 1. Man tropft bei 20° gesättigte  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. unter ständigem Rühren zu einer h. bei 20° gesättigten KBr-Lsg. (von  $\text{PbBr}_2$  löst sich weniger als von  $\text{PbJ}_2$ , mehr als von  $\text{PbCl}_2$ ) und läßt, wenn sich kein  $\text{PbBr}_2$  mehr löst, stehen. Die Kristalle erscheinen in einigen Stunden und haben nach mehreren Tagen beträchtliche Größe. [Wohl zwischen Papier abgepreßt.] CH. H. HERTY (*Thesis Johns Hopkins Univ.* 1890; *Am. Chem. J.* 14, (1892) 124 [I]). — 2. Aus der Mutterlauge von  $\alpha$ ) im Eiskasten. Auch wie  $\alpha$ ), wenn die Temp. etwas niedriger als Mitte Sommer ist; nicht bei etwa 25°. WELLS (II, 209). — 3. Neben großen Mengen lattenförmiger Kristalle von  $\text{K}_2\text{PbBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  aus

der sd. Lsg. von 7 g  $\text{PbBr}_2$  in der von 27 g  $\text{KBr}$  in 40 g Wasser. CH. H. HERTY (*Am. Chem. J.* 15, (1893) 358 [II]). — Farblose Tafeln. HERTY (II). Prismatische Kristalle, einige etwa 10 mm lang und 2 mm im Durchmesser. Meist luftbeständig, bei trockenem Wetter allmählich undurchsichtig. Ueber  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird etwa  $\frac{2}{3}$  des  $\text{H}_2\text{O}$  schnell abgegeben. WELLS (II, 209). Bei  $110^\circ$  wasserfrei. HERTY (I, 108).

|                                      | HERTY.<br>nach (1) |       | WELLS.<br>(2) |       | HERTY.<br>(3) |
|--------------------------------------|--------------------|-------|---------------|-------|---------------|
| K                                    | 7.76               |       | 8.24          | 7.90  | 8.22          |
| Pb                                   | 41.06              | 40.80 | 41.23         | 41.20 | 40.35         |
| Br                                   | 47.61              |       | 47.81         |       | 47.79         |
| $\text{H}_2\text{O}$                 | 3.57               | 3.53  | 3.28          | 3.64  | 3.36          |
| $\text{KPbBr}_3, \text{H}_2\text{O}$ | 100.00             |       | 100.56        |       | 99.72         |

d)  $\text{K}_2\text{PbBr}_4, x\text{H}_2\text{O}$ .  $\alpha$ ) *Wasserfrei*. — LÖWIG übersah wohl das  $\text{H}_2\text{O}$  oder entwässerte vor der Analyse. WELLS (II, 197). — Konz. Lsgg. von  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  und etwas überschüssigem  $\text{KBr}$  werden mit einander gemischt, filtriert und verdunstet. — Kleine Oktaeder. Sehr wenig W. löst unzers., mehr scheidet  $\text{PbBr}_2$  ab. LÖWIG.

|                           | LÖWIG. |        |        |
|---------------------------|--------|--------|--------|
| 2K                        | 78     | 12.90  | 12.90  |
| Pb                        | 207    | 34.21  | 36.38  |
| 4Br                       | 320    | 52.89  | 50.72  |
| $\text{K}_2\text{PbBr}_4$ | 605    | 100.00 | 100.00 |

$\beta$ ) *Mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — 1. Lösen von  $\text{PbBr}_2$  in möglichst konz.  $\text{KBr}$ -Lsgg., und zwar 400 g  $\text{KBr}$  und a) 70 g  $\text{PbBr}_2$ , b) 90, c) 120, d) 130 in a) und b) 700, c) 800, d) 650 ccm; 500 g  $\text{KBr}$  und 130 g  $\text{PbBr}_2$  in e) 850, f) 775 ccm. WELLS (II, 207). — 2. Aus der sd. Lsg. von 7 g  $\text{PbBr}_2$  und 27 g  $\text{KBr}$  in 40 ccm W. neben wenig  $\text{KPbBr}_3, \text{H}_2\text{O}$ . HERTY (II, 358). — 3. Auch bei Ggw. von etwas  $\text{PbJ}_2$  (a) 0.1 g, b) 0.5 g, c) 1.5 g) wie nach (2). [S. a. unter K, Pb, Br und J.] HERTY (II, 358). — Glänzende prismatische Kristalle (bis 5 mm Länge und 1 mm Durchmesser), WELLS (II, 207); lattenförmige. HERTY. Luftbeständig. Verliert über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sehr langsam  $\text{H}_2\text{O}$ ; etwa die Hälfte bei 12stündigem Erhitzen im Dampftrockenschrank, WELLS (II, 208); schon bei  $110^\circ$  praktisch sämtliches, HERTY (I, 108; II, 359); bei  $200^\circ$  schnell und vollständig. WELLS (II, 208).

|                                               | WELLS. |        |        |        |        |        | HERTY.<br>(3) |       |       |       |       |
|-----------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------------|-------|-------|-------|-------|
|                                               | nach   | (1, a) | (1, b) | (1, c) | (1, d) | (1, e) | (1, f)        | (2)   | (a)   | (b)   | (c)   |
| K                                             | 12.55  | 12.51  | 12.21  | 11.89  | 12.37  |        | 12.70         | 11.95 | 12.08 | 12.09 | 12.21 |
| Pb                                            | 33.21  | 34.25  | 34.59  | 34.47  | 34.50  | 34.26  | 33.89         | 34.75 | 34.57 | 34.53 | 33.99 |
| Br                                            | 51.35  | 51.47  | 51.21  | 51.14  | 51.35  | 51.40  | 51.46         | 50.84 | 50.94 | 50.96 | 50.94 |
| $\text{H}_2\text{O}$                          | 2.89   | 2.50   | 2.51   | 2.44   |        | 2.61   | 2.57          | 2.17  | 2.35  | 2.30  | 2.35  |
| $\text{K}_2\text{PbBr}_4, \text{H}_2\text{O}$ | 100.00 | 100.73 | 100.52 | 99.94  |        |        | 100.62        | 99.71 | 99.94 | 99.88 | 99.49 |

e)  $\text{K}_{14}\text{PbBr}_{16}$  (?). — Wohl ein Gemenge. — Krist. beim Abkühlen zuerst aus dem eingedampften Gemisch verd.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ - und  $\text{KBr}$ -Lsgg. BERTHELOT.

B. *Blei(2)-Salz mit Brom*.  $\text{K}_3\text{Pb}_2\text{Br}_7, \text{Br}, 4\text{H}_2\text{O}$ . — Man läßt 400 ccm k. gesättigte Lsg. von  $\text{KBr}$  und  $\text{PbBr}_2$  über Nacht mit — 1. 20, — 2. 30 ccm  $\text{Br}$  stehen. Trocknen auf Papier in einer stark mit  $\text{Br}$ -Dämpfen durchsetzten  $\text{Atm}$ . — Dunkelbraune Prismen, nach PENFIELD tetragonal, scharf begrenzt, ohne Mutterlauge-Einschluß. An der Luft unter Abgabe von  $\text{Br}$  sofort weiß. Im geschlossenen Raum in der Kälte nicht sofort merklich zers. H. L. WELLS (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 46, (1893) 190; *Z. anorg. Chem.* 4, (1893) 349 [IV]).

|                                                                   | nach   | (1)   | WELLS. | (2)    |
|-------------------------------------------------------------------|--------|-------|--------|--------|
| K                                                                 | 9.43   | 10.33 | 10.41  | 10.24  |
| Pb                                                                | 33.30  | 32.05 | 31.90  | 32.49  |
| Br                                                                | 51.48  | 51.96 | 52.15  | 52.05  |
| H <sub>2</sub> O                                                  | 5.79   |       | 5.59   | 5.28   |
| K <sub>3</sub> Pb <sub>2</sub> Br <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O | 100.00 |       | 100.05 | 100.06 |

C. *Kaliumblei(4) bromid* (?). — Wohl aus PbBr<sub>2</sub>, Br und überschüssigem wss. KBr nach 10 bis 12 Stdn. in Eis als rotbraune kristallinische Verb., die sich außerhalb der Fl. schnell unter Entw. von Br zers. und einen weißen Rückstand mit PbBr<sub>2</sub> und K hinterläßt. H. FRIEDRICH (*Monatsh.* 14, (1893) 519). So wurde, statt dieser Verb., K<sub>3</sub>Pb<sub>2</sub>Br<sub>7</sub>·Br<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O erhalten. WELLS (346).

D. *Kaliumbleinitritbromid* [?]. — S. Meldrum unter C, a) auf S. 524.

#### IV<sup>d</sup>. Blei, Kalium und Jod. A. *Kaliumblei(2)-jodide*, *Kaliumjodoplumbite*.

a) *Allgemeines*. — S. a. S. 339, 372, 387. — Aus wss. Lsgg. läßt sich unter den verschiedensten Bedingungen nur KPbJ<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O erhalten. I. REMSEN (*Am. Chem. J.* 14, (1892) 85); CH. H. HERTY (*Thesis Johns Hopkins Univ.* 1890; *Am. Chem. J.* 14, (1892) 126 [I]; 18, (1896) 292); H. L. WELLS (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 45, (1893) 121; *Z. anorg. Chem.* 3, (1893) 210 [II]). Bei höherer Temp. bildet sich aus ihm in Berührung mit Lsgg., mit denen es im Gleichgewicht ist, ein Doppelsalz mit wahrscheinlich  $\frac{1}{2}$  Mol. H<sub>2</sub>O von unbekanntem Verhältnis der Bestandteile. F. A. H. SCHREINEMAKERS (*Z. physik. Chem.* 10, (1892) 476 [II]). [Vgl. a. unter b,  $\gamma$ .] In Lsgg. dürfte nach Bestt. der Löslichkeit von PbJ<sub>2</sub> in KJ von BALCOM [S. 387] das Doppelsalz K<sub>2</sub>PbJ<sub>4</sub> oder das Ion PbJ<sub>4</sub>“ vorherrschen. R. ABEGG u. FR. AUERBACH (*Handb. anorg. Chem.*, Leipzig 1909, III, 2, 667). Dieses (mit 4 Mol. H<sub>2</sub>O) bildet sich beim Lösen von PbJ<sub>2</sub> in wss. KJ oder beim allmählichen Zufügen von KJ zu einem Gemenge von PbJ<sub>2</sub> und W. und ist beständig, wenn bei einer bestimmten Temp. die überstehende Fl. bestimmte Mengen KJ enthält. A. DITTE (*Compt. rend.* 92, (1881) 1341 [I]). Durch Kochen irgend eines Bleihaloids mit KJ und W. mit stark überwiegendem KJ entsteht K<sub>4</sub>Pb<sub>3</sub>J<sub>10</sub>; mit unzureichender Menge aus PbCl<sub>2</sub> die Verb. Pb<sub>4</sub>Cl<sub>6</sub>J<sub>2</sub> oder Pb<sub>6</sub>Cl<sub>10</sub>J<sub>2</sub>, aus PbBr<sub>2</sub> die Verb. Pb<sub>3</sub>Br<sub>4</sub>J<sub>2</sub>; aus PbJ<sub>2</sub> und überwiegendem KCl die Verb. PbClJ. E. FIELD (*Chem. N.* 67, (1893) 157; *J. Chem. Soc.* 63, (1893) 541 [II]). — Pb<sup>2+</sup>-Konz. (die gesättigter wss. PbCl<sub>2</sub>-Lsg. = 0.0194 gesetzt) für PbJ<sub>2</sub> in 0.05 Mol./l KJ  $3.5 \times 10^{-5}$  aus dem Potential  $\epsilon_c = +0.546$  Volt von Pb gegen die Lsg. CL. IMMERWAHR (*Dissert.*, Breslau 1900; *Z. Elektrochem.* 7, (1900/01) 480). — Bringt man etwas konz. KJ-Lsg. zu einem Tröpfchen konz. Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lsg., das auf einem Objektträger mit einem flachen Uhrglas überdeckt ist, so bildet sich ein Nd. in Form eines Ringes, der innen aus einer dichten Häufung kräftig gelber hexagonaler Täfelchen von PbJ<sub>2</sub> besteht, außen aus Büscheln sehr feiner farbloser Nadeln des Doppelsalzes, die bei fortschreitender Fällung die Sechsecke sehr schnell aufzehren. O. LEHMANN (*Z. Kryst.* 10, (1885) 239). — Erwärmt man bei dieser Darst. an einer Stelle, an der sich die Nadeln des Doppelsalzes mit den Sechsecken von PbJ<sub>2</sub> gerade im Gleichgew. befinden, so werden die Nadeln sofort dunkel unter Umwandlung in eine dichte, oft undurchsichtige Häufung von Sechsecken. Beim Erkalten bilden sich die Nadeln auf Kosten der Blättchen zurück. LEHMANN. — Aus KJ und Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> elektrol. Kristalle wie bei der Br-Verb. [S. 536]. BECQUEREL.

b) KPbJ<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O.  $\alphaWasserfrei. — Aus  $\gamma$  bei 15° unter 0.5 bis 0.0 mm Dampfdruck an trockener Luft, SCHREINEMAKERS (II, 468), oder bei 120°$

SCHREINEMAKERS (*Z. physik. Chem.* 9, (1892) 67 [I]), bei 110°. HERTY (I, 113). — Hochgelb. Nimmt an feuchter Luft bei 18° W. auf und geht in  $\gamma$ ) über, zerfließt dann in einem mit Wasserdampf gesättigten Raum und scheidet schließlich PbJ<sub>2</sub> ab. SCHREINEMAKERS (I, 67).

$\beta$ ) *Mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Ist nur in isomorpher Mischung mit KPbBr<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O [s. unter K, Pb, Br u. J] bekannt. — Ber. 6.07% K, 32.10 Pb, 59.04 J, 2.79 H<sub>2</sub>O. CH. H. HERTY (*Am. Chem. J.* 15, (1893) 97 [II]).

$\gamma$ ) *Mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Hierher ist auch die Verb. von BOULLAY zu rechnen, in der er nach dem Trocknen über CaO 3.00% H<sub>2</sub>O fand, HERTY (I, 112); ebenso e, d). SCHREINEMAKERS (II, 467). [S. a. im Anfange von e.) — 1. Gießt man Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. in weniger konz. KJ-Lsg., so verwandelt sich der gelbe Nd. bald in die weißen Nadeln der Verb. P. BOULLAY (*J. Pharm.* 12, (1826) 639; *Ann. Chim. Phys.* 34, (1827) 366). Wird Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. zu schwach konz. KJ-Lsg. gefügt, so bildet sich die Verb. nicht; auch nicht, wenn man h. 25- bis 50%ige KJ-Lsg. zu 25% ig. Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. setzt; wohl aber bei 85- bis 125% ig., bei letzterer sofort. a) Man gießt die h. Lsg. von 15 g KJ in 15 ccm W. unter Rühren in die k. gehaltene von 4 g Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in 15 ccm W., saugt ab und preßt zwischen Fließpapier. HERTY (I, 110). Erhitzt man die Fl., in der sich die Verb. gebildet hat, so zers. sich diese unter Beibehaltung der Nadelform zu gelbem PbJ<sub>2</sub>, verwandelt sich aber beim Erkalten wieder zurück. BOULLAY; HERTY (I, 111). Auch die nach dem Erhitzen abgessene Fl. liefert beim Erkalten die Verb. BOULLAY. b) Man gießt (nach der Vorschrift von BOULLAY für K<sub>5</sub>PbJ<sub>7</sub>) Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. in überschüssige konz. KJ-Lsg. und preßt mehrere Tage zwischen Fließpapier ab. Preßt man nur kurze Zeit und trocknet über CaO, so wird ein Körper mit 25.26 u. 26.04% Pb, 2.99 u. 1.50 H<sub>2</sub>O erhalten, der jedenfalls die mit KJ verunreinigte [und wasserärmer gewordene] Verb. ist. HERTY (I, 114). c) Man setzt 15 ccm k.-gesättigte KJ-Lsg. zu 10 ccm k.-gesättigter Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lsg., wobei das zuerst fallende PbJ<sub>2</sub> bald in das weiße Doppelsalz übergeht, und macht den Brei durch mehr KJ-Lsg. beweglich. HERTY (I, 116). Man läßt das Gemisch der w. Lsgg. von 4 g Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und 15 g KJ in je 15 ccm W. erkalten, wobei sich das zunächst abgeschiedene PbJ<sub>2</sub> wieder löst, und saugt den Brei fast weißer Nadelchen scharf ab. W. BILTZ (*Ber.* 40, (1907) 2182). Aus den w. Lsgg. auch von SCHREINEMAKERS (I, 66) dargestellt und zuerst für e,  $\gamma$ ) gehalten. [Berichtigung SCHREINEMAKERS (II, 467).] Auf elektrol. Wege. BECQUEREL. — Aus der Mutterlange von K<sub>5</sub>PbJ<sub>7</sub> — 2. nach einigen Tagen, — 3. auf Zusatz von A. Zusatz von W. scheidet zunächst PbJ<sub>2</sub> ab, das bald zu b,  $\gamma$ ) wird. BOULLAY. — 4. Entsteht aus mäßig konz. (k. oder w.) KJ-Lsg. immer durch überschüssiges PbJ<sub>2</sub>. BOULLAY. a) Gibt man w. KJ-Lsg., die bei 20° nicht völlig gesättigt ist, zu stark überschüssigem PbJ<sub>2</sub> unter Rühren, so scheidet sich beim Erkalten der Ueberschuß an PbJ<sub>2</sub> aus, während die Fl. klar bleibt. Am folgenden Tage enthält sie die Verb., die auch dem PbJ<sub>2</sub> am Boden beigemischt ist. HERTY (I, 112). b) Nach der Vorschrift von DITTE für K<sub>2</sub>PbJ<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O in der Wärme. HERTY (I, 116). c) Man erhitzt die Lsg., ehe die Verb. ausgeschieden ist, filtriert von dem durch Zers. entstandenen PbJ<sub>2</sub>, und läßt abkühlen. Das Netzwerk von Kristallen erfüllt die Fl. fast völlig. HERTY (I, 119). d) Man fügt zu h. in der Kälte gesättigter KJ-Lsg. viel PbJ<sub>2</sub>, aber nicht bis zur Sättigung, und läßt abkühlen; e) setzt zum Filtrat wenig W. (schwach gefärbte Kristalle der Verb. erscheinen bald und bilden nach kurzem Stehen ein dichtes Netzwerk, durch das die M. fast fest wird); f) verd. weiter, bis die Verb. zers. wird, und rührt bis zum Wiedererscheinen der weißen Kristalle; g) verd. das Filtrat; h) setzt A. zum Filtrat davon. HERTY (I, 117). Arbeitet man nach (4, c), trennt nicht von den Kristallen und fügt W. zu, so verschwindet das abgeschiedene PbJ<sub>2</sub> beim Rühren

wieder und macht der Verb. Platz, wenn die Menge des W. nicht zu groß wird. HERTY (I, 118). i) Gemäß Vorschrift von BERTHELOT für K<sub>2</sub>PbJ<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O aus der Lsg. von PbJ<sub>2</sub> in w. konz. KJ-Lsg. unter etwas wechselnden Bedingungen. HERTY (I, 120). k) Wird die Mutterlauge durch Eis abgekühlt, so krist. lange Nadeln neben beträchtlichen Mengen KJ. Werden beide wieder durch mäßiges Erwärmen gel., so können (k<sup>1</sup>) bei bestimmter Temp. erstere allein erhalten werden. Beim Kühlen durch W. schien K<sub>4</sub>Pb<sub>3</sub>J<sub>10</sub>·6H<sub>2</sub>O entstanden zu sein. HERTY (I, 121). Man fügt (k<sup>2</sup>) zu 100 ccm der bei 22° gesättigten Mutterlauge, während ihre Temp. von 75° auf 100° steigt, allmählich 17.5 g PbJ<sub>2</sub>, läßt abkühlen, zieht die Fl. von den zwischen 14° und 22° ausgeschiedenen Nadeln ab und läßt drei Tage unter einer (bei etwa 18°) Glasglocke stehen. HERTY (I, 122). Man läßt [4, l] 600 ccm h. Lsg. von 75 g PbJ<sub>2</sub> in 450 KJ, [4, m] 280 ccm von 45 g PbJ<sub>2</sub> in 400 KJ erkalten und preßt zwischen Papier. Entsteht unter weit wechselnden Bedingungen. WELLS (II, 210). — 5. Man löst die Verb. in einem großen Ueberschuß k. gesättigter KJ-Lsg. durch Erwärmen und läßt abkühlen. HERTY (I, 118). — 6. Beim Kochen von PbJ<sub>2</sub> mit konz. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> neben PbCO<sub>3</sub>. [Vgl. Eigenschaften.] BERTHEMOT (*J. Pharm.* 13, (1827) 311). — 7. Aus PbBr<sub>2</sub> und KJ. a) Man setzt zu 100 ccm Lsg. mit 50.82 g KJ 10 g PbBr<sub>2</sub>, wobei dieses sofort gelb wird (PbJ<sub>2</sub>), und rührt, bis nur noch weiße Flocken vorhanden sind, die getrocknet werden. b) Man löst 10 g PbBr<sub>2</sub> in 100 ccm der sd. KJ-Lsg. und läßt abkühlen. HERTY (II, 85). — 8. Aus PbJ<sub>2</sub> in gemischter sd. KBr-KJ-Lsg., wenn das Verhältnis J:Br genügend groß ist, z. B. bei 9 g PbJ<sub>2</sub> mehr als 21 g KJ auf 12 g KBr in 41 ccm W. HERTY (II, 100). — 9. Aus PbSO<sub>4</sub> und überschüssigem (4 Mol.) KJ bei 130° bis 140° im geschlossenen Rohr. G. CAMPANI (*Gazz. chim. ital.* 6, (1876) 462). — 10. Man mischt [vgl. DITTE unter K<sub>2</sub>PbJ<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O] frisch gefälltes PbCO<sub>3</sub> mit überschüssiger k. gesättigter KJ-Lsg., wobei in gewöhnlicher Temp. keine Einw. erfolgt, und leitet etwa 20 Min. CO<sub>2</sub> hindurch. HERTY (I, 119). — 11. Eindampfen der Mutterlauge von KC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>·PbJ<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. J. WHITE (*Am. Chem. J.* 31, (1904) 15).

Weißer seidenglänzender luftbeständige Nadeln, BOULLAY, BECQUEREL. HERTY; lichtgelbe feine Nadeln, gewöhnlich sehr klein, bei langsamem Abkühlen bis 2 cm lang, SCHREINEMAKERS (I, 67); nach (4, c) und (4, d) blaßgelb, HERTY (I, 117); nach (4, l) und (4, m) blaßgelbe dünne Nadeln; luftbeständig; verliert im Exsikkator H<sub>2</sub>O. WELLS (II, 210). Gibt einen Teil des H<sub>2</sub>O beim Stehen über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder über CaO ab. HERTY (I, 111). Besteht noch bei 14 mm Dampfdruck der Luft, geht bei 3.6 bis 3.7 mm in ein Doppelsalz xKJ<sub>y</sub>PbJ<sub>z</sub>· $\frac{1}{2}$ H<sub>2</sub>O, bei 0.5 bis 0 mm in  $\alpha$ ) über. SCHREINEMAKERS (I, 66; II, 468). — Verliert beim Erwärmen etwas H<sub>2</sub>O und wird [durch Zers.] gelb, schm. dann zu einer roten Fl., die zu einer gelben M. erstarrt. BOULLAY. Die Abgabe von H<sub>2</sub>O beginnt bei 70°; die Verb. wird hellgelb und nimmt beträchtlich an Vol. ab. Bei weiterem Erhitzen verdichtet sich das W. zu Tropfen, die beim Hinunterfallen auf die Verb. sie sofort zers. Wird bei 110° wasserfrei, bei etwa 310° unter Abgabe von J zers. HERTY (I, 113, 108). — W. scheidet PbJ<sub>2</sub> ab [auch HERTY] und löst KJ mit etwas PbJ<sub>2</sub>, letzteres in Spuren bei großer W.-Menge. BOULLAY. Reines W. zers. bei allen Temp. teilweise, bei umso höhern, je kleiner die Menge des W. ist. Beträgt diese 2 Mol. auf 1 Mol. Doppelsalz, so wird dieses bei 207° vollständig zers. Neben Lsg. wird die Verb. bei höhern Temp. in ein Doppelsalz xKJ<sub>y</sub>PbJ<sub>z</sub>· $\frac{1}{2}$ H<sub>2</sub>O übergeführt, das bei Ueberschuß von PbJ<sub>2</sub> in der Lsg. wahrscheinlich bei 190°, in Ggw. von überschüssigem KJ vermutlich unweit 170° auftritt. Zwischen 142° und

203° besteht die Verb. neben Lsgg. mit K<sub>2</sub>PbJ<sub>4</sub>, bei 100° bis 156° neben solchen mit K<sub>3</sub>PbJ<sub>5</sub>, also allgemein in Lsgg., in denen KJ:PbJ<sub>2</sub> umso größer wird, je kleiner KJ:H<sub>2</sub>O wird. Höchst wahrscheinlich besitzt weder die Verb.  $\beta$ ,  $\gamma$ ) noch xKJ,yPbJ<sub>2</sub>,<sup>1</sup>/<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O eine Umwandlungstemp. in die Bestandteile. SCHREINEMAKERS (II, 470, 473, 476). [Ueber seine ältern, auf das Bestehen von K<sub>2</sub>PbJ<sub>4</sub>,2<sup>1</sup>/<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O gegründeten Auffassungen über die Art der Zers. vgl. SCHREINEMAKERS (I, 70, 77).] Wird die Lsg., nachdem sich die Verb. ausgeschieden hat, verdunstet, so verschwinden die Kristalle. Sie treten wieder auf bei Zugabe von W., auch bei weiterm Eindampfen. J. M. TALMADGE (*J. Phys. Chem.* 1, (1897) 493). Die aus den Vers.-Ergebnissen zu ziehenden Schlüsse gelten [worauf auch TALMADGE hinweist] nur, wenn die Verb. wasserhaltig ist. W. D. BANCROFT (*J. Phys. Chem.* 1, (1897) 786). Im System Doppelsalz + PbJ<sub>2</sub> wird bis 144° die Aufnahmefähigkeit der Lsgg. für das Doppelsalz durch Zusatz von KJ erhöht, wenn PbJ<sub>2</sub> durch Einengen zum Verschwinden gebracht wird. W. MEYERHOFFER (*Z. physik. Chem.* 9, (1892) 646). Die Zers. durch W. kann zum Nachweis von Spuren W. (Gelbfärbung der fast weißen Verb.) dienen. BILTZ. — Erhitzen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> scheidet PbJ<sub>2</sub>, dann PbSO<sub>4</sub> ab. BOULLAY. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. führt beim Kochen das Pb quantitativ in PbCO<sub>3</sub> über. HERTY (I, 116; II, 82). — K. A. wirkt nicht; h. läßt PbJ<sub>2</sub> zurück; beim Erkalten scheidet sich die Verb. ab, während etwas KJ gel. bleibt. BOULLAY. Abs. A. zers. wie Wasser. HERTY (I, 113). — L. in Aceton; aus der Lsg. durch das doppelte Vol. A. fällbar. BILTZ.

Ber. 32.43% KJ, 67.57 PbJ<sub>2</sub>, BOULLAY; 31.23 Pb, 5.43 H<sub>2</sub>O. HERTY. Gef.:

|                  |       | HERTY. |        |       |        |       |  |
|------------------|-------|--------|--------|-------|--------|-------|--|
| nach             |       | (1, a) | (1, b) |       | (1, c) |       |  |
| Pb               | 30.78 | 30.86  | 30.82  | 30.95 | 30.75  | 31.20 |  |
| H <sub>2</sub> O | 5.22  | 5.25   | 5.24   | 5.23  | 5.42   | 5.39  |  |

| BOULLAY.         |       |      | HERTY.      |                  |        |        |        |        |        |        |       |       |
|------------------|-------|------|-------------|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|
| nach (1)         | (2)   | (3)  | nach (4, a) | (4, b)           | (4, c) | (4, d) | (4, e) | (4, f) | (4, g) | (4, h) |       |       |
| KJ               | 30.25 | 30.5 | 31          | Pb 30.42         | 30.28  | 30.14  | 30.87  | 30.75  | 30.76  | 30.90  | 31.01 | 31.02 |
| PbJ <sub>2</sub> | 69.75 | 69.5 | 69          | H <sub>2</sub> O | 3.38   | 5.34   | 5.28   | 5.13   | 5.27   | 5.26   | 5.15  |       |

Nach (1) bis (3) auf wasserfreies Salz umgerechnet. — (4, b) über CaO getrocknet. HERTY (I, 116).

| nach             |       | (4, i) | HERTY. |                      | (5)                  | (9)   |       |       |
|------------------|-------|--------|--------|----------------------|----------------------|-------|-------|-------|
| Pb               | 30.44 | 30.18  | 30.30  | (4, k <sup>1</sup> ) | (4, k <sup>2</sup> ) | 30.75 | 31.47 |       |
| H <sub>2</sub> O | 5.15  | 5.22   | 5.21   | 30.88                | 30.56                | 5.12  | 5.28  | 31.45 |

|                                      |       |       | WELLS.      |        | HERTY. |        |        |       |
|--------------------------------------|-------|-------|-------------|--------|--------|--------|--------|-------|
|                                      |       |       | nach (4, l) | (4, m) | (7, a) |        | (7, b) |       |
| K                                    | 5.91  | 6.03  | 6.07        |        |        |        | 6.19   | 6.25  |
| Pb                                   | 31.23 | 30.73 | 30.13       | 31.43  | 31.22  | 31.06  | 31.06  | 31.05 |
| J                                    | 57.43 | 57.57 | 56.99       |        |        |        | 57.56  | 57.51 |
| H <sub>2</sub> O                     | 5.43  | 5.26  | 6.04        | 5.25   | 5.07   | 5.27   | 5.29   |       |
| KPbJ <sub>3</sub> ,2H <sub>2</sub> O |       |       | 100.00      | 99.59  | 99.23  | 100.18 | 100.10 |       |

Die gef. Zahlen fallen niedriger als die ber. aus, weil die aus KJ reiche Mutterlauge durch Pressen nur unvollkommen entfernt werden kann und ein Waschen nicht angängig ist. HERTY (I, 118).

Gef. 72.94% PbJ<sub>2</sub>; nach Abzug des überschüssigen KJ, ber. aus der Mutterlauge zwischen den Kristallen, korr. 73.58 (ber. 73.53). SCHREINEMAKERS (II, 468; *Fußnote*). — Nach (11) gef. in der ungereinigten Verb. 54.30% J (ber. 57.46). WHITE.

c) K<sub>4</sub>Pb<sub>3</sub>J<sub>10</sub>.xH<sub>2</sub>O. a) *Wasserfrei*. — Aus  $\beta$ ) [? der H<sub>2</sub>O-Gehalt ist im Original nicht angegeben] bei 100°. FIELD (II, 542). — Bildungswärme 4KJ, 3PbJ<sub>2</sub> = — 0.50 WE. BERTHELOT. — Tief orangegelb. Geht an der Luft allmählich in  $\beta$ ) über. FIELD.



|                 | (1)    | FIELD. | (2)  | (3)  |
|-----------------|--------|--------|------|------|
| K               | 7.63   |        |      |      |
| Pb              | 30.33  | 28.3   | 29.0 | 28.5 |
| J               | 62.04  | 60.1   | 61.3 | 61.5 |
| $K_4Pb_3J_{10}$ | 100.00 | 98.0   |      |      |

(1), (2), (3) beziehen sich auf die Darst. unter  $\beta$ ). P.

$\beta$ ) Mit 6 Mol.  $H_2O$ . — Dies ist die Zns. des von BOULLAY dargestellten Salzes b). BERTHELOT. [S. a. ds. Handb. 6. Aufl., III, 266.] Ist die mit etwas KJ verunreinigte Verb. b,  $\beta$ ). WELLS (II, 196). Besteht nicht. HERTY (II, 292). — 1. Aus der Lsg. von  $PbJ_2$  in w. konz. wss. KJ nach der Verb.  $K_2PbJ_4 \cdot 2H_2O$  bei tieferer Temp. Bildungswärme + 6.18 WE. BERTHELOT (*Compt. rend.* 95, (1882) 952; *Ann. Chim. Phys.* [5] 29, (1883) 289). Aus der Mutterlauge der zuerst auskrist. Verb. [ $KPbJ_3 \cdot 2H_2O$ ] durch Kühlen mit W. und viertägiges Stehenlassen scheidet sich  $K_3Pb_2J_7$ , oder wahrscheinlicher ein Gemenge von b) mit KJ ab. HERTY (I, 121). Man kocht 60 g KJ mit 2 g  $PbJ_2$  und 150 ccm W., filtriert, läßt abkühlen und trocknet auf poröser Platte. Ausbeute nur 4 bis 5 g. Wird das Verhältnis der Bestandteile nicht genau innegehalten, so scheidet sich aus der noch h. Lsg.  $PbJ_2$  ab, das aber beim Abkühlen sich größtenteils mit KJ wieder verbindet. Indessen sind die nach 1 bis 12 Stdn. allmählich erscheinenden Kristalle mit etwas freiem  $PbJ_2$  verunreinigt. Beim Wiedererhitzen zers. sich die Kristalle allmählich, lösen sich, und die vorher beschriebenen Erscheinungen treten wieder auf. FIELD (II, 541). Wie die  $NH_4$ -Verb. [S. 400]. MOSNIER. — Unter denselben Bedingungen aus — 2.  $PbCl_2$ , — 3.  $PbBr_2$ . Auch aus  $PbFl_2$ . Das Cl, Br oder Fl verschwindet vollständig. FIELD. — Blaßgelbe lange Nadeln. BERTHELOT; FIELD. Luftbeständig. Bei 100° wasserfrei [siehe a)]. Ll. in W. unter Zers. FIELD (II, 542). 30 bis 40 T. W. auf 1 T. Salz zers. vollständig. BERTHELOT. Ll. in KOH und in W., das schwach mit  $HNO_3$  angesäuert ist; mehr  $HNO_3$  spaltet J ab. FIELD.

|                           | BERTHELOT. |       |      |      |
|---------------------------|------------|-------|------|------|
| K                         | 7.3        | 7.1   | 7.2  | 7.3  |
| Pb                        | 28.8       | 28.3  | 28.2 | 29.2 |
| J                         | 58.9       | 58.8  | 58.0 | 58.0 |
| $H_2O$                    | 5.0        | 6.0   | 6.1  | 5.3  |
| $KPb_3J_{10} \cdot 6H_2O$ | 100.00     | 100.2 | 99.5 | 99.8 |

Es gibt ein Salz mit noch weniger J (55.4%). BERTHELOT.

d)  $K_3Pb_2J_7 \cdot 4H_2O$  (?). — Darst. s. unter c,  $\beta$ ). — Gelbe lange Nadeln. — Gef. 27.64% Pb, 4.87  $H_2O$  (ber. 27.75, 4.83). HERTY (I, 121).

e)  $K_2PbJ_4 \cdot xH_2O$ . — Kann weder nach BERTHELOT noch DITTE noch unter abgeänderten Bedingungen [s. Darst. (4, b) bis (4, h) unter b,  $\gamma$ ]] noch aus b) und einem großen Ueberschuß von KJ [Darst. (5) unter b,  $\gamma$ ]] oder aus  $PbCO_3$  durch überschüssiges KJ [Darst. (10) unter b,  $\gamma$ ]] erhalten werden. HERTY (I, 118, 119, 120). Ist eine Mischung von b,  $\gamma$ ) und KJ. WELLS (II, 196). Aber ähnliche Verbb. sind mit vielen andern Jodiden außer KJ dargestellt worden. PETERS.

a) Wasserfrei. — Vgl. a. unter  $\beta$ ) und  $\gamma$ ) sowie unter b). — Man fügt zu einer Lsg. von 1 g  $Pb(NO_3)_2$  in 10 ccm W. gesättigte KJ-Lsg., bis der anfangs entstehende Nd. sich wieder löst, läßt einige Zeit stehen und wäscht mit 10 ccm abs. A. das überschüssige KJ fort. F. P. H. BROOKS (*Chem. N.* 77, (1898) 191). [S. a. S. 146, unten.] Der A. entwässert. DITTE. — 2. Aus  $\delta$ ) durch Erwärmen. A. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] 29, (1881) 227 [II]). — Fast weiße Nadeln. BROOKS. Goldgelb. DITTE. — Zers. sich an feuchter Luft bald unter Gelbfärbung. Ll. in konz. KJ-Lsg.; unl. in A.; swl. in sd. Chloroform. BROOKS.

|                      |        | BROOKS  |                                 | DITTE. |        |
|----------------------|--------|---------|---------------------------------|--------|--------|
|                      |        |         |                                 | I.     | II.    |
| KJ                   | 42.037 | 42.145  | K                               | 9.83   | 10.14  |
| PbJ <sub>2</sub>     | 57.963 | 57.855  | Pb                              | 26.19  | 26.32  |
|                      |        |         |                                 | J      | 64.25  |
| 2KJ,PbJ <sub>2</sub> |        | 100.000 | K <sub>2</sub> PbJ <sub>4</sub> | 100.00 | 100.71 |
|                      |        |         |                                 |        | 100.26 |

Mittel aus 3 Analysen. BROOKS. — I. von DITTE (II) aus dem nach Darst. I. unter  $\delta$ ), II. (im Original 100.00 addiert) aus dem nach Darst. 2. erhaltenen Salz.

$\beta$ ) Mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O. — Aus der Lsg. von PbJ<sub>2</sub> in w. konz. KJ-Lsg. in der Wärme [vor c)]. In der Kälte tritt beim Schütteln keine meßbare Erwärmung ein. Bildungswärme 2.31 WE. — Blaßgelb, kristallinisch. W. (30 bis 40 T. auf 1 T. Salz) zers. BERTHELOT. [Die von BILTZ dargestellte Verb. s. unter b,  $\gamma$ .] [Ueber die Existenz in Lsgg. nach BALCOM s. bei PbJ<sub>2</sub>, S. 387; nach SCHREINEMAKERS unter b,  $\gamma$ ], S. 542.]

| BERTHELOT.                                         |      |       |       |
|----------------------------------------------------|------|-------|-------|
| K                                                  | 9.4  | 9.9   |       |
| Pb                                                 | 25.0 | 24.8  | 24.9  |
| J                                                  | 61.3 | 61.0  | 61.0  |
| H <sub>2</sub> O                                   | 4.3  | 4.5   | 61.2  |
| K <sub>2</sub> PbJ <sub>4</sub> ,2H <sub>2</sub> O |      | 100.0 | 100.2 |

$\gamma$ ) Mit 2 $\frac{1}{2}$  Mol. H<sub>2</sub>O. — Diese Formel ist statt  $\delta$ ) wahrscheinlich. SCHREINEMAKERS (I, 66). Beide kommen der ans w. Lsgg. der Bestandteile abgeschiedenen Verb. nicht zu, sondern b,  $\gamma$ ). SCHREINEMAKERS (II, 467); WELLS (II, 197).

$\delta$ ) Mit 4 Mol. H<sub>2</sub>O. — 1. Man löst PbJ<sub>2</sub> in stark überschüssiger h. KJ-Lsg., filtriert und läßt erkalten. Setzt man zu PbJ<sub>2</sub> wachsende Mengen KJ-Lsg., so löst es sich znnächst, schwillt von einer gewissen Konz. der Fl. an auf, wird immer blasser und verschwindet. Zu gleicher Zeit füllt sich die Fl. mit einem Filz weißer Nadeln. Dieselben entstehen unter einer gelben Lsg. der Verb., wenn man zu W., in dem PbJ<sub>2</sub> aufgeschwemmt ist, allmählich gepulverters KJ fügt. Damit sich die Verb. nicht wieder zers. kann, muß die überstehende Fl. in 1 l enthalten:

|        |     |     |     |     |     |     |      |     |     |     |
|--------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|-----|-----|
| bei t° | 5   | 10  | 14  | 20  | 28  | 39  | 41.5 | 59  | 67  | 85  |
| g KJ   | 140 | 160 | 175 | 204 | 251 | 300 | 316  | 503 | 560 | 738 |

DITTE (I, 1341; II). — 2. Entsteht sehr bald beim Einleiten von CO<sub>2</sub> in die Aufschwemmung von frisch gefälltem feuchten PbCO<sub>3</sub> in überschüssiger konz. KJ-Lsg. Ohne CO<sub>2</sub> scheint es sich nicht zu bilden. Ueberwiegt PbCO<sub>3</sub>, so entsteht sofort PbJ<sub>2</sub>, das aber bald durch KHCO<sub>3</sub> wieder zers. wird. Trocknes PbCO<sub>3</sub> (Weißbleierz) wird viel schwieriger angegriffen. DITTE (I, 1455; II, 235). [S. a. Darst. 10. von b,  $\gamma$ .] — 3. Einleiten von CO<sub>2</sub> in die Aufschwemmung von PbO<sub>2</sub>, aq. [s. a. S. 225] in der Lsg. von stark überschüssigem KJ. Es scheidet sich J ab, löst sich in KJ; das PbO<sub>2</sub> wird blau, grün und macht dann der Verb. Platz, die durch die stark gefärbte Mutterlauge gelb wird. Bei geeigneten Mengen KHCO<sub>3</sub> und KJ entsteht K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,K<sub>2</sub>PbJ<sub>4</sub>,3H<sub>2</sub>O. DITTE (Compt. rend. 93, (1881) 65; II, 246).

Weißes seidenglänzende verfilzte Nadeln. Wird beim Erwärmen unter Verlust des H<sub>2</sub>O goldgelb, schm. bei höherer Temp. und gibt dann J ab. W. zers. sofort nach den gewöhnlichen Gesetzen der Dissoziation. Die Lsgg. enthalten, auf 1 l W. bezogen:

| t° | Gesamt- |                  |                                 | freies KJ |
|----|---------|------------------|---------------------------------|-----------|
|    | KJ      | PbJ <sub>2</sub> | K <sub>2</sub> PbJ <sub>4</sub> |           |
| 5  | 163     |                  |                                 | 163       |
| 10 | 191     |                  |                                 | 191       |
| 14 | 217     | 2                | 3.4                             | 215.6     |
| 20 | 260     | 9                | 15.4                            | 253.6     |
| 28 | 325     | 25               | 43.0                            | 307.0     |
| 39 | 449     | 45               | 77.3                            | 406.7     |
| 59 | 645     | 188              | 323                             | 510       |
| 67 | 751     | 255              | 438                             | 568       |
| 80 | 1186    | 731              | 1276                            | 641       |

KJ löst ohne Zers., bei gleich bleibender Temp. wachsende Mengen mit zunehmender Konz. Eine 30° bis 40° w. Lsg. läßt Einzelkristalle, eine über 60° w. zusammengehäufte anschießen.  $\text{KHCO}_3$  führt in  $\text{PbCO}_3$  über. Abs. A. färbt gelb unter Entwässerung. — Gef. nach (1) 8.57%  $\text{H}_2\text{O}$ , (2) 8.09 (ber. 8.31). DITTE (I; II). [Die andern Bestandteile s. unter a.)]

f)  $\text{K}_3\text{PbJ}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . — Ist in den Lsgg. anzunehmen, in denen  $\text{KPbJ}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  zwischen 100° und 156° besteht. SCHREINEMAKERS (II, 473).

g)  $\text{K}_5\text{PbJ}_7$ . — Man gießt  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. in überschüssige konz. KJ-Lsg. — Gelbliche seideglänzende Kristalle. — Gef. 64% KJ, 36  $\text{PbJ}_2$  (ber. 64.29, 35.71). BOULLAY.

B. *Kaliumblei(2)-jodide mit Jod.* a)  $\text{K}_3\text{Pb}_2\text{J}_7 \cdot \text{J} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . — Diese Formel ist gemäß der Br-Verb. [S. 538] und den Br-J-Mischkristallen [S. 546] anzunehmen. Stets mit KJ verunreinigt [s. aber b)], indessen nicht mit  $\text{KPbJ}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  oder einer ähnlichen Verb. — Man läßt stehen — 1. 30 g  $\text{PbJ}_2$  mit 450 g KJ in Lsg., — 2. 30 g  $\text{PbJ}_2$  mit 425 g KJ in 450 ccm; — 40 g  $\text{PbJ}_2$  mit 445 g KJ in — 3. u. 4. 470 ccm, — 5. 460 ccm; — 6. 15 g  $\text{PbJ}_2$  mit 200 g KJ in 200 ccm. Ausscheidung nach einigen Stdn., bisweilen einigen Tagen. Die KJ-Lsg. muß konz. sein. Pressen zwischen Papier. — Schwarze glänzende, nach S. L. PENFIELD tetragonale, unscharf begrenzte Prismen, bis 2 cm lang und 4 mm breit. Die Endflächen haben gewöhnlich faserige Struktur, als wenn die Kristalle aus zahlreichen kleinen, parallel liegenden bestehen. Luftbeständig. W. und A. zers. sofort; daher nicht auswaschbar. WELLS (IV, 347).

|                                                             | WELLS.   |        |       |       |       |       |
|-------------------------------------------------------------|----------|--------|-------|-------|-------|-------|
|                                                             | nach (1) | (2)    | (3)   | (4)   | (5)   | (6)   |
| K                                                           | 7.25     | 9.31   | 9.25  | 9.07  | 9.21  | 9.27  |
| Pb                                                          | 25.56    | 22.03  | 22.30 | 22.03 | 21.98 | 22.02 |
| J                                                           | 62.74    | 64.00  |       | 63.98 | 64.09 | 63.84 |
| $\text{H}_2\text{O}$                                        | 4.45     | 4.69   | 4.81  | 4.89  | 4.71  |       |
| $\text{K}_3\text{Pb}_2\text{J}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 100.00   | 100.03 |       | 99.97 | 99.99 |       |

Die Analysen stimmen beinahe auf die Formel b). WELLS (IV, 348).

b)  $\text{K}_9\text{Pb}_4\text{J}_{17} \cdot \text{J}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . — Ist die richtige Formel der nach a) dargestellten Verb. — Violette Prismen, die wohl kaum mit den Kristallen von WELLS übereinstimmen. A. N. MELDRUM (*Proc. Chem. Soc.* 24, (1908) 97).

C. *Blei(4)-Salz* [?]. — Konnte nicht erhalten werden. Statt seiner entsteht B, a). WELLS.

D. *Kaliumbleinitritjodid* [?]. — S. Meldrum unter C, a) auf S. 524.

E. *Blei, Kalium, Jod und Brom.* a) *Mischkristalle der gewöhnlichen Doppelsalze.* — Aus 50 ccm sd. 56%ig. KBr-Lsg., zu der 9 bis 11 g  $\text{PbJ}_2$  gefügt sind, krist. weiße Nadeln, die isomorphe Mischungen von  $\text{KPbBr}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{KPbJ}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  sind; aus der mit 4 bis 6 g  $\text{PbJ}_2$  versetzten Lsg. olivengrüne Tafeln (zuweilen in vierstrahligen Sternen), die Gemenge von  $\text{PbBr}_2$ ,  $\text{KPbBr}_3$  und  $\text{KPbJ}_3$  sind. HERTY (II, 89, 94). Diese scheiden sich auch aus sd. Lsgg. von  $\text{PbJ}_2$  in verd. KBr-Lsgg. aus (z. B. 9 g  $\text{PbJ}_2$ , 27 g KBr, 68 g W.), während konzentriertere (32 g KBr) die vorher erwähnten Nadeln liefern. HERTY (103). Enthalten sd. Lsgg. von  $\text{PbBr}_2$  in KBr auch nur die geringste Menge  $\text{PbJ}_2$ , so werden die sich ausscheidenden Kristalle jodhaltig. HERTY (II, 101). Setzt man zu KBr-Lsg.  $\text{PbJ}_2$  und  $\text{PbBr}_2$  und kocht bis zur Lsg. am Rückflußkühler, so erhält man bei einigermaßen erheblichen Mengen  $\text{PbJ}_2$  (z. B. 2 g auf 5 g  $\text{PbBr}_2$  und 27 g KBr in 41 ccm W.) Bündel lattenförmiger Mischkristalle von  $\text{KPbBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{KPbJ}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; bei geringern (1.5 oder 0.5 g  $\text{PbJ}_2$  auf 6 g  $\text{PbBr}_2$ ) ähnlich gestaltete, aber schlechter ausgebildete von einer Spur

J enthaltendem  $K_2PbBr_4 \cdot H_2O$ . HERTY (357). — Aus  $Pb(NO_3)_2$ -Lsg. entstehen durch ein Gemisch von KBr und KJ nebeneinander  $PbBr_2$  und  $PbJ_2$ . Die skelettartigen Kristalle des  $PbBr_2$  [S. 536] scheinen indeß etwas  $PbJ_2$  aufzunehmen, weil sie zu lichtbrechenden linsenartig gewölbten Blättchen geändert sind. Die Sechsecke [des K-Pb-Bromids] erscheinen als rechteckige Tafeln mit zugeschärften Rändern, häufig auch als achtstrahlige Durchkreuzungszwillinge oder als ausgedehnte gitterartige Zwillingverwachsungen. LEHMANN (340).

b)  $K_3Pb_2(Br, J)_8 \cdot 4H_2O$ . *Im besondern*  $3KJ, 2PbBr_2, Br, 4H_2O$ . — Wenig J erhöht die Beständigkeit von  $K_3Pb_2Br_8 \cdot 4H_2O$ . Aus einer freies Br und J fast im At.-Verhältnis enthaltenden Lsg. krist. ein fast völlig beständiges hellrotes Salz. — Durch Zusatz von Br zu konz. KJ-Lsg., die  $PbJ_2$  enthält (nähere Bedingungen unbekannt), entstehen dunkel bronzefarbene Kristalle von der Beständigkeit des Jodids mit  $K : Pb : (Br + J) : H_2O = 1.57 (1.55) : 1 (1) : 3.99 (3.99) : 1.83 (-)$ ; durch Zugabe von so viel Br, daß sämtliches freies J in BrJ übergeführt ist, rote mit  $1.59 (1.61) : 1 (1) : 4.00 (4.00) : 1.82 (1.76)$ ; durch Versetzen von 430 g der letzten Mutterlange mit 31 g Br etwas weniger hellrote mit  $1.68 : 1 : 4.16$ . Mit Ausnahme des etwas zu niedrigen  $H_2O$ -Gehalts stimmen mithin die Analysen gut auf die Formel. WELLS (IV, 349).

**V. Blei, Kalium und Phosphor. Kaliumbleiphosphat. A. Orthophosphat.**  $KPbPO_4$ . — Aus der Lsg. von PbO in geschm.  $K_2HPO_4$  oder  $K_2P_2O_7$ . [Vgl.  $Pb_2P_2O_7$ , S. 415.] — Durchsichtige kristallinische M. aus das Licht depolarisierenden Nadeln. Schmelzbar. Sd. W. verändert. L. OUVREARD (*Compt. rend.* 110, (1890) 1335). —  $Pb^{++}$ -Konz. (die gesättigter wss.  $PbCl_2$ -Lsg. = 0.0194 gesetzt) von Bleiphosphat in  $0.05 \frac{1}{2}$  Mol./l  $Na_2HPO_4$  im Anfang  $1.6 \times 10^{-6}$ , zu Ende  $1.6 \times 10^{-7}$  aus den Potentialen  $\epsilon_c = +0.556$  und 0.615 Volt von Pb gegen die Lsgg. CL. IMMERWAHR (*Dissert., Breslau 1900; Z. Elektrochem.* 7, (1900/01) 480).

B. *Pyrophosphat.* a)  $K_2Pb_{13}(P_2O_7)_7 \cdot xH_2O$ .  $\alpha$ ) *Wasserfrei.* — Aus  $\beta$ ) beim Glühen. — Schm. leicht und erstarrt kristallinisch. — Gef. 72.4% PbO, 24.1  $P_2O_5$  (ber. 72.7, 24.9). C. N. PAHL (*Ark. Kem. Min.* 2, (1905) Nr. 6, 7).

$\beta$ ) *Mit 3 Mol.  $H_2O$ .* — Beim Kochen des Gemisches nach b,  $\beta$ ) entsteht sofort ein Nd., der gewaschen, gepreßt und bei  $100^\circ$  getrocknet wird. — Vierseitige Tafeln. — Gef. 1.3%  $H_2O$  (ber. 1.3). PAHL.

b)  $K_6Pb_{11}(P_2O_7)_7 \cdot xH_2O$ .  $\alpha$ ) *Wasserfrei.* — Aus  $\beta$ ) beim Glühen. — Schm. leicht und erstarrt kristallinisch. PAHL (6).

|                         |       | PAHL. | PAHL. |
|-------------------------|-------|-------|-------|
| $K_2O$                  | 7.6   | 6.8   |       |
| PbO                     | 65.7  | 65.5  | 65.9  |
| $P_2O_5$                | 26.7  | 28.1  | 27.5  |
| $3K_2O, 11PbO, 7P_2O_5$ | 100.0 |       | 99.8  |

Die dritte Probe aus einem  $\beta$ ), das nach langem Kochen beim Erkalten der Lsg. krist. war. PAHL (7).

$\beta$ ) *Mit 8 Mol.  $H_2O$ .* — Man setzt  $Pb(NO_3)_2$ -Lsg. so lange zu dem Gemisch einer Lsg. von  $Na_4P_2O_7$  mit einem K-Salz, das Pb-Salze nicht fällt (z. B.  $KClO_3$ ), bis der Nd. sich nur noch schwierig löst, läßt den nach kurzer Zeit sich ausscheidenden körnigen Nd. einige Zeit in der Lsg. stehen, wäscht, preßt und trocknet bei  $100^\circ$ . — Mkr. Nadeln. — Gef. 3.5 und 4.2%  $H_2O$  (ber. 3.5). PAHL (6).

C. *Kaliumbleimetaphosphat (?)*. — Aus den Lsgg. gleicher Mol.  $Pb(PO_3)_2$  oder  $Pb_2(PO_3)_4$  und Alkalichlorid krist. keine Doppelsalze, sondern  $Pb(PO_3)_2$ . A. GLATZEL (*Ueber dimetaphosphors. u. tetrametaphosphors. Salze, Dissert., Würzburg 1880, 64, 76*).

## VI. Blei, Kalium und Kohlenstoff. A. Sauerstoffverbindungen.

a) *Kaliumbleicarbonat*.  $K_2Pb_2(CO_3)_3$ . — 1. Aus  $PbO_2, 3H_2O$  [vgl. S. 225], KJ und überschüssigem  $KHCO_3$  beim Einleiten von  $CO_2$ . Sehr schnelle Umwandlung. — 2. Zers. der Jodidcarbonate mit  $KHCO_3$ , namentlich in der Wärme; z. B. allmähliches Erhitzen der Fl., in der  $K_2CO_3, K_2PbJ_4, 3H_2O$  entstanden ist. — Gelblichweißes kristallinisches Pulver. A. DITTE (*Compt. rend.* 93, (1881) 65, 67 [II]; *Ann. Chim. Phys.* [5] 24, (1881) 247 [III]). —  $Pb^{++}$ -Konz. [vgl. Phosphat, S. 546] zu Ende  $1.2 \times 10^{-9}$  aus dem Potential + 0.677 Volt. IMMERWAHR.

|                   |        | nach  | DITTE.<br>(1) |  |
|-------------------|--------|-------|---------------|--|
| K                 | 11.57  | 11.32 | 12.36         |  |
| Pb                | 61.72  | 61.32 | 61.23         |  |
| CO <sub>2</sub>   | 19.76  | 19.89 | 19.66         |  |
| O                 | 6.95   |       |               |  |
| <hr/>             |        |       |               |  |
| $K_2Pb_2(CO_3)_3$ | 100.00 |       |               |  |

b) *Kaliumbleiacetate*. b<sup>1</sup>) *Basisch*.  $4KC_2H_3O_2, 2PbO, Pb(C_2H_3O_2)_2$ . — Tropft man unter Schütteln wss. KOH, D. 1.06, zu sd.  $Pb(C_2H_3O_2)_2$ -Lsg., D. 1.25 bis 1.30, so entsteht längere Zeit kein bleibender Nd., bis plötzlich die Fl. zu einem weißen Brei der Verb. geseht. TADDEI (*Raccolt. fis.-chim. ital.* 2, 562; *J. B.* 1847/48, 548).

b<sup>2</sup>) *Normal* (?).  $K_2Pb(C_2H_3O_2)_4$  (?). — Entsteht wahrscheinlich zunächst aus  $Pb(C_2H_3O_2)_2$  (Ueberschuß) und  $K_2SO_4$  bei 25°. J. J. FOX (*J. Chem. Soc.* 95, (1909) 880).

c) *Kaliumbleioxalat*.  $K_2Pb(C_2O_4)_2, 2\frac{1}{2}H_2O$ . — 1. Aus neutraler Pb-Lsg. und überschüssigem (der dreifachen Menge)  $K_2C_2O_4$ . M. A. VON REIS (*Ber.* 14, (1881) 1174). — 2.  $KHC_2O_4$ -Lsg. wird mit  $Pb(OH)_2$  digeriert. WENZEL. — Kleine Nadeln. Luftbeständig. Alkalien zers. WENZEL. — Gef. 18.40%  $K_2O$ , 44.01  $PbO$ , 28.44  $C_2O_3$ , 8.95  $H_2O$ , Summe 99.80 (ber. 18.54, 44.18, 28.41, 8.87). VON REIS.

d) *Kaliumbleitartrate*.  $KPbH_3C_4O_6$  und basische [?]. — [s. a. S. 485/6]. — 1. Bei mehrtägigem Digerieren von 5 T.  $PbO$  mit der Lsg. von 2 T.  $K_2H_4C_4O_6$  in gelinder Wärme bildet sich eine Gallerte der [welcher?] Verb. KARSTEN (*Scher. J.* 5, (1801) 594). Beim Kochen gehen bis  $1\frac{1}{4}$  Mol.  $PbO$  auf 1 Mol.  $K_2H_4C_4O_6$  in Lsg. [vgl. S. 194.] Aus der klaren Lsg. fällt A. Gemenge von basischem Bleitartrat mit  $K_2H_4C_4O_6$ . L. KAHLBERG u. H. W. HILLYER (*Am. Chem. J.* 16, (1894) 94, 96). — 2. Kochen von  $PbO$  mit  $KH_5C_4O_6$ . THÉNARD (*Ann. Chim.* 38, (1801) 30; *Scher. J.* 8, (1802) 630). — 3. Lösen von  $PbH_4C_4O_6$  in der äq. Menge KOH. KAHLBERG u. HILLYER. Bei frisch gefälltem, das in W. aufgeschwemmt ist, ist etwas mehr als 1 Mol. KOH nötig. L. KAHLBERG (*Z. physik. Chem.* 17, (1895) 584). Man mischt 10 ccm der Lsg. von 2 g-Mol. Weinsäure in 1 l mit 20 ccm der von 1 g-Mol.  $Pb(C_2H_3O_2)_2, 3H_2O$  in 1 l und löst den Nd. in 21.23 ccm KOH, von der 12.58 ccm 10 ccm Weinsäure neutralisieren. KAHLBERG (581). Die Lsg. ist dieselbe wie die nach (1), wenn in beiden Fällen dieselben Mengen Pb, K und  $H_6C_4O_6$  genommen werden. KAHLBERG u. HILLYER (99, 108). — 4. Setzt man zu der Lsg. eines anorganischen Bleisalzes einen starken Ueberschuß von Kaliumtartrat und fügt nun KOH zu, so entsteht ein Nd., der sich löst, ehe Alkalinität erreicht ist. Beginnt diese gegen Phenolphthalein, so ist  $KOH : Pb = 1.03 : 1$ , bei voller Alkalinität 1.27 : 1. SP. U. PICKERING (*J. Chem. Soc.* 109, (1916) 237). — Nach (2) unl.; Alkalihydroxyde und Sulfate zers. nicht. THÉNARD.

*Lösungen mit Rechts-Tartrat*. — Die Rechtsdrehung von  $K_2H_4C_4O_6$ -

Lsg. mit  $\frac{1}{2}$  g-Mol./l nimmt beim Lösen von PbO zunächst ab, dann zu. Die verdünnter Lsgg. wird durch PbO immer kleiner und geht durch Null in Linksdrehung über. Diese ist besonders stark in der Lsg. von  $\text{PbH}_4\text{C}_4\text{O}_6$  in der möglichst kleinen Menge KOH. KAHLENBERG (597, 601). — In der Lsg. von KOH: $\text{PbH}_4\text{C}_4\text{O}_6$  möglichst nahe = 1:1 Mol. (der von  $\text{PbH}_4\text{C}_4\text{O}_6$  in 63.19% der Menge KOH, die zum Neutralisieren der zur Darst. des  $\text{PbH}_4\text{C}_4\text{O}_6$  verbrauchten Menge Weinsäure nötig gewesen wäre) sind, da die Gefrierpunktserniedrigungen scheinbare Mol.-Geww. von 328 bis 400 ergeben, Doppelmol. und zwar das komplexe Anion  $\{[\text{CO}_2(\text{HCOH})_2\text{CO}_2\text{Pb}]_2\text{O}\}$ . Dieses ist bei größerer Verd. hydrolytisch gespalten, denn die mol. Leitfähigkeit  $\mu$  ist bei 1 g-Mol. Verb. (bezogen auf  $\text{PbH}_4\text{C}_4\text{O}_6$ ) in v l:

|       |       |       |       |       |       |       |       |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| v     | 3.494 | 5.540 | 7.586 | 16.47 | 63.02 | 241.1 | 922.5 |
| $\mu$ | 75.4  | 81.5  | 87.2  | 105.5 | 146.1 | 187.2 | 243.2 |

Die Fl. reagiert gegen Lackmus stark alkal., ehe 1 Mol. KOH auf 1 Mol. Tartrat kommt, hat aber einen sehr geringen alkalimetrischen Gehalt. KAHLENBERG (584, 586, 590). Sie enthält so viel  $[\text{OH}]'$  wie  $\frac{1}{2560}$  n. KOH. Dagegen weist die Lsg. mit KOH: $\text{PbH}_4\text{C}_4\text{O}_6$  = 2:1 Mol. so viel  $[\text{OH}]'$  wie  $\frac{1}{50}$  n. KOH auf. Das zweite KOH-Mol. ist mit dem Weinsäurerest verbunden. KAHLENBERG (592).

Links-Tartrat-enthaltende Lsgg. zeigen etwa dieselben Drehungen wie die Rechtssalz aufweisenden. KAHLENBERG (602).

B. Stickstoffverbindungen. a) Kaliumbleicyanide [?]. —  $\text{Pb}^{++}$ -Konz. (die gesättigter wss.  $\text{PbCl}_2$ -Lsg. = 0.0194 gesetzt) von  $\text{Pb}(\text{CN})_2$  in 0.05 Mol./l KCN zu Anfang  $2 \times 10^{-6}$ , zu Ende  $1.8 \times 10^{-10}$  aus den Potentialen  $\epsilon_c = +0.582$  und 0.702 Volt von Pb gegen die Lsgg. CL. IMMERWAHR (*Dissert., Breslau 1900; Z. Elektrochem.* 7, (1900,01) 480).

b) Kaliumbleinitritacetat [?]. — S. Meldrum unter C, a) auf S. 524.

C. Schwefelhaltige Verbindungen. Kaliumbleirhodanide. a)  $\text{KPb}(\text{SCN})_3$ . — 1. Man löst 5 g  $\text{Pb}(\text{SCN})_2$  in der sd. konz. Lsg. von 30 g KSCN, läßt erkalten und trocknet zunächst sorgfältig auf Papier, darauf an der Luft. — 2. Aus der h. Lsg. von 5 g  $\text{Pb}(\text{SCN})_2$  in der schwach verd. Mutterlauge von (1). — Weiße glänzende kleine Kristalle (gewöhnlich weniger als 1 mm Durchmesser). Luftbeständig. W. zers. H. L. WELLS (*Am. Chem. J.* 28, (1902) 258). —  $\text{Pb}^{++}$ -Konz. [vgl. B, a)] von  $\text{Pb}(\text{SCN})_2$  in 0.05 n. KSCN  $2.0 \times 10^{-3}$  aus  $\epsilon_c = -0.494$  Volt. IMMERWAHR.

|                            | nach   | WALLBRIDGE. |       |
|----------------------------|--------|-------------|-------|
|                            |        | (1)         | (2)   |
| K                          | 9.31   | 9.56        |       |
| Pb                         | 49.27  | 48.48       | 50.50 |
| SCN                        | 41.42  | 41.15       | 40.57 |
| $\text{KPb}(\text{SCN})_3$ | 100.00 | 99.19       |       |

WALLBRIDGE bei WELLS.

b)  $\text{K}_6\text{Pb}(\text{SCN})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . — 1. Man läßt die Mutterlauge von (2) nach a) nahezu 2 Wochen bei gewöhnlicher Temp. an der Luft stehen. — 2. Aus der Lsg. von 50 g KSCN und 3 g  $\text{Pb}(\text{SCN})_2$  in wenig h. W. bei mehr-tägigem Verdunsten in gewöhnlicher Temp. — Weiße undurchsichtige prismatische Kristalle (von etwa 1 mm Durchmesser und mehreren mm Länge), gewöhnlich zu einem eigentümlichen Netzwerk auf dem Boden des Gefäßes verwachsen. Luftbeständig. WELLS (259).

|                                                        |       | WALLBRIDGE. |       | WELLS. |
|--------------------------------------------------------|-------|-------------|-------|--------|
|                                                        |       | nach        | (1)   | (2)    |
| K                                                      | 24.91 |             | 24.80 |        |
| Pb                                                     | 21.98 |             | 22.20 | 22.02  |
| SCN                                                    | 49.28 |             | 49.07 | 49.09  |
| H <sub>2</sub> O                                       | 3.82  |             | 3.50  |        |
| K <sub>2</sub> Pb(SCN) <sub>6</sub> ·2H <sub>2</sub> O |       | 99.99       | 99.57 |        |

D. Jodhaltige Verbindungen. D<sup>1</sup>. Kaliumbleijodidcarbonate. a) Normal. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·K<sub>2</sub>PbJ<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O. α) Wasserfrei. — Aus β). — Gelb. — Gef. 16.66% K, 23.21 Pb, 54.17 J, 4.76 CO<sub>2</sub> (ber. 16.73, 22.31, 54.50, 4.72). DITTE (III, 246).

β) Mit 3 Mol. H<sub>2</sub>O. — Einleiten von CO<sub>2</sub> in die Aufschwemmung von PbO<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O [vgl. dieses, S. 225] in stark überschüssiger KJ-Lsg. [s. a. K<sub>2</sub>PbJ<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O, S. 544], DITTE (III, 246); in die Mischung von PbO<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O mit geeigneten Mengen KJ und KHCO<sub>3</sub>. DITTE (II, 65). — Weiße glänzende Nadeln. Erhitzen verjagt das H<sub>2</sub>O und färbt gelb. W. zers. Beim Erhitzen in der Mutterlauge entweicht CO<sub>2</sub>, dann bilden sich, wenn infolge des Erhitzens die Menge des KJ nicht mehr zur Verhütung der Zers. des K<sub>2</sub>PbJ<sub>4</sub> genügt, gelbe Flitter [von PbJ<sub>2</sub>], und diese gehen schließlich in K<sub>2</sub>Pb<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> über. DITTE (III). Verdünnte Säuren zers. in CO<sub>2</sub> und PbJ<sub>2</sub>. DITTE (II; III). — Gef. 5.88% H<sub>2</sub>O (ber. 5.48). DITTE (III).

b) Basisch. Kaliumbleioxyjodidcarbonate. b<sup>1</sup>) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·Pb<sub>2</sub>OJ<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O. α) Wasserfrei. — Aus der dunkelbraunen Schmelze von β) beim Erkalten. — Goldgelb. DITTE (II, 65; III, 244).

|                                                                | nach  | DITTE. |       |       |       |
|----------------------------------------------------------------|-------|--------|-------|-------|-------|
|                                                                |       | (1)    | (2)   | (3)   | (3)   |
| K                                                              | 9.46  | 9.41   | 9.08  | 9.29  | 9.21  |
| Pb                                                             | 50.48 | 50.67  | 50.51 | 50.70 | 51.05 |
| O                                                              | 3.91  |        |       |       |       |
| J                                                              | 30.82 | 29.89  | 30.43 | 31.27 | 31.41 |
| CO <sub>2</sub>                                                | 5.33  | 5.35   | 5.24  | 5.07  | 5.48  |
| K <sub>2</sub> Pb <sub>2</sub> OJ <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> |       | 100.00 |       |       |       |

(1), (2), (3) beziehen sich auf die Darstt. nach β).

β) Mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O. — Aus PbO<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O [S. 225] und KJ-Lsg. — 1. an der Luft in einigen Tagen, schneller — 2. in Ggw. einiger Blasen CO<sub>2</sub> oder — 3. einer sehr kleinen Menge K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder KHCO<sub>3</sub>. Bei zu viel CO<sub>2</sub> oder KHCO<sub>3</sub> entsteht 3K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·2Pb<sub>2</sub>OJ<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. — Weiße, schwach gelbliche Nadeln. Erhitzen verjagt das H<sub>2</sub>O, färbt goldgelb und schm. dann [s. unter α)]. Verd. Säuren entwickeln CO<sub>2</sub>, lösen das PbO und beim Erhitzen auch das zurückbleibende Jodid. DITTE (Compt. rend. 92, (1881) 1454 [I]; II, 64, 65; III, 245). — Gef. nach (1) 4.47% H<sub>2</sub>O, (2) 3.75, (3) 4.06 u. 3.78 (ber. 4.18). DITTE (III).

b<sup>2</sup>) 3K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·2Pb<sub>2</sub>OJ<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O. α) Wasserfrei. — Aus β). — Gef. 13.19% K, 46.26 Pb, 29.02 J, 7.47 CO<sub>2</sub> (ber. 13.10, 46.58, 28.44, 7.39). DITTE (III, 245).

β) Mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O. — Bei Darst. 2. und 3. von b<sup>1</sup>, β), wenn die Menge des CO<sub>2</sub> oder KHCO<sub>3</sub> einen, im übrigen sehr kleinen Betrag überschreitet. — Gelbe glänzende Flitter. DITTE (II, 65; III, 245). Durch das in der Fl. enthaltene J oft grün getönt. — Gef. 2.25% H<sub>2</sub>O (ber. 1.97). DITTE (III).

D<sup>2</sup>. Kaliumbleijodidacetate. a) Kaliumacetat-Bleijodidacetate. a<sup>1</sup>) KC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>·2PbJ(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)·3H<sub>2</sub>O [?]. — Formel wahrscheinlich ungenau. WHITE. — Man trägt allmählich 1 Mol. PbJ<sub>2</sub> in die sd. wss. Lsg. von 2 Mol. KC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> ein, kocht bis zur vollständigen Lsg. und bis die orangefarbene Fl. plötzlich äußerst schwach gelb wird, erhitzt die strohgelbe amorphe M., zu der die Fl. mit

beginnender Abkühlung gesteht, einige Min. mit der 12fachen Menge abs. A., dekantiert in eine Kristallierschale, läßt unter einer Glocke über CaO stehen, filtriert ebendort durch ein getrocknetes und mit abs. A. gewaschenes Filter und trocknet nach dem Abtropfen in der Leere. Ziemlich große Ausbeute. — Perlmutterweiße stark glänzende Blättchen. Wird an feuchter Luft gelb unter teilweiser Ausscheidung von  $PbJ_2$ . Im Röhrchen bei  $140^\circ$  unverändert, von  $180^\circ$  ab schwach gelb und klebrig. W. zers. bei gewöhnlicher Temp. sofort in  $KC_2H_3O_2 \cdot PbJ_2$  und  $Pb(C_2H_3O_2)_2$ ; konz.  $H_2SO_4$  in J,  $CH_3 \cdot CO_2H$ ,  $K_2SO_4$  und  $PbSO_4$ . Sll. in h. abs. A. und in wasserfreiem Aethylacetat; ans den Lsgg. beim Abkühlen kristallinisch. Methyl-, Aethyl- [gewöhnlicher] und Amylalkohol sowie Ameisen- und Essigsäure zers. D. TOMMASI (*Ann. Chim. Phys.* [4] 25, (1872) 168; *Bull. soc. chim.* [2] 17, (1872) 337).

a<sup>2</sup>)  $KC_2H_3O_2 \cdot PbJ(C_2H_3O_2)$ . — Man trägt frisch bereitetes  $PbJ_2$  in kleinen Anteilen in die sd. ziemlich konz. Lsg. von  $KC_2H_3O_2$  in 50- bis 60%ig. A. so lange ein, wie es sich noch ziemlich schnell löst, läßt in teilweiser Leere abkühlen, löst die fast feste M. in h. A. und verfährt weiter wie beim  $NH_4$ -Salz [S. 501]. Ein vollständiges Fortwaschen des  $KC_2H_3O_2$  ist unmöglich, weil sich die Kristalle der Verb. auf dem Filter fest zusammenlegen und sich feucht leicht zers. Dagegen ist die Darst. viel leichter als die des Na-Salzes. Bei Ggw. von stärkerm A. wird weniger  $PbJ_2$  gel. Essigsäure scheint schädlich zu wirken. Die Mutterlauge scheidet beim Eindampfen  $KPbJ_3 \cdot 2H_2O$  ab. — Perlweiße Blättchen. — Verliert beim Erhitzen im Vakuum-Luftbad nicht an Gew. Bleibt im Schmelzrohr zunächst ungeändert, wird bei  $205^\circ$  schwach gelb und beginnt zu sintern, schm. bei  $208^\circ$  bis  $208.5^\circ$  ziemlich scharf ohne Zers. zu einer strohgelben Fl., die zu einer weißen kristallinischen M. erstarrt. — W. zers. langsamer als das  $NH_4$ -Salz; abs. A. in mehreren Tagen so gut wie nicht. Die h. Mutterlauge von der Darst. löst sehr viel weniger als beim Na-Salz. J. WHITE (*Am. Chem. J.* 31, (1904) 13, 21).

| Berechnet | WHITE. |       |          |       |
|-----------|--------|-------|----------|-------|
|           | I.     |       | Gefunden |       |
| K 7.97    | 9.43   | 9.50  | 9.29     |       |
| Pb 42.14  | 41.42  | 41.62 | 41.50    | 41.48 |
| J 25.84   | 25.81  | 25.78 | 25.75    |       |
| C 9.77    |        |       | 10.67    | 10.71 |
| H 1.23    |        |       | 1.21     | 1.23  |

I. und II. von zwei verschiedenen Darstt. — Die hohen gef. Werte für K und C sowie der etwas zu niedrige für Pb rühren wahrscheinlich von etwas anhaftendem  $KC_2H_3O_2$  her, wenn nicht von einem fehlerhaften Verf. der Analyse. WHITE (15).

b) Mit überschüssigem Jod. b<sup>1</sup>)  $3KJ, 6J, 5Pb(C_2H_3O_2)_2$ . *Kaliumtrijodid-Bleiacetat*. — Das überschüssige J ist nicht sicher, aber wahrscheinlich an KJ gebunden. — S. a. b<sup>2</sup>). — Man mischt die Lsgg. von 30 g KJ und 50 g J sowie von 40 bis 100 g  $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$  in je 250 ccm verd. A. (1:1), setzt 20 ccm Eisessig zu, filtriert von etwas  $PbJ_2$  ab, dunstet über  $H_2SO_4$  ein und preßt gut zwischen Fließpapier. Die Darst. mit geringern oder größern Mengen  $Pb(C_2H_3O_2)_2$  gelingt nicht. Der A. kann auch weniger verd., sogar nur durch das  $H_2O$  des Acetats, sein. Mischt man sd. Lsgg., so nimmt man statt 500 nur 200 ccm Lösungsmittel. Der Eisessig kann fehlen, wirkt aber günstig. Beim Abkühlen h. Lsgg. werden die Kristalle kleiner und wachsen zu Krusten ineinander. — Schwarze, auf vier Flächen deutlich metallglänzende Würfel, meist zu fast viereckigen flachen Platten zusammengewachsen. Ziemlich luftbeständig. H. L. WELLS (*Z. anorg. Chem.* 9, (1895) 305).



WELLS.

|                                    |        |       |       |       |       |       |       |       |       |       |        |       |       |
|------------------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|
| K                                  | 4.07   | 4.01  | 4.33  | 4.32  | 4.07  | 4.59  | 4.20  | 4.40  | 4.15  | 4.42  | 3.93   | 3.97  | 3.94  |
| Pb                                 | 35.87  | 35.51 | 36.24 | 35.83 | 35.29 | 36.21 | 35.43 | 35.65 | 35.35 | 34.80 | 34.85  | 34.72 | 34.33 |
| J                                  | 39.62  | 37.50 | 36.16 | 36.01 | 37.78 |       |       | 36.49 |       |       | 37.92  | 39.26 | 39.83 |
| C                                  | 8.31   |       |       |       |       |       |       |       |       |       | 9.14   | 9.17  | 8.77  |
| H                                  | 1.04   |       |       |       |       |       |       |       |       |       | 1.39   | 1.41  | 1.31  |
| O                                  | 11.09  |       |       |       |       |       |       |       |       |       | 12.77  | 11.47 | 11.82 |
| $K_3Pb_5J_9$<br>$(C_2H_3O_2)_{10}$ | 100.00 |       |       |       |       |       |       |       |       |       | 100.00 |       |       |

Die 12 Proben sind durch Verdunsten von 6 verschiedenen Lsgg. erhalten. Wahrscheinlich ist keine, da die Kristallisation immer aus einer konz. Lsg. erfolgte, völlig rein gewesen; das Material der drei letzten Analysen jedenfalls reiner als das der andern. Die gef. Zahlen stellen die Formel nicht völlig sicher, aber mit Wahrscheinlichkeit fest. WELLS.

b<sup>2</sup>)  $K_6Pb_8J_{17}C_{36}H_{54}O_{28}$  [?]. — Die Verb. ist wohl dieselbe wie b<sup>1</sup>). Wahrscheinlich ist die J-Best. falsch. WELLS. — Man gibt die gesättigte Lsg. von  $Pb(C_2H_3O_2)_2$  in sd. A. zu der stark alkoh. Lsg. von  $KJ_3$ , filtriert schnell von etwas  $PbJ_2$  ab und läßt abkühlen. Aus wss. Lsg., die auch PIFFARD (*Z. Chem.* 1861, 151) und DOSIOS u. WEITH (*Z. Chem.* 1869, 379) untersuchten, ohne die Natur der Verb. zu erkennen, fällt ein Nd., der nach dem Abpressen zwischen Fließpapier ein dunkel purpurfarbenes Pulver darstellt, aber sich beim Waschen zers. — Dunkle kleine, gewöhnlich zusammengehäufte vierseitige Prismen oder verlängerte Würfel. Durch Umkrist. aus h. A. und allmähliches Verdunsten der Mutterlauge ziemlich große Einzelkristalle mit sechs Flächen, von denen zwei gegenüber liegende dunkel purpurfarben, die 4 andern grünlichgoldenen reflektieren; fast metallglänzend. Pulver dunkelbraun. D. in verd.  $H_2SO_4$  3.084. Nicht zerfließlich; riecht nach J und verliert an der Luft den Glanz. Die Kristalle färben W. schwach braun, behalten ihre Gestalt, verlieren den Glanz und werden matt bräunlich. Langsam l. in den k. gesättigten Lsgg. von  $NH_4Cl$ ,  $KJ$  und  $(NH_4)_2C_2H_3O_2$ . Allmählich l. in k. verd. A., schneller in heißem. G. S. JOHNSON (*J. Chem. Soc.* 33, (1878) 189).

JOHNSON.

|                                   |        |        |       |       | Mittel |
|-----------------------------------|--------|--------|-------|-------|--------|
| 6K                                | 234.6  | 4.71   | 4.69  | 4.65  | 4.67   |
| 8Pb                               | 1656   | 33.23  | 33.25 | 33.14 | 33.19  |
| 17J                               | 2159   | 43.32  | 43.47 | 43.28 | 43.37  |
| 36C                               | 432    | 8.67   | 8.67  | 8.59  | 8.63   |
| 54H                               | 54     | 1.08   | 1.11  | 1.1   | 1.11   |
| 28O                               | 448    | 8.99   |       |       |        |
| $K_6Pb_8J_{17}C_{36}H_{54}O_{28}$ | 4983.6 | 100.00 |       |       |        |

D<sup>3</sup>. Kaliumjodid-Benzamidperjodid mit Bleijodid.  $[KJ(C_6H_5CONH_2)_3J_2]_6PbJ_2$ . — Man mischt in 15 ccm W. 1.5 g  $PbJ_2$  und 5 g  $KJ$ , fügt zum hellgelben Nd. je 10 g Benzamid und J, schm. auf dem Dampfbad, läßt erkalten, trocknet möglichst vollständig, löst in viel J enthaltendem Ae., krist. auf Zusatz von Benzol und krist. um. — Graugrüne Haare. — Gef. 4.30% K, 3.96 Pb, 30.14 wirksames J, 49.26 Gesamt-J (ber. 4.55, 4.01, 29.54, 49.22). F. J. MOORE u. K. M. THOMAS (*J. Am. Chem. Soc.* 36, (1914) 1936).

## Blei und Rubidium.

A. Blei, Rubidium und Schwefel. a) Rubidiumblei(4)-sulfat  $Rb_2Pb(SO_4)_3$ . — Wie die  $NH_4$ -Verb. [S. 313]. ELBS u. FISCHER.

b) Rubidiumbleithiosulfat.  $Rb_4Pb(S_2O_3)_3 \cdot 2H_2O$ . — Man löst  $PbS_2O_8$  in w. konz.  $Rb_2S_2O_3$ -Lsg. (ziemlich leicht), läßt erkalten, saugt den bald ent-

stehenden Kristallbrei ab, wäscht mit W. und trocknet mit A. und Ae. — Weiße lange verfilzte Nadeln. Gleich dem K-Doppelsalz [S. 528]. K. W. löst wenig und zers. allmählich zu PbS, das grau färbt. — Gef. 36.80% Rb, 22.25 Pb (ber. 36.94, 22.47). J. MEYER u. H. EGGELING (*Ber.* 40, (1907) 1358).

B. *Rubidiumblei(4)-fluorid*.  $Rb_2PbF_6$ . *Rubidiumhexafluorplumbat*. — Man läßt die gemischten Lsgg. von 1 g  $Pb(C_2H_3O_2)_4$  und 1.5 g  $Rb_2CO_3$  in k. HF1 einige Tage stehen, saugt ab, wäscht mit Eisessig und trocknet zwischen Fließpapier. Im Exsikkator aufzubewahren. — Nach R. SCHARIZER tafelförmig entwickelte sechsseitige Säulen, rhomboedrisch, optisch einachsig negativ;  $a:c=1:0.7884$ , ber. aus  $\{10\bar{1}0\}:\{10\bar{1}1\}=48^\circ 3'$ . [S. die Cs-Verb.] — Gef. 34.42% Rb, 42.78 Pb (ber. 34.73, 42.10). A. SKRABAL u. J. GRUBER (*Monatsh.* 38, (1917) 22, 24).

C. *Rubidiumbleichloride*.  $C^1$ . *Pb<sup>II</sup>-Verbindungen*. a) *Das System und Allgemeines*. — In Schmelzen sinkt der Erstarrungspunkt von  $PbCl_2$  (496°) durch Zugabe von RbCl bis zum eutektischen Punkte I mit 24 Mol.-% RbCl bei 410° und steigt dann wieder. Graphische Extrapolation ergibt bei 423° ein flaches der Verb.  $RbPb_2Cl_5$  entsprechendes Maximum. Das Eutektikum ist selbst bei starker Vergrößerung schwer in seine Bestandteile aufzulösen. Es umgibt bis 24 RbCl primär ausgeschiedene Gitterkristalle von  $PbCl_2$ , zwischen 24 und 33  $\frac{1}{3}$  RbCl Blättchen von  $RbPb_2Cl_5$ . Merbliche Mischfähigkeit ist nicht vorhanden. Die Erstarrungskurve fällt dann bis zum eutektischen Punkte II mit 39 Mol.-% RbCl bei 407°, steigt hierauf wieder zu einem schärfern, der Verb.  $RbPbCl_3$  zukommenden Maximum bei 440°, sinkt zu dem eutektischen Punkte III mit 59 Mol.-% RbCl bei 414° und steigt schließlich stark. Auf diesem Ast bildet sich zunächst bis zu einem ausgesprochenen Knick bei 66  $\frac{2}{3}$  Mol.-% RbCl (auch das Ende der eutektischen Graden II liegt bei dieser Konz.) und 448°, wo die Haltezeit am längsten ist, die Verb.  $Rb_3PbCl_4$  ohne Umsetzung, während sie bei höhern Konz. von RbCl durch Einw. von primär ausgeschiedenem RbCl auf die fl. Phase entsteht. Die Schmelzen mit 50 und 55 RbCl geben bei der Abkühlung unter 440° noch zwei sich stark ändernde Haltezeiten zwischen 310° und 260°. Beim Erhitzen treten solche nur bei etwa 320° auf. Die optische Unters. der Schmelze mit 50 RbCl ergibt bei Erhöhung der Temp. über 300° Uebergang der doppelten in einfache Brechung, beim Abkühlen den umgekehrten Vorgang, zuweilen 20° bis 30° tiefer. Der Schliff der Schmelze mit 36 RbCl zeigt Blättchen von  $RbPb_2Cl_5$ , der mit 40 und 45 RbCl gerundete Kristalle von  $RbPbCl_3$  als primäre Ausscheidungsprodd. Bei 36 bis 45 RbCl erscheint B. von Mischkristallen ausgeschlossen, weil das Eutektikum II mit gnt ausgebildeter streifiger Struktur in großer Menge vorhanden ist. Auch  $RbPbCl_3$  und  $Rb_2PbCl_4$  sind krist. merklich nicht mischbar. Bei 55 RbCl sind primär ausgeschiedene Kristalle von  $RbPbCl_3$ , bei 60 RbCl vereinzelt Kristalle von  $Rb_2PbCl_4$  in das Eutektikum III eingelagert, das  $RbPbCl_3$  und  $Rb_2PbCl_4$  in grobfächerförmiger Anordnung zeigt. Die Schliffe der Schmelzen mit 71 bis 90 RbCl zeigen einfach brechende Kristallskelette von RbCl umgeben von dem optisch anisotropen  $Rb_2PbCl_4$ . K. FREIS (*Kristallogr. u. therm. Unters. von Systemen aus PbCl<sub>2</sub> u. Chloriden einwert. Met., Dissert., Berlin 1913; N. Jahrb. Miner., Beil.* 37, (1914) 783). [Dieselben Hauptangaben auch bei TH. LIEBISCH u. E. KORRENG (*Ber. Berl. Akad.* 1914, 204, 211.) — In den aus dem Schmelzfluß erhältlichen Verbb.  $TlCl_2PbCl_2$  und  $3TlCl_2PbCl_2$  kann Tl durch Rb ohne Aenderung des Kristallisationstypus ersetzt werden. E. KORRENG (*N. Jahrb. Miner., Beil.* 37, (1914) 51).

Aus *Lösungen* läßt sich  $Rb_3PbCl_4$ , wohl wegen der Schwerlöslichkeit des RbCl, nicht darstellen. Sehr leicht ist  $RbPb_2Cl_5$  zu gewinnen. Die Salze enthalten weniger  $H_2O$  oder verlieren es leichter als die K-Verbb.

H. L. WELLS (*Am. J. sci. Sill.* [3] 46, (1893) 34 [I]; *Z. anorg. Chem.* 4, (1893) 131 [II]).

b)  $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5$ . — 1. Aus dem Schmelzfluß [vgl. unter a)] bei  $33\frac{1}{3}$  Mol.-%  $\text{RbCl}$  und  $423^\circ$ . TREIS (785). — 2. Aus der h. Lsg. von  $\text{PbCl}_2$  in der verd. von  $\text{RbCl}$  in ziemlich weiten Grenzen. WELLS (II, 128). — 3. Wie die  $(\text{NH}_4)$ -Verb. [s. 360], wenn nicht über 1.5 g des Gemischs der Bestandteile in die inkongruente Lsg. gebracht werden. Sonst kristallisieren Gemenge mit  $\text{RbCl}$ . RIMBACH u. FLECK (155). — Nach (1) dünne stark fettglänzende Blättchen, positiv doppelbrechend, zweiachsig, mit kleinen Winkeln der optischen Achsen und deutlicher Dispersion  $v < e$ , wahrscheinlich rhombisch und isomorph mit  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$ . TREIS. Nach (2) kleine prismatische Kristalle, gewöhnlich nahezu parallel Seite an Seite gelagert. WELLS. Schm. ohne Zers. bei  $423^\circ$ . TREIS.

|                            | WELLS. |       |        | RIMBACH u. FLECK. |       |
|----------------------------|--------|-------|--------|-------------------|-------|
| Rb                         | 12.63  | 13.09 | 12.68  |                   |       |
| Pb                         | 61.15  | 60.57 | 61.05  | 59.09             | 59.06 |
| Cl                         | 26.22  | 26.19 | 26.29  | 26.20             | 26.03 |
| $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5$ | 100.00 | 99.85 | 100.02 |                   |       |

Ber. 61.35% Pb. RIMBACH u. FLECK.

c)  $\text{RbPbCl}_3$ . — Aus dem Schmelzfluß [vgl. unter a)] bei 50 Mol.-% (30.31 Gew.-%)  $\text{RbCl}$ . — Enantiotrop-dimorph; über  $310^\circ$  regulär, bei tieferen Temp. doppelbrechend und wahrscheinlich rhombisch. Schm. ohne Zers. bei  $440^\circ$ . TREIS (785).

d)  $\text{Rb}_2\text{PbCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . d<sup>1</sup>) *Wasserfrei*. — 1. Aus den an  $\text{RbCl}$  reichen Schmelzen [vgl. unter a)] bei  $448^\circ$  durch unmittelbare Ausscheidung oder Umsetzung. TREIS (788). — 2. Durch Schmelzen von  $\text{Rb}_2\text{PbCl}_6$ . H. ERDMANN u. P. KÖTHNER (*Ann.* 294, (1896) 71). — Nach (1) weiße feine Nadeln in den Drusenräumen der erstarrenden Schmelze mit schwacher positiver Doppelbrechung und gerader Auslöschung im Schliß, zweiachsig mit großem Winkel der optischen Achsen und schwacher Dispersion, wahrscheinlich rhombisch und isomorph mit  $\text{K}_2\text{PbCl}_4$ . TREIS (789). Die leichtfl. Schmelze nach (2) erstarrt zu einer weißen großstrahligen Kristallmasse. ERDMANN u. KÖTHNER. Schm. bei  $448^\circ$  unter Zers. in fl.  $\text{PbCl}_2$  und krist.  $\text{RbCl}$ . TREIS.

d<sup>2</sup>) *Mit  $\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — Aus der h. Lsg. von  $\text{PbCl}_2$  in kalt fast gesättigter  $\text{RbCl}$ -Lsg. — Farblose durchsichtige dünne flache Prismen. Behalten ihren Glanz an der Luft. Verliert bei  $100^\circ$  in 12 Stdn. etwa 25% des  $\text{H}_2\text{O}$ ; sämtliches schnell bei  $200^\circ$ . WELLS (II, 128).

|                                                                | WELLS. |        |        |
|----------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|
| Rb                                                             | 32.39  | 29.62  | 29.85  |
| Pb                                                             | 39.20  | 41.41  | 41.75  |
| Cl                                                             | 26.90  | 26.73  | 26.84  |
| $\text{H}_2\text{O}$                                           | 1.51   | 2.29   | 2.01   |
| $\text{Rb}_2\text{PbCl}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ | 100.00 | 100.06 | 100.45 |

e)  $\text{Rb}_4\text{PbCl}_6$  (?). — Unter den seiner B. entsprechenden Bedingungen entstand  $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5$  [s. dieses]. RIMBACH u. FLECK.

C<sup>2</sup>. *Pb<sup>IV</sup>-Verbindung*.  $\text{Rb}_2\text{PbCl}_6$ . *Rubidiumplumbichlorid, Rubidiumchlorid-Bleitetrachlorid, Rubidiumhexachloroplumbat*. —  $\text{Rb}$ -Salze geben mit  $\text{PbCl}_4$ -Lsgg. einen wl. Nd. H. ERDMANN (*Arch. Pharm.* 232, (1894) 23). — Man trägt — gemäß der Vorschrift von FRIEDRICH für das entsprechende  $\text{NH}_4$ -Salz [s. 362] — 15 g  $\text{PbCl}_2$  in 275 ccm rauchende  $\text{HCl}$  ein, leitet unter Abkühlen bei unter  $+10^\circ$  so lange  $\text{Cl}$  ein, bis  $\text{PbCl}_2$  in Lsg. gegangen ist (etwa 1 Stunde), und gibt 13 g  $\text{RbCl}$  in

10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-ig. Lsg. zu. Sofortige B. Ausbeute 30 g (ber. 31.76). ERDMANN u. KÖTHNER (74). — Man leitet Cl in die Lsg. von 65 g RbCl und 4 g PbCl<sub>2</sub> in 250 ccm W., setzt zur klaren Lsg. das gleiche Vol. konz. HCl, filtriert den reichlichen Nd., wäscht mit chlorhaltiger HCl und trocknet an der Luft. Sättigt man bei 20° 35 ccm einer Lsg. aus gleichen Vol. konz. HCl und W., die 0.0619 g Rb und die doppelte ber. Menge PbCl<sub>2</sub> enthält, mit Cl, so fällt die Doppelverb. mit 0.0318 g Rb [nach einigen Stdn.]. WELLS (I, 184; II, 339). — Aus H<sub>2</sub>PbCl<sub>6</sub> und RbCl [vgl. S. 345] sofort. M. WISSMÜLLER (*Zur Kenntnis des vierwert. Bleis, Dissert., Erlangen 1916* [1913] 26); A. GUTBIER u. M. WISSMÜLLER (*J. prakt. Chem.* [2] 90, (1914) 499).

Gelbes fein kristallinisches Pulver. ERDMANN u. KÖTHNER. Gelbe reguläre Oktaeder. WELLS. Citronengelber äußerst fein kristallinischer Nd.; u. Mk. vereinzelt reguläre Oktaeder, meist zu Dendriten aneinander gereiht. WISSMÜLLER; GULBIER u. WISSMÜLLER. Luftbeständig. WELLS. — Beim Erhitzen entsteht [bei etwa 280°, WELLS] Rb<sub>2</sub>PbCl<sub>4</sub>. — Wenig W. zers. allmählich unter Braunfärbung; viel scheidet auch PbO<sub>2</sub> ab und entwickelt Cl. Kochen mit NH<sub>3</sub> spaltet (0.9340 g) in PbO<sub>2</sub> (0.4960 g) und RbCl (0.4030 g). Konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> scheidet allmählich unter reichlicher Entw. von HCl ein gelbes Oel von PbCl<sub>4</sub> ab. Kochen (0.7504 g) mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bildet unter Cl-Entw. PbSO<sub>4</sub> (0.3815 g) und Rb<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (0.4414 g), dann Rb<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.3394 g). Etwas l. in verd. HCl ohne Zers. Die kaum merklich gelbe Lsg. bläut KJ-Stärkepapier. ERDMANN u. KÖTHNER. Ueberschüssige sd. HCl zers. Bedeutend leichter l. in konz. H<sub>2</sub>PbCl<sub>6</sub>-Lsg. als die Cs-Verb. WELLS (II, 337). — 96<sup>0</sup>/<sub>0</sub> ig. A. löst nicht und wirkt auch bei anhaltendem Kochen nicht merklich auf die Farbe ein. — Vorzüglich geeignet zur Reinigung eines 1 bis 2<sup>0</sup>/<sub>0</sub> KCl enthaltenden RbCl. ERDMANN u. KÖTHNER (74). [Ueber die Eigenschaften s. a. S. 345.]

|                                   | WELLS. |       | ERDMANN u. KÖTHNER. |       | WISSMÜLLER. |
|-----------------------------------|--------|-------|---------------------|-------|-------------|
| Rb                                | 28.93  | 28.62 | 28.98               | 28.96 | 28.94       |
| Pb                                | 35.03  | 34.98 | 34.43               | 34.73 | 35.48       |
| Cl                                | 36.04  | 35.85 |                     |       |             |
| Rb <sub>2</sub> PbCl <sub>6</sub> | 100.00 | 99.45 |                     |       |             |
| wirks. Cl                         | 12.01  | 12.41 |                     |       | 12.42 12.07 |

Das wirksame Cl wurde durch Glühen best. WELLS (II, 339).

D. *Rubidiumbleibromide*. a) RbPb<sub>2</sub>Br<sub>5</sub>. — Aus der h. Lsg. von PbBr<sub>2</sub> in wss. RbBr unter beträchtlich wechselnden Bedingungen. — Quadratische Platten. WELLS (I, 35; II, 129).

|                                   | WELLS. |        |
|-----------------------------------|--------|--------|
| Rb                                | 9.50   | 9.81   |
| Pb                                | 46.03  | 45.74  |
| Br                                | 44.47  | 44.62  |
| RbPb <sub>2</sub> Br <sub>5</sub> | 100.00 | 100.17 |

b) Rb<sub>2</sub>PbBr<sub>4</sub>, 1/2 H<sub>2</sub>O. — Darst. und Aussehen wie das Chlorid [s. oben]. WELLS (129).

|                                                          | WELLS. |       |        |
|----------------------------------------------------------|--------|-------|--------|
| Rb                                                       | 24.19  | 23.17 | 22.73  |
| Pb                                                       | 29.28  | 30.29 | 30.81  |
| Br                                                       | 45.26  |       | 45.04  |
| H <sub>2</sub> O                                         | 1.27   | 1.55  | 1.51   |
| Rb <sub>2</sub> PbBr <sub>4</sub> , 1/2 H <sub>2</sub> O | 100.00 |       | 100.09 |

E. *Rubidiumbleijodide*. a) RbPbJ<sub>3</sub>, xH<sub>2</sub>O. α) *Wasserfrei*. — γ) wird an der Luft getrocknet. WELLS (I, 36; II, 130).

|                    |        | WELLS. |
|--------------------|--------|--------|
| Rb                 | 12.70  | 13.29  |
| Pb                 | 30.73  | 28.95  |
| J                  | 56.57  | 56.80  |
| RbPbJ <sub>2</sub> | 100.00 | 99.04  |

β) Mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O (?). — S. unter γ).

γ) Mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O. — Aus den h. Lsgg. von PbJ<sub>2</sub> in wss. RbJ unter weit wechselnden Bedingungen. [s. aber b.)] Schnelles Pressen zwischen Papier. — Blaßgelbe sehr dünne Prismen. Verliert an der Luft äußerst schnell das H<sub>2</sub>O, zunächst einen Teil, wahrscheinlich 1 Mol. [vgl. (NH<sub>4</sub>)PbClJ<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, s. 406], unter Uebergang der Farbe in Orange, danach den Rest unter annähernder Wiederannahme der ersten Färbung. — Gef. durch Trocknen bei 100° 6.09% H<sub>2</sub>O (ber. 5.07). WELLS (I, 35; II, 129).

b) Rb<sub>2</sub>PbJ<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O. α) Wasserfrei. — Aus β) bei 100°. Bildungswärme 2RbJ + PbJ<sub>2</sub> = + 93.17 WE. Lösungswärme + 80.95 WE. A. MOSNIER (*Ann. Chim. Phys.* [7] 12, (1897) 395).

β) Mit 4 Mol. H<sub>2</sub>O. — Wie Li<sub>2</sub>PbJ<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O [s. 559]. Bildungswärme 2RbJ, PbJ<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O fl. 107.75 WE., fest 102.03. — Gelblichweiße Nadeln. Eigenschaften wie Li-Verb. Lösungswärme — 26.80 WE. MOSNIER.

|                                                     |       | MOSNIER. |       |
|-----------------------------------------------------|-------|----------|-------|
| Rb                                                  | 17.76 | 17.84    | 17.82 |
| Pb                                                  | 21.62 | 21.51    | 21.56 |
| J                                                   | 53.08 | 52.98    | 52.95 |
| H <sub>2</sub> O                                    | 7.52  | 7.53     | 7.52  |
| Rb <sub>2</sub> PbJ <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O | 99.98 | 99.86    | 99.85 |

### Blei und Cäsium.

A. Cäsiumbleinitrit. CsPb(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O. — Aus der Lsg. von 5 g CsNO<sub>2</sub> und 5 g Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O in 20 ccm h. W. Entsteht wie die K-Verb. [s. 523], sofort beim Mischen der Bestandteile. — Orangefarbene glänzende Platten. L. in k. W.; beim Erhitzen scheidet sich etwas basisches Salz ab. — Gef. 37.25% CsNO<sub>2</sub>, 58.72 und 59.18 Pb(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. G. S. JAMIESON (*Am. Chem. J.* 38, (1907) 618).

B. Blei, Cäsium und Schwefel. a) Cäsiumblei(4)sulfat. Cs<sub>2</sub>Pb(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. — Wie die NH<sub>4</sub>-Verb. [s. 313]. ELBS u. FISCHER.

b) Cäsiumbleithiosulfate. b<sup>1</sup>) Cs<sub>2</sub>Pb(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. — Man löst PbS<sub>2</sub>O<sub>3</sub> unter Schütteln in w. konz. Cs<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lsg., filtriert w., saugt ab, wäscht mit W. und trocknet mit A. und Ae. — Weiße glänzende Nadelchen. Licht- und luftbeständig. Nicht hygroskopisch. J. MEYER u. H. EGGELING (*Ber.* 40, (1907) 1362).

b<sup>2</sup>) Cs<sub>4</sub>Pb(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O. — Aus der Mutterlauge von b<sup>1</sup>) in einigen Tagen. — Kriställchen mit teils in den Regenbogenfarben schillernden Flächen (in der Mutterlauge). Licht- und luftbeständig. Hygroskopisch. [? Druckfehler, nicht?] MEYER u. EGGELING.

|    | b <sup>1</sup> ) MEYER u. EGGELING. |          |    | b <sup>2</sup> ) MEYER u. EGGELING. |          |
|----|-------------------------------------|----------|----|-------------------------------------|----------|
|    | Berechnet                           | Gefunden |    | Berechnet                           | Gefunden |
| Cs | 36.30                               | 36.29    | Cs | 47.12                               | 46.86    |
| Pb | 28.23                               | 28.87    | Pb | 18.33                               | 18.32    |
|    |                                     |          | S  | 17.04                               | 16.78    |

C. *Cäsiumblei(4)fluorid*.  $Cs_2PbF_6$ . *Cäsiumplumbifluorid*, *Cäsiumhexafluoroplumbeat*. — Darst. entsprechend  $Rb_2PbF_6$  [S. 552]. — Nach R. SCHARIZER hexagonale Tafeln, rhomboedrisch, optisch negativ;  $a : c = 1 : 0.7855$ , ber. aus  $[20\bar{2}1] : [01\bar{1}0] = 64^\circ 2'$ . Aetzt beim Aufbewahren Glas an. An feuchter Luft nach wenigen Min. oberflächliche Zers. unter Bräunung. — Gef. 45.26% Cs, 35.35 Pb (ber. 45.27, 35.30). A. SKRABAL u. J. GRUBER (*Monatsh.* 38, (1917) 21, 24).

D. *Cäsiumbleichloride*. D<sup>1</sup>. *Pb<sup>II</sup>-Verbindungen*. a)  $CsPb_2Cl_5$ . — Aus verdünnteren Lsgg. als b), unter weit wechselnden Bedingungen; bei V. der Analysen verdünnteste Lsg. [S. a. S. 3423.] — Weiße dünne Plättchen mit einfacher rhombischer Form [I. und II.] oder verlängert und zu federigen Anhäufungen verwachsen (III. und IV.) oder scheinbar quadratisch (V.). H. L. WELLS mit G. F. CAMPBELL (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 45, (1893) 127 [I]; *Z. anorg. Chem.* 3, (1893) 202 [II]).

|              |        | CAMPBELL. |        |       |       |       |
|--------------|--------|-----------|--------|-------|-------|-------|
|              |        | I.        | II.    | III.  | IV.   | V.    |
| Cs           | 18.36  | 19.99     | 18.44  | 18.27 |       | 18.45 |
| Pb           | 57.16  | 57.14     | 57.16  | 57.06 | 56.98 | 57.08 |
| Cl           | 24.48  |           | 24.47  |       | 24.52 | 24.35 |
| $CsPb_2Cl_5$ | 100.00 |           | 100.07 |       |       | 99.88 |

b)  $CsPbCl_3$ . — Aus der h. Lsg. von  $PbCl_2$  in nicht zu verd.  $CsCl$ -Lsg. — Blaßgelbe kurze prismatische Kristalle von geringem Umfang. WELLS mit CAMPBELL (I, 127; II, 202).

|            |        | CAMPBELL. |       |        |  |
|------------|--------|-----------|-------|--------|--|
| Cs         | 29.79  | 31.33     | 30.54 | 30.13  |  |
| Pb         | 46.36  | 44.99     | 45.28 | 46.29  |  |
| Cl         | 23.85  | 23.85     | 23.75 | 23.71  |  |
| $CsPbCl_3$ | 100.00 | 100.17    | 99.57 | 100.13 |  |

c)  $Cs_4PbCl_6$ . — 1. Man löst  $PbCl_2$  durch Erwärmen in k. nahezu gesättigter  $CsCl$ -Lsg. und läßt erkalten. WELLS mit CAMPBELL (I, 126; II, 201). — 2. Aus festem Bleisalz, auch  $PbSO_4$ , durch gesättigte  $CsCl$ -Lsg. J. VERMANDE (*Pharm. Weekbl.* 55, (1918) 662). — Weiße glänzende Rhomboeder, bisweilen von 2 oder 3 mm Durchmesser. WELLS mit CAMPBELL. Die Rhomboeder eignen sich zum mikrochem. Nachweis des Pb [vgl. S. 164]. VERMANDE.

|              |        | CAMPBELL. |       |  |
|--------------|--------|-----------|-------|--|
| Cs           | 55.90  | 55.60     | 56.03 |  |
| Pb           | 21.75  |           | 21.63 |  |
| Cl           | 22.35  | 21.97     | 22.23 |  |
| $Cs_4PbCl_6$ | 100.00 |           | 99.89 |  |

D<sup>2</sup>. *Pb<sup>IV</sup>-Verbindung*.  $Cs_2PbCl_6$ . *Cäsiumhexachloroplumbeat*. — 1. Man leitet Cl in eine Lsg. von  $PbCl_2$  und stark überschüssigem  $CsCl$  (die B. erfolgt selbst in nahezu sd. Lsgg.), wäscht mit chlorhaltiger  $HCl$  und trocknet an der Luft. — 2. Ebenso bei großem Ueberschuß von  $PbCl_2$  und in Ggw. sehr starker  $HCl$ . H. L. WELLS (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 46, (1893) 185; *Z. anorg. Chem.* 4, (1893) 339). — 3. Aus  $H_2PbCl_6$  und  $CsCl$  [vgl. S. 345] sofort. M. WISSMÜLLER (*Zur Kenntnis des vierwert. Bleis, Dissert., Erlangen 1916* [1913], 26); A. GUTBIER u. M. WISSMÜLLER (*J. prakt. Chem.* [2] 90, (1914) 500). — Nach (1) citronengelbe, (2) dunkelbraune sehr kleine Oktaeder, (2) nach L. V. PIRSSON oktaedrische Gruppen kombinierter Oktaeder und Würfel. Die Braunfärbung rührt nicht von  $PbO_2$  her. Nach (3) hell schokoladenbrauner Nd., trocken sehr feines Kristallmehl, u. Mk. wenige häufig zu Dendriten verwachsene reguläre Kristalle. Luftbeständig. Zers. bei etwa  $280^\circ$ . 1 ccm einer mit Cl gesättigten Lsg. der zweifachen ber. Menge  $PbCl_2$  in

verd. HCl (rauchende: W. = 1 : 1 Vol.) löst 0.000068 g, 1 ccm der Lösung eines größeren Ueberschusses an  $\text{PbCl}_2$  in konz. HCl 0.000049 g. WELLS (341). [Weitere Eigenschaften s. S. 345.]

|                            | nach   | WELLS. |       | WISSMÜLLER.<br>(3) |
|----------------------------|--------|--------|-------|--------------------|
|                            |        | (1)    | (2)   |                    |
| Cs                         | 38.78  | 38.51  | 38.19 |                    |
| Pb                         | 30.17  | 30.05  | 29.64 | 29.99              |
| Cl                         | 31.05  | 30.99  | 31.35 |                    |
| $\text{Cs}_2\text{PbCl}_6$ | 100.00 | 99.55  | 99.18 |                    |
| Wirks. Cl                  | 10.35  | 10.96  | 11.09 |                    |

Das wirksame Cl wurde durch Glühen best. WELLS (340). — Ber. 30.21 % Pb. WISSMÜLLER.

E. Blei, Cäsium und Brom. E<sup>1</sup>. Allein. Cäsiumbleibromide. a) Allgemeines. — Erhitzt man gewogene Mengen CsBr und  $\text{PbBr}_2$  mit einer bekannten Menge W. unter Zusatz von sehr verd. HBr-Lsg. (0.1906 g in 25 ccm; damit nicht Bleioxybromid entsteht), läßt die Gemische krist. und schüttelt mehrere Tage bei 25°, so sind im Bodenkörper an Doppelsalzen  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$ ,  $\text{CsPbBr}_3$  und  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$ . H. W. FOOTE (*Am. Chem. J.* 37, (1907) 124).

b)  $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$ . — Aus Lsgg., die verdünnter als die für c) sind, bis 50 g CsBr in 1250 ccm, durch Zusatz von  $\text{PbBr}_2$ , bis es sich auszuscheiden beginnt. H. L. WELLS mit P. T. WALDEN (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 45, (1893) 128; *Z. anorg. Chem.* 3, (1893) 204). Als Bodenkörper neben Lsgg. mit 12.83 und namentlich mit 17.24 % CsBr bei 25°. FOOTE (125). — Weiße dünne Plättchen mit beträchtlicher Verschiedenheit im Habitus, bisweilen von etwa 5 mm Durchmesser. WELLS mit WALDEN.

|                            |        | WALDEN. |        |       |
|----------------------------|--------|---------|--------|-------|
|                            |        | (1)     | (2)    | (3)   |
| Cs                         | 14.05  | 14.13   | 14.35  |       |
| Pb                         | 43.71  | 43.39   | 43.72  | 43.45 |
| Br                         | 42.24  | 42.23   | 42.21  |       |
| $\text{CsPb}_2\text{Br}_5$ | 100.00 | 99.75   | 100.28 |       |

Gef. 23.50 u. 22.94 % CsBr (ber. 22.49). FOOTE.

c)  $\text{CsPbBr}_3$ . — 1. Aus der h. Lsg. von  $\text{PbBr}_2$  in etwas verdünnterer als k. gesättigter CsBr-Lsg. unter beschränkten Versuchsbedingungen auf e). So oft man festes  $\text{PbBr}_2$  zu konz. CsBr-Lsg. fügt, wird es augenblicklich orangefarben — 2. Aus wenig verdünnteren Lsgg. als (1) in sehr engen Grenzen. WELLS mit WALDEN (I, 127; II, 203). — 3. Als Bodenkörper neben Lsgg. mit 18.58 und 19.57 % CsBr bei 25°, auch noch neben solchen mit 33.65 %. FOOTE (125). — Dimorph. Nach (1) hell orangefarbene kleine Prismen; nach (2) weiße dünne Nadeln, mit etwas (1) gemischt. Die weiße Abart wird bei etwa 140° allmählich, ohne die äußere Form zu verändern, orangefarben und bleibt so beim Erkalten. WELLS mit WALDEN. Nach (3) nur tief orangefarben. Die weiße Abart ist bei 25° unbeständig. FOOTE.

|                   | nach   | WALDEN. |       |       |       |
|-------------------|--------|---------|-------|-------|-------|
|                   |        | (1)     | (2)   | (3)   | (4)   |
| Cs                | 22.93  | 23.19   | 23.13 | 23.02 | 22.49 |
| Pb                | 35.69  | 35.69   | 35.39 | 35.24 | 35.88 |
| Br                | 41.38  | 41.37   | 41.34 | 41.47 | 41.45 |
| $\text{CsPbBr}_3$ | 100.00 | 100.25  | 99.86 | 99.73 | 99.82 |

Gef. nach (3) 36.21, 36.51 und 37.89 % CsBr (ber. 36.72). FOOTE.

d)  $\text{Cs}_2\text{PbBr}_4$  (?). — Konnte nicht erhalten werden, obgleich die K-Verb. bekannt ist. WELLS mit WALDEN (I, 127; II, 203).

e)  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$ . — Wie die Cl-Verb. [s. 556]. — Aus der h. Lsg. von  $\text{PbBr}_2$ ,

in k. gesättigter CsBr-Lsg. WELLS mit WALDEN. Als Bodenkörper neben Lsgg. mit 46.40 und 51.15 % CsBr bei 25°, bei verdünnteren (bis hinab zu 36 %) im Gemenge mit c), bei konzentrierteren bis 54 % im Gemenge mit CsBr. Von 55 % CsBr in Lsg. ab ist dieses allein Bodenkörper. FOOTE (125). — Weiße Rhomboeder, gewöhnlich von 1 bis 2 mm Durchmesser. WELLS mit WALDEN. Hell lachsfarben. FOOTE.

|                                   | WALDEN. |       |       |
|-----------------------------------|---------|-------|-------|
| Cs                                | 43.64   | 43.61 | 43.42 |
| Pb                                | 16.98   | 16.83 | 16.83 |
| Br                                | 39.38   | 39.24 | 39.33 |
| Cs <sub>4</sub> PbBr <sub>6</sub> | 100.00  | 99.68 | 99.58 |

Gef. 70.58 u. 70.27 % CsBr (ber. 69.89). FOOTE.

E<sup>2</sup>. *Mit Chlor. Cäsiumbleichloridbromide.* — Aus h. Lsgg. von PbBr<sub>2</sub> in CsCl krist. Gemische von Doppelchloriden mit Doppelbromiden von den Formeln CsPb<sub>2</sub>(Cl,Br)<sub>4</sub>, CsPb(Cl,Br)<sub>3</sub> und Cs<sub>4</sub>Pb(Cl,Br)<sub>6</sub>. Nach der ersten Formel weiße Plättchen mit Cl:Br = 2.8 und 1.5:1; nach der zweiten gelbe rechtwinklige Prismen mit Cl:Br = 12 und 4.8:1; nach der dritten Rhomboeder mit Cl:Br = 3.8 und 11.2:1. H. L. WELLS mit A. P. WHEELER (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 45, (1893) 129; *Z. anorg. Chem.* 3, (1893) 205).

F. *Cäsiumbleijodid.* CsPbJ<sub>3</sub>. — Aus der h. Lsg. von PbJ<sub>2</sub> in wss. CsJ unter den verschiedensten Bedingungen. Ausbente gering. — Gelbe sehr dünne rechtwinklige Prismen. Wl. in h. CsJ-Lsg. WELLS mit WHEELER (129; 204).

|                    | WHEELER. |       |       |
|--------------------|----------|-------|-------|
| Cs                 | 18.45    | 17.90 |       |
| Pb                 | 28.71    | 28.38 | 27.40 |
| J                  | 52.84    | 52.83 | 52.57 |
| CsPbJ <sub>3</sub> | 100.00   | 99.11 |       |

G. *Cäsiumbleirhodanid.* Cs<sub>3</sub>Pb(SCN)<sub>5</sub>. — CsSCN muß überschüssig sein. — 1. Beim Abkühlen der Lsg. von 5 g Pb(SCN)<sub>2</sub> in der h. konz. Lsg. von 50 g CsSCN nach vorheriger Abscheidung von Pb(SCN)<sub>2</sub>. Weitere Zugabe von Pb(SCN)<sub>2</sub> und Aenderungen in der Konz. geben kein anderes Doppelsalz. — 2. Man konz. die Lsg. von 180 g CsSCN und 20 g Pb(SCN)<sub>2</sub> und läßt abkühlen. — 3. Die Mutterlauge von (2) wird weiter konz. — 4. Man fügt noch 5 g Pb(SCN)<sub>2</sub> zu. — Farblose durchsichtige massige, augenscheinlich monokline Kristalle, Durchmesser bis nahezu 1 cm. Luftbeständig. Aus W. nur umkristallisierbar, wenn abgeschiedenes Pb(SCN)<sub>2</sub> durch Filtrieren entfernt wird. H. L. WELLS (*Am. Chem. J.* 28, (1902) 258).

|                                      | WALLBRIDGE. |       | WELLS. |       |
|--------------------------------------|-------------|-------|--------|-------|
|                                      | nach (1)    | (2)   | (3)    | (4)   |
| Cs                                   | 44.53       | 45.26 |        |       |
| Pb                                   | 23.10       | 21.95 | 22.20  | 22.77 |
| SCN                                  | 32.37       | 31.52 | 32.71  | 32.53 |
| Cs <sub>3</sub> Pb(SCN) <sub>5</sub> | 100.00      | 98.73 |        | 32.39 |

WALLBRIDGE bei WELLS.

## Blei und Lithium.

A. *Bleilithium.* — Eine geringe Menge Li härtet Pb. Als Ersatz für Hartblei brauchbar. W. A. COWAN für UNITED LEAD CO. (*Am. P.* 1360269, 11. 8. 1919).



B. *Lithiumplumbat*.  $\text{Li}_2\text{PbO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Li}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$ . — Aus  $\text{Na}_2\text{PbO}_3$ -Lsg. in  $\text{NaOH}$  durch möglichst konz.  $\text{LiOH}$ -Lsg. — Nd. aus mkr. farblosen sechsseitigen Täfelchen mit geringer Doppelbrechung, die nur in schräger Stellung deutlich ist. — Eine zur Analyse ausreichende Menge nicht erhalten. H. ZOCHER (*Z. anorg. Chem.* 112, (1920) 60).

C. *Blei, Lithium und Schwefel*. a) *Lithiumbleisulfat* (?). — Aus geschm.  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , in das  $\text{PbSO}_4$  eingerührt ist, scheidet sich beim Abkühlen keine Verb. aus. G. CALCAGNI u. D. MAROTTA (*Atti dei Linc.* [5] 21, (1912) II, 240).

b) *Lithiumbleithiosulfat*.  $\text{Li}_2\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_2$ . — Man löst  $\text{PbS}_2\text{O}_3$  in konz.  $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lsg. in der Kälte unter Schütteln (leicht), setzt einen geringen Ueberschuß hinzu, engt das zweite Filtrat im Exsikkator über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ein, filtriert wiederholt von  $\text{PbS}$  und einem fein verteilten weißen Körper ( $\text{PbS}_2\text{O}_8$ ?), läßt im dunkeln Vakuumexsikkator über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  stehen, trennt bald von der Mutterlauge (weil sonst eine weiße Trübung, anscheinend durch  $\text{PbS}_2\text{O}_3$ , schnell zunimmt) und preßt ab. — Strahlige Kristalle; aus der Mutterlauge anders gestaltete, die aber mit  $\text{PbS}$  und  $\text{PbS}_2\text{O}_3$  gemengt sind und an der Luft augenblicklich zerfließen. Sehr hygroskopisch. Zers. sich, namentlich feucht, sehr schnell unter Abscheidung von  $\text{PbS}$ . — Gef. 4.77 u. 4.69% Li, 36.5 Pb, 33.37 S (ber. 4.92, 36.21, 33.67). J. MEYER u. H. EGGELING (*Ber.* 40, (1907) 1355).

D. *Lithiumbleichlorid*. — Die Schmelzen seigern leicht. Die gegenseitige Löslichkeit des (in N) geschm.  $\text{LiCl}$  und  $\text{PbCl}_2$  ist am größten bei 45 Mol.-% (11.09 Gew.-%)  $\text{LiCl}$ . Bei dieser Zus. und  $410^\circ$  schneiden sich die von den Schmp. des  $\text{LiCl}$  und  $\text{PbCl}_2$  abfallenden Aeste der Erstarrungskurve im eutektischen Punkt. In Schliften u. Mkr. zeigt das Eutektikum die Chloride fächerförmig angeordnet. Als primär gebildete Strukturelemente erscheinen je nach der Konz. optisch anisotrope  $\text{PbCl}_2$ -Dendriten oder einfach brechende  $\text{LiCl}$ -Skelette. K. TREIS (*Kristall. u. therm. Unterss. von Systemen aus  $\text{PbCl}_2$  u. Chloriden einwert. Metalle*, Dissert., Berlin 1913; *N. Jahrb. Miner., Beil.* 37, (1914) 773). [Die Hauptangaben auch bei TH. LIEBISCH u. E. KORRENG (*Ber. Berl. Akad.* 1914, 211).]

E. *Lithiumbleijodide*. a)  $\text{LiPbJ}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .  $\alphaWasserfrei. — Aus  $\gamma$ ) bei  $100^\circ$  nach längerer Zeit. A. BOGORODSKI (*J. russ. phys. Ges.* 26, 216; *C.-B.* 1894, II, 515).$

$\beta$ ) *Mit 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — Aus  $\gamma$ ) bei  $95^\circ$  sofort. — Rot. Geht an der Luft leicht in  $\gamma$ ) über. BOGORODSKI.

$\gamma$ ) *Mit 5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — Man rührt in  $140^\circ$  bis  $150^\circ$  w.  $\text{LiJ}$ -Lsg. in kleinen Anteilen  $\text{PbJ}_2$  ein, bis die Ausscheidung goldgelber Flocken beginnt, tropft W. zu, bis beim Umrühren der Nd. nicht mehr verschwindet, dampft ab bis zum Klarwerden, läßt stehen und preßt über  $72^\circ$  ab, bei welcher Temp.  $\text{LiJ} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  schm. — Gelbe Nadeln mit sehr spitzen Enden; kleine durchsichtig, große trübe. Bei  $95^\circ$  entsteht unter Rotfärbung  $\beta$ ); nachdem es an der Luft wieder in  $\gamma$ ) übergegangen ist, schon bei  $85^\circ$ . Die letzten 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  werden sehr viel schwerer bei  $100^\circ$  abgegeben. Viel sd. W. zers.; beim Erkalten scheidet sich krist.  $\text{PbJ}_2$  aus. BOGORODSKI.

b)  $\text{Li}_2\text{PbJ}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .  $\alpha$ ) *Wasserfrei*. — Erhitzen von  $\beta$ ) [wohl auf  $100^\circ$ ]. Bildungswärme +39.22 WE. — Rötlich in der Wärme. Zerfließlich. Lösungswärme +60.72 WE. A. MOSNIER (*Compt. rend.* 120, (1895) 446; *Ann. Chim. Phys.* [7] 12, (1897) 394).

$\beta$ ) *Mit 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — Man sättigt sd. konz.  $\text{LiJ}$ -Lsg. mit  $\text{PbJ}_2$ , konz. und läßt abkühlen. Bildungswärme  $2\text{LiJ} \cdot \text{PbJ}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  fl. +74.74, fest 69.02

WE. — Gelbliche Kristalle. Erhitzen entwässert [siehe a)]. Nimmt aus feuchter Luft W. auf und zers. sich. Lösungswärme in 40 T.W. von 15° — 14.02 WE. — W., A. und Ae. wirken wie auf  $\text{Na}_2\text{PbJ}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [S. 573]. MOSNIER (II, 393).

|                                                     | MOSNIER. |       |       |
|-----------------------------------------------------|----------|-------|-------|
| Li                                                  | 1.74     | 1.84  | 1.80  |
| Pb                                                  | 25.84    | 25.49 | 25.62 |
| J                                                   | 63.42    | 63.15 | 63.22 |
| H <sub>2</sub> O                                    | 8.98     | 8.73  | 8.85  |
| $\text{Li}_2\text{PbJ}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 99.98    | 99.21 | 99.49 |

F. Blei, Lithium und Kohlenstoff. a) *Lithiumbleitartrat*. [?] — Die Rechtsdrehung von  $\text{Li}_2\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6$ -Lsg. mit  $\frac{1}{2}$  g-Mol./l nimmt beim Lösen von PbO darin stark ab. L. KAHLENBERG (*Z. physik. Chem.* 17, (1895) 599). [Vgl. S. 194.]

b) *Lithiumbleijodid-Aethyläther*.  $\text{LiJ}, \text{PbJ}_2$ , 3 oder  $4(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (?). — 0.87 g LiJ und 2.62 g  $\text{PbJ}_2$  liefern beim Einschließen mit 4 ccm trockenem Ae. in ein Rohr eine feste kristallinische Verb. — Schm. teilweise beim Erwärmen; eine klare Fl. wird nicht gebildet. J. E. MARSH (*J. Chem. Soc.* 97, (1910) 2308).

## Blei und Natrium.

### I. Blei und Natrium allein und mit Sauerstoff. A. *Bleinatrium*.

A<sup>1</sup>. *Allgemeines und Verschiedenes*. a) *Darstellung*. — 1. Zusammenschm. der Metalle oder Eintragen von Na in geschm. Pb. Beim Schmp. des Pb ergeben 1 Vol. Na: 4 Vol. Pb Erwärmung, nicht Lichtentw. GAY-LUSSAC u. THÉNARD (*Rech. physico-chim.*, Paris 1811). Die plötzliche Temp.-Steigerung (Verb.-Wärme) beträgt bei 31.6 bis 26.4° Na 100° bis 200°. C. H. MATHEWSON (*Z. anorg. Chem.* 50, (1906) 173). Man erhitzt von Vaselineöl bedecktes [s. a. MATHEWSON (178)] Na langsam unter Einleiten von H und trägt Pb ein. So erhält man schöne Könige von  $\text{Pb}_5\text{Na}_2$  und  $\text{PbNa}$ , gleichmäßige schwer bei  $\text{PbNa}_2$ , nicht bei  $\text{PbNa}_4$ . G. D. ROOS (*Z. anorg. Chem.* 94, (1916) 337). [S. a. unter  $\text{PbNa}_2$ .] So entstehen Legierungen von konstanter Zus. GREENE u. WAHL. — 2. Elektrolyse von geschm. NaOH oder NaCl mit einer Kathode aus geschm. Blei. Vielfach vorgeschlagen und zur Darst. von Na oder besonders NaOH techn. ausgeführt. Z. B. FOREIGN CHEM. AND ELECTROL. SYNDICATE LTD, (*D. R.-P.* 74 530, 27. 6. 1893); CL. TH. VAUTIN (*D. R.-P.* 78 001, 9. 1. 1894; 81 710, 3. 6. 1894); L. HULIN (*D. R.-P.* 79 935, 15. 6. 1894; *Z. angew. Chem.* 1898, 159); J. WALTER (*Z. Elektrochem.* 3, (1896/97) 387 [s. unter Pb-K, S. 516]; C. E. ACKER (*D. R.-P.* 110 548, 29. 3. 1898; 117 358, 22. 8. 1899); F. HABER (*Z. Elektrochem.* 9, (1903) 364). — 3. Bei der kathodischen Zerstäubung von Pb in wss. NaOH bildet sich jedenfalls vorübergehend  $\text{Pb-Na}$ . G. BRÉDIG u. F. HABER (*Ber.* 31, (1898) 2747). [S. a. unter Pb-K, S. 516.] — 4. Glühen von Pb mit verkohlter Seife. SERULLAS. Man rührt in geschm. Pb im bedeckten Tiegel nicht über 750° NaOH und Holzkohle, gemengt oder nacheinander, ein; oder schm. Pb mit NaOH in Ggw. von Leuchtgas, bis sämtliches W. entwichen ist, und gibt C zu. BRITISH CYANIDES CO. u. E. C. ROSSITER (*Engl. P.* 14 254, 18. 6. 1912). — 5. Red. von PbO mit C in Ggw. von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder Erhitzen mit Natriumtartrat. Die Zus. wird nicht konstant. W. H. GREENE u. W. H. WAHL (*Proc. Chem. Sect. Franklin Inst.*, Dez. 1890; *Chem. N.* 62, (1890) 314). — 6. Aus Bleifeile und überschüssigem  $(\text{NaNH}_2)_2$ . [S. unter  $\text{PbNa}_2$ .] JOANNIS.

b) *Das System*. — Der Schmp. des Pb sinkt bei Zusatz von Na langsam von 316° auf 307.5° bei 20 At.-% Na, steigt auf 316° bei 27.5%, fällt auf

297.5° bei 37.50%, wächst auf 420° bei 70.99% und geht schnell auf 95° bei 99.20 At.-% Na zurück. Der erste Höchstpunkt kommt der Verb.  $Pb_3Na$  nahe, der zweite entspricht  $PbNa_2$ . Zwei Höchstpunkte der Erstarrungspunkt-Kurve entsprechen den Verb.  $Pb_3Na$  und  $PbNa_2$ . N. S. KURNAKOW mit A. N. KUSNEZOW (*J. russ. phys. Ges.* 31, (1899) 927; *Z. anorg. Chem.* 23, (1900) 457). Die Schmelzkurve (Na 97.5°, Pb 326.9°) ergibt die Verb.  $PbNa_4$ ,  $PbNa_2$ ,  $PbNa$  und  $Pb_3Na_2$  bei den 4 Höchstpunkten: bei 80 At.-% Na und 386°, 66.6 At.-% Na und 405°, 50 At.-% Na und 367°, 27.6 At.-% Na und 319°. Umwandlungen treten von der Temp. der primären Ausscheidung bis auf 150° nicht ein. Statt  $Pb_3Na_2$  entsteht nicht  $PbNa_3$ , denn die Schmelze mit 4% Na ( $Pb_3Na_2$ ) verhält sich beim Erstarren wie ein einheitlicher Stoff, während die mit 3.6% Na ( $Pb_3Na$ ) unter der Temp. der primären Ausscheidung (bei 307°) einen deutlichen Knick gibt. Entsprechend werden auf den eutektischen Horizontalen die Kristallisationszeiten Null bei 97° und 80.2 At.-% Na, bei 329° und 67 Na, bei 329° und 50.2 Na sowie 301° und 49.2 Na, bei 301° und 29.5 Na sowie 307° und 27.5 Na. Die 4 Eutektika sind: [ $PbNa_4 + PbNa_2$ ], 75.8 At.-% (25.8 Gew.-%) Na, Schmp. 373°; [ $PbNa_2 + PbNa$ ], 58.5 (13.6) Na, 329°; [ $PbNa + Pb_3Na_2$ ], 37.3 (6.2) Na, 301°; [ $Pb_3Na_2 + Pb$ ], 21.1 (2.7) Na, 307°.  $PbNa_2$  und  $PbNa_4$  bilden Mischkristalle. Die von  $PbNa_2$  in  $PbNa_4$  sind bei 1:0.2 (78.5 At.-% Na) gesättigt (c), die von  $PbNa_4$  in  $PbNa_2$  bei 1:0.21 (70.0 At.-% Na) ( $c^1$ ). Die nach  $PbNa_{3.13}$  zusammengesetzte Schmelze zerfällt bei 378° (1. Minimum) in 0.4 c + 0.6  $c^1$ . Die Reihe von Mischkristallen zwischen 70 und 60 At.-% Na wird dadurch bestätigt, daß die Bruchflächen dieser Legierungen bei schwacher Vergrößerung nur blaue Kristalle von  $PbNa_2$ , kein Eutektikum zeigen. Auf der Bleiseite (307°) liegt eine Reihe bleireicher Mischkristalle, die bei 4.1 At.-% Na gesättigt sind. MATHEWSON (174, 178). — In 100 g Na lösen sich 1.25 g Pb mit 0.21°, G. TAMMANN (*Z. physik. Chem.* 3, (1889) 445), 0.3°, C. T. HEYCOCK u. F. H. NEVILLE (*J. Chem. Soc.* 55, (1889) 668), Gefrierpunktniedrigung. [Vgl. S. 68.] 100 g-At. Pb lösen bis zu 0.0216 g-At. Na mit einer mittleren Erstarrungspunktniedrigung von 1.06 auf 1 At.-Pb (ber. 6.50, sodaß die gel. Na-Mol. 5- und 6atomig sind). HEYCOCK u. NEVILLE (*Chem. N.* 62, (1890) 280; *J. Chem. Soc.* 61, (1892) 888). Letzterer Schluß ist falsch, weil das Pb sich nicht als solches, sondern in Na-baltigen Mischkristallen ausscheidet. MATHEWSON (173). Pb löst ohne Aenderung seiner Struktur bis etwa 0.65% Na; mehr Na bildet  $Pb_3Na_2$ . L. LEWIN (*Münch. med. Wchschr.* 65, (1918) 38). Na löst sich bis zu 0.8% im Pb unter B. von Mischkristallen; 4% Na liefert die Verb.  $Pb_3Na_2$ , die mit den Mischkristallen ein Eutektikum bei 2.5% Na bildet. GOEBEL (*Z. Ver. d. Ing.* 63, (1919) 424; *Met. Erz* 16, (1919) 280). — Die D. [Näheres unter c)] der den Formeln  $PbNa$ ,  $PbNa_2$  und  $PbNa_4$  entsprechenden Legierungen mit 10, 19.5 und 31.7% Na ist beträchtlich größer als die nach der Mischungsregel ber., sodaß Verb. vorliegen. GREENE u. WAHL. — Potentialsprünge [s. unter c)] deuten auf die Verb.  $Pb_3Na$ ,  $Pb_2Na$  und  $Pb_3Na_2$ , M. SACK (*Z. anorg. Chem.* 34, (1903) 330) [s. a. F. HABER u. M. SACK (*Z. Elektrochem.* 8, (1902) 245)]; auf  $Pb_3Na_2$ ,  $PbNa$ ,  $PbNa_2$  und  $PbNa_4$ . R. KREMANN u. P. V. REININGHAUS (*Z. Met.* 12, (1920) 273).

c) *Eigenschaften und Verwendung.* — Die Legierungen mit 3 bis 31% Na sind kristallinisch und brüchig, umso spröder, je mehr Na sie enthalten. Die Legierung mit 31% Na ist grünlich. GREENE u. WAHL. Die aus 4 Vol. Pb und 1 Vol. Na ist bleigrau, feinkörnig und wenig dehnbar, die mit 3 Vol. Pb spröde. GAY-LUSSAC u. THÉNARD.  $Na_4Pb$  ist im Bruch fein kristallinisch und hellgrau, mit den Fingern zerdrückbar.  $PbNa_2$  ist hellblau und sehr spröde. Steigt der Na-Gehalt über 80 At.-% (31 Gew.-%),

so nimmt die Sprödigkeit schnell ab: Von einem König mit 86 At.-% (41 Gew.-% Na) lassen sich leicht Späne abschneiden. MATHEWSON (179). Der Guß wird (auch bei Ggw. kleiner Mengen Sn, Cd oder Cu) zähe, wenn er, ehe die Temp. unter 100° gesunken ist, schnell abgekühlt wird. H. HANEMANN u. W. STOCKMEYER (*D. R.-P.* 304 405, 14. 3. 1916). Zusatz von weniger als 0.5 (z. B. 0.2) % Cu zu der 1% Na enthaltenden Legierung macht das Bruchkorn feiner, erhöht die Zähigkeit und verhindert das Reißen bei Wärmespannungen. W. STOCKMEYER u. H. HANEMANN (*D. R.-P.* 304 244, 25. 3. 1917). Legierungen mit 1 bis 4% Na (auch noch bis 1% Mg oder bis 5% Cu oder Sn) werden als Lagermetalle benutzt. M. WAHLERT (*Met.* 1920, 232). Die Höhenabnahme beim Stauchen durch gleiche spez. Schlagarbeit wird im Pb schon durch sehr kleine Mengen Na sehr stark herabgesetzt (z. B. von 78.02% auf 27.02% bei 0.45% Na, auf 12.10% bei 0.91% Na). Legierungen mit mehr als 2.5% Na sind schon als spröde zu bezeichnen. Na vergrößert die Härte des Pb sehr, bei Gehalten bis zum Eutektikum besonders nach dem Liegen:

|                    | % Na    | 0   | 0.5  | 0.8  | 1.0  | 2.0  | 2.5  | 3    | 4    |
|--------------------|---------|-----|------|------|------|------|------|------|------|
| Härte nach dem Guß |         | 4.1 | 17.2 | 24.2 | 25.0 | 28.9 | 28.0 | 23.3 | 18.4 |
| "                  | 7 Tagen | 4.1 | 21.4 | 34.1 | 32.2 | 30.8 | 28.5 | 23.0 | 18.1 |

GOEBEL. PbNa und Pb<sub>5</sub>Na<sub>2</sub> haben die gleiche, der des Kalkspats sich nähernde Härte, PbNa<sub>4</sub> und PbNa<sub>2</sub> eine etwas geringere, die aber erheblich höher als die des Gipses ist. MATHEWSON (180). Die harte und messingähnlich klingende Legierung mit 1.30% Na (außerdem, wohl als Verunreinigungen, 0.11 Sb und 0.08 Sn) wird unter dem Namen „tempered lead“ oder „Noheat Metal“ als Lagermetall benutzt. E. S. SPERRY (*Brass World* 2; *Metall.* 3, (1906) 607). Beim Gebrauch soll sich NaOH bilden, das nach Verseifung mit dem Oel die Schmirung unterstützt. S. K. PATTESON (*Electrochem. Ind.* 7, (1909) 22). Die Härte wird durch Mg erhöht. [S. unter Pb-Mg-Na.] — D. s. unter den einzelnen Verbb. — Die Legierungen mit mehr als 80 At.-% Na seigern, sodaß sich bei den natriumreichen Schmelzen die Kristalle von PbNa<sub>4</sub> im untern Teil finden. MATHEWSON (179). Spez. el. Widerstände nach G. VON RAUSCHENPLAT (*Die el. Leitfähigk. der Metallleg. im fl. Zustande, Dissert., Aachen 1912*); K. BORNEMANN u. G. VON RAUSCHENPLAT (*Metall.* 9, (1912) 511, 510) (die ersten Temp. die der beginnenden Erstarrung) von 1 At.-% Na in Pb:

| t°                   | 326    | 350    | 400    | 450    | 500    | 550    | 600    | 650    |
|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $\sigma \times 10^4$ | 0.9564 | 0.9690 | 0.9958 | 1.0222 | 1.0490 | 1.0752 | 1.1020 | 1.1284 |

von 1 At.-% Pb in Na:

| t°                   | 185    | 200    | 250    | 300    | 350    |
|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $\sigma \times 10^4$ | 0.2400 | 0.2474 | 0.2710 | 0.2952 | 0.3191 |

Während Pb mit HgO (gegen Hg in methylalkoh. LiCl-Lsg.) das Potential 0.4 (—0.55) Volt hat, zeigen die festen harten Legierungen bis 5% Na 0.6 (—0.35) Volt, die 6.5 bis 11 Na enthaltenden spröden in W. zerstäubenden 1.6 bis 1.8 (0.65 bis 0.85) Volt, die noch mehr (bis 30%) Na aufweisenden 2.0 (1.05) Volt (reines Na 2.7 (1.75) Volt). SACK (329). In wss. n. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 0.1 n. NaJ in Pyridin ist das Potential gegen Pb edler als das des Na, bei Pb<sub>5</sub>Na<sub>2</sub> um 1500 Millivolt, bei PbNa um 650, bei PbNa<sub>2</sub> um 350, bei PbNa<sub>4</sub> um 300. KREMANN u. v. REININGHAUS.

Die Oxydierbarkeit an der Luft wächst mit dem Na-Gehalt, GREENE u. WAHL, schnell und übertrifft von 50 At.-% (9.5 Gew.-%) Na ab die des reinen Na. MATHEWSON (179). Die grüne Legierung mit 31% Na schwärzt sich sofort an der Luft. GREENE u. WAHL. Die Legierung mit 3 Vol. Pb auf 1 Vol. Na oxydiert sich leichter an der Luft als die mit 4 Vol. Letztere braust mit W. schwach, mit wss. Säuren stärker. GAY-LUSSAC u. THÉNARD.

W. nimmt aus Na-armen Legierungen Na und beträchtliche Mengen Pb auf. LEWIN. Es wird bei steigendem Na-Gehalte der Legierungen mit wachsender Heftigkeit zers. GREENE u. WAHL. Die Legierungen mit mehr als 1% Na sind stark angreifbar, weil sie sich aus 2 heterogenen Gefügebestandteilen (Mischkristallen und  $Pb_5Na_2$ ) zusammensetzen. GOEBEL. Eine Legierung mit weniger als 0.5% (z. B. 0.25) Na ist gegen W. und  $H_2SO_4$  ebenso beständig wie Hartblei (Pb-Sb); eine mit 0.5 bis 1% Na widersteht konz.  $HNO_3$  und Gerbsäure. W. STOCKMEYER u. H. HANEMANN (*D. R.-P.* 301721, 9. 3. 1916; 305 611, 21. 6. 1917). Letztere ist mech. fest und widersteht  $H_2SO_4$ , sodaß sie (statt Hartblei) für Akkumulatorenrahmen verwendbar ist. ACCUMULATOREN-FABRIK A.-G. (*D. R.-P.* 298 812, 9. 9. 1915). [Vgl. S. 231.] Glas wird wenig angegriffen bei Verw. als Kathode in el. Gaslampen. F. SKAUPY (*D. R.-P.* 308 851, 17. 5. 1913). — *Zusatz von Cu* s. oben. — *Zusatz von Hg* hebt die Sprödigkeit des mit ziemlich viel Na legierten Pb auf und erhöht die chem. Widerstandsfähigkeit, GOEBEL; erleichtert die Darst., verbessert die Zähigkeit und Luftbeständigkeit. W. STOCKMEYER u. H. HANEMANN (*Oest. P.* 83 169, 19. 1. 1918, Prior. 23. 11. 1916). [S. a. unter Pb, Ba (Sr,Ca,Mg), Na.]

A<sup>2</sup>. Bestimmte Verbindungen. — S. a. unter A<sup>1</sup>.

a)  $Pb_3Na$ . — Schmp. etwa 316°. KURNAKOW mit KUSNEZOW.

b)  $Pb_5Na_2$ . — Schmp. 319°. MATHEWSON (177). Schmelzwärme 10.9 Cal./g (ber. aus 493 Sek. Kristallisationsdauer, 2.32° Abkühlung in 10 Sek., 40.50 g Masse). Mol. Entropieänderung 20.0. ROOS (339, 347). — Gef. 4% Na (korr.) (ber. 4.3). MATHEWSON (177).

c) PbNa. — Aus den Schmelzen. — D. (in Anilin) 6.91 (ber. 5.6). GREENE u. WAHL. — Schmp. 367°. MATHEWSON (174, 177). Schmelzwärme 16.9 Cal./g (ber. aus 615 Sek. Dauer der Kristallisation, 2.15° Abkühlung in 10 Sek., 27.60 g Masse). Mol. Entropieänderung 6.1. ROOS. — Gef. 10% Na, GREENE u. WAHL, 9.8 (korr.) (ber. 10.0). MATHEWSON (177).

d)  $PbNa_2$ . — 1. Aus den Schmelzen. GREENE u. WAHL; MATHEWSON. Man schm. in einem tiefen Porzellantiegel überschüssiges Na unter fl. Paraffin (dessen Sdp. durch Abdestillieren von einem Drittel bei 10 mm Druck auf 400° erhöht sein kann) und trägt in das sd. Paraffin Pb ein. Die Verb. sinkt zu Boden. [Wahrscheinliche Darst.-Weise analog  $Na_3Bi$ .] A. C. VOURNASOS (*Ber.* 44, (1911) 3270). — 2. Aus  $Pb_2Na, 2NH_3$  bei gewöhnlicher Temp., A. JOANNIS (I), unter fortgesetztem Waschen mit fl.  $NH_3$ . JOANNIS (*Compt. rend.* 114, (1892) 586 [II]; *Ann. Chim. Phys.* [8] 7, (1906) 79 [III]). — 3. Besser durch Behandeln gleicher At. Na und Pb mit  $(NaNH_3)_2$  und Waschen mit fl.  $NH_3$ . JOANNIS (II). — 4. Aus Bleifeile und überschüssigem  $(NaNH_3)_2$  [in fl.  $NH_3$ ] in 24 Stdn. im  $\Delta$ -Rohr. Nach Beendigung der Rk. dekantiert man das überschüssige  $(NaNH_3)_2$  in den einen der Rohrschenkel, kühlt den andern mit der Verb. ab, sodaß  $NH_3$  in ihn dest., schüttelt, dekantiert von neuem und wäscht so 5 oder 6 Tage, bis das  $NH_3$  keinen blauen Ton durch  $(NaNH_3)_2$  mehr annimmt. Jedenfalls bildet sich erst eine an Na reichere Legierung, die durch das Waschen zers. wird. Der Legierung bleibt  $NaNH_2$  beigemischt, das swl. in fl.  $NH_3$  ist. Von diesem wird keine merkbare Menge bei folgender Arbeitsweise gebildet: Man führt Na in ein mit  $NH_3$  gefülltes Rohr ein, wägt, bringt die ber. Menge Pb zu und läßt überschüssiges  $NH_3$  zutreten. JOANNIS (II; III). — Hellblau. Die hellblauen Kristalle heben sich auf den Bruchflächen aller Legierungen mit 7.5 bis 60 At.-% Na bei schwacher Vergrößerung gut von den grauen Eutektika ab. MATHEWSON (179). Blaugrau. JOANNIS. D. 4.61 (ber. 3.7). GREENE u. WAHL. Sehr spröde. Schmp. 405°. MATHEWSON (179, 174, 177). Schmelzwärme 20.0 Cal./g (ber. aus 389 Sek. Kristallisationsdauer, 2.43° Abkühlung in 10 Sek., 19.30 g Masse). Mol. Entropieände-

nung 7.5. Roos. Oxydiert sich an der Luft sehr schnell unter beträchtlicher Erhitzung. JOANNIS. Ueberzieht sich an feuchter Luft mit einer braunschwarzen feuchten Schicht, etwas langsamer als  $\text{PbNa}_4$ . MATHEWSON (179). W. zers. unter Abscheidung schwarzer Flocken von Blei. JOANNIS (II; III). L. in fl,  $\text{NH}_3$  [s. dagegen Darst. (2) bis (4) von JOANNIS]. Elektrolyse der Lsg. scheidet Pb an der Anode, Na an der Kathode ab. CH. A. KRAUS (*Am. Chem. J.* 29, (1907) 1564).

|                 | MATHEWSON. | GREENE<br>u. WAHL. | JOANNIS. |
|-----------------|------------|--------------------|----------|
| nach            | (1)        | (2)                | (4)      |
| Pb              | 81.81      | 81.62              | 81.43    |
| Na              | 18.19      | 18.38              | 18.55    |
| $\text{PbNa}_2$ | 100.00     | 100.00             | 99.98    |
|                 | 18.5       | 19.5               | 81.49    |

Gef. 18.5% Na korr. MATHEWSON (177). — Nach (2) und (4) nach Abzug von  $\text{NaNH}_2$ . [Es ist zweifelhaft, ob nicht auch 81.49% Pb nach (2) gef. würde.] Nach (4) auch 4.59 (4.453) Milliat. Pb, 9.30 (9.130) Milliat. Na also 1:2.026 (2.05). JOANNIS (II; III, 81).

e)  $\text{PbNa}_4$ . — Aus der Schmelze. — Bruch fein kristallinisch, hellgrau. MATHEWSON (179). D. 3.81 (ber. 2.7). GREENE u. WAHL. Schmp.  $420^\circ$ . KURNAKOW mit KUSNEZOW. — Gef. 31.7% Na, GREENE u. WAHL, 30.0 (korr.) (ber. 30.8). MATHEWSON (177).

B. Natriumplumbite.  $\text{Na}_2\text{PbO}_2$ ,  $\text{Pb(OH)(ONa)}$  und  $\text{NaPb(OH)}_3$ . — S. a. S. 193, 201 und die K-Verbb. [S. 517].

a) Feste Verbindungen und Natur. — Feste Verbb. von PbO mit  $\text{Na}_2\text{O}$  konnten nicht dargestellt werden. E. ASTON (*J. Chem. Soc.* 59, (1891) 1093). — Die Plumbite sind als Salze einer Bleiameisensäure  $\text{Pb}^{\text{IV}}(\text{OH})_2\text{O}:\text{ONa}$  aufzufassen. A. HANTZSCH (*Z. anorg. Chem.* 30, (1902) 312). — In den Lsgg. von PbO in NaOH liegt [vgl. das Potential unter b)] die Verb.  $\text{NaPb(OH)}_3$  vor, A. CH. CUMMING (*Trans. Faraday Soc.* 2, (1907) 210); in denen in schwacher NaOH (bis  $\frac{1}{4}$  n.) die Verb.  $\text{NaHPbO}_2$ , in starker teilweise  $\text{Na}_2\text{PbO}_2$ . [vgl. die Löslichkeit unter b.]. E. BERL u. G. AUSTERWEIL (*Z. Elektrochem.* 13, (1907) 167). Die Lsgg. enthalten keine Verbb. nach festen Verhältnissen. J. RUBENBAUER (*Z. anorg. Chem.* 30, (1902) 331).

b) In Lösung. — PbO löst sich in sd. wss. NaOH (und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) gelb. KARSTEN. Löslichkeit von PbO in NaOH nach BERL u. AUSTERWEIL:

|                      |        |        |        |        |        |        |        |
|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Normalität der NaOH  | 0.0510 | 0.1024 | 0.2035 | 0.4794 | 1.0045 | 1.9872 | 4.9705 |
| Mole PbO in 1 l Lsg. | 0.0041 | 0.0067 | 0.0123 | 0.0273 | 0.0560 | 0.1008 | 0.2316 |

Mit getrocknetem  $\text{Pb(OH)}_2$  läßt sich sehr langsam Sättigung der NaOH erreichen. W. HERZ (*Z. anorg. Chem.* 28, (1900) 474). Frisch gefälltes gibt mit 8 n. und 12 n. NaOH leicht an  $\text{Na}_2\text{PbO}_2$  0.1 bis 0.2 molare Lsgg. GRUBE (1278). In den Lsgg. von  $\text{Pb(OH)}_2$  in NaOH ist ständig  $\text{Pb}:\text{Na} = 1:\text{etwa } 15$ . Hydrolysenkonstante 0.0035, sodaß 0.1 n.  $\text{Pb(OH)(ONa)}$  zu 17% hydrolysiert ist. J. K. WOOD (*J. Chem. Soc.* 97, (1910) 887, 890). [Ueber die Dissoziation s. a. LIEBENOW u. STRASSER, S. 238.] Das Potential von Pb gegen die Lsg. von 0.0576 g-Mol. PbO in 1 l n. NaOH ist 0.822 Volt (n. HgCl-Elektrode) oder 0.539 (n. H-Elektrode), das von 0.0089 g-Mol. in 0.1 n. NaOH 0.767 oder 0.484. Daraus ergeben sich die  $\text{Pb}^{\text{IV}}$ -Konz.  $1.8 \times 10^{-13}$  und  $390 \times 10^{-13}$ , und, wenn a die Menge PbO bezeichnet,  $a/\text{Pb}^{\text{IV}} = 24$  und  $55 \times 10^{-9}$ . Diese Werte sind, weil das Difusions-Potential nicht berücksichtigt werden konnte, als gleich anzusehen und sprechen für die Formel  $\text{NaPb(OH)}_3$ . CUMMING.

$\text{H}_2\text{O}_2$  liefert mit alkal. PbO-Lsgg.  $\text{PbO}_2$  (mit verd. kolloides, das später zu Boden fällt), das einen Teil des  $\text{H}_2\text{O}_2$  zers. Mit wachsender Menge

$H_2O_2$  nimmt die des  $PbO_2$  zu bis 1 Mol.  $H_2O_2$ : 1 Mol.  $PbO$  und wird dann proportional der  $PbO$  Menge, sodaß gilt:  $5PbO + mH_2O_2 = mH_2O + 2PbO_2 + 3PbO + (m-z)O$ , worin  $m \geq 5$ . Die Menge des  $PbO_2$  nimmt ab mit steigender Temp. und wachsendem Verhältnis  $NaOH$ : $Pb$ . Die Konz. hat wenig Einfluß. Bei  $m < 5$  bildet ein Teil des  $H_2O_2$   $PbO_2$ , der andere wird durch  $NaOH$  (Gleichgewichtszustand je nach  $NaOH$ : $PbO$ ) festgelegt, worauf  $PbO_2$  reagiert, höchst wahrscheinlich unter B. von  $Na_2O_2$ , das sich allmählich unter (gänzlicher oder teilweiser) Rückbildung des  $H_2O_2$  zers. Bei  $m > 5$  stellt sich zunächst das Gleichgew. wie vor ein. Die Katalyse des  $H_2O_2$ -Ueberschusses durch das  $PbO_2$  verwandelt einen Teil des letztern in  $PbO$ . Das dadurch gestörte Gleichgew. stellt sich nun durch neue B. von  $PbO_2$  wieder her, und der Vorgang wiederholt sich, bis der Ueberschuß an  $H_2O_2$  verschwunden ist. V. ZOTIER (*Bull. soc. chim.* [4] 13, 61; *C.-B.* 1913, I, 887). — Fe und Stahl werden an der Oberfläche durch die Lsgg. von  $PbO$  in Alkalihydroxyd oxydiert. T. RONDELLI (*Engl. P.* 137436, 26. 3. 1919). — Beizt man Faser mit Alkaliplumbit und wäscht mit viel W., so hinterbleibt  $Pb(OH)_2$ , das Farbstoffe fixiert. A. BONNET (*Compt. rend.* 117, (1893) 518).

C. Natriumplumbate. — [S. a. die K-Verbb., S. 519.]

a) *Verschiedenes.* — Beim Lösen von  $Pb(SO_4)_2$  in überschüssiger k. 20%ig.  $NaOH$  entsteht  $Na_2PbO_3$  oder  $Na_4PbO_4$ . [Vgl. S. 309.] K. ELBS u. F. FISCHER (*Z. Elektrochem.* 7, (1900/1) 346).  $Na_2PbO_3$  dürfte durch Wasserdampf in  $Na_2H_2PbO_4$  oder in  $Na_4H_2Pb_2O_7$  übergehen.  $Na_2H_2PbO_4$  spaltet wohl bei höherer Temp. (über  $300^\circ$ )  $H_2O$  und  $O$  ab und liefert  $Na_2PbO_2$ , während bei Ggw.  $O$  abgebender Körper nur  $H_2O$  entweicht oder  $Na_2PbO_4$  ständig rückgebildet wird. G. KASSNER (*Chem. Ztg.* 37, (1913) 1211).

b)  $Na_2PbO_3 \cdot xH_2O$ . *Natriummetaplumbat.*  $\alpha$  *Wasserfrei.* Durch Schm. von trockenem  $NaOH$  mit  $PbO_2$  nicht zu erhalten. G. L. CLARK (*J. Am. Chem. Soc.* 41, (1919) 1481). —  $\beta$ ) wird unter starkem Saugen schnell auf etwa  $250^\circ$  bis  $300^\circ$  erhitzt. Gef. Gew.-Verlust 15.46, 15.03, 14.93, 15.38 % (ber. für  $3H_2O$  15.21). — Weiß mit einem Stich ins Gelbgrüne. Gibt an abs. A. kein  $NaOH$  ab. Angesäuertes W. scheidet reichlich  $PbO$  ab. G. GRUBE (Vers. von E. FROMM, G. KRÖNER, G. MOTZ und F. PFUNDER) (*Z. Elektrochem.* 28, (1922) 287).

$\beta$ ) *Mit 3 Mol.  $H_2O$ .* — Die Verb. ist  $Na_2[Pb(OH)_3]$  nach der Isomorphie mit den Stannaten, ZOCHER, wahrscheinlich entsprechend der K-Verb. I. BELLUCCI u. N. PARRAVANO (*Atti dei Linc.* [5] 14, (1905) I, 381; *Gazz. chim. ital.* 35, (1905) II, 500; *Z. anorg. Chem.* 50, (1906) 111). Dies trifft nach den Ergebnissen der Entwässerung nicht zu. GRUBE (287). — [Zn  $\beta$ ] gehören vielleicht Darst. n. Eigenschaften von  $\gamma$ .]

1. Man behandelt  $Pb$  anodisch in w. konz.  $NaOH$  (mindestens 9 n.) mit 0.133 Amp./qcm Gleichstrom (mindestens 0.067) unter Ueberlagerung von mindestens doppelt so starkem (0.267 oder 0.333 Amp./qcm) Wechselstrom, läßt die während der Elektrolyse als weißer Kristallregen im Elektrolyten ausfallende (bei 9 n.  $NaOH$  und  $50^\circ$  weißer leicht abblättrender Nd. auf der Anode) Verb. unter Luftausschluß sich absetzen, hebt den größten Teil der klaren Lsg. ab, überscheidet den Brei mit abs. A., läßt über festem  $KOH$  stehen, erneuert den A. und fährt so fort, bis er nicht mehr alkal. reagiert, gießt die Hauptmenge ab und trocknet im Vakuumexsikkator. Stromausbeute (bezogen auf den Gleichstrom) bei 10 n.  $NaOH$  und  $40^\circ$  60%, bei 12 n. und  $50^\circ$  50%, bei 18.6 n. und  $85^\circ$  90%, bei 20.9 n. und  $105^\circ$  98%. Ohne Wechselstrom erhält man anfangs 20 bis 30% Ausbeute; bald aber wird die Anode passiv. GRUBE (277). — 2. Elektrolytisch aus der Lsg. von 0.1 bis 0.2 Mol.  $Na_2PbO_2$  in 10 n. bis 13 n.  $NaOH$  wie die K-Verb. [S. 519]. Reichliche Abscheidung während der Elektrolyse. GRUBE (279). — 3. Man kocht 150 g  $NaOH$  mit 75 W. oder mehr, entfernt die Flamme und rührt

300 g  $\text{PbO}_2$  ein (heftige Rk.), bis die grünliche dünne Paste dunkelbraun geworden ist. Werden 50 g W. zum Lösen des  $\text{NaOH}$  genommen und nach dem Eintragen von möglichst viel  $\text{PbO}_2$  noch 25 ccm mit dem Rest des  $\text{PbO}_2$  nachgegeben, so tritt Hydrolyse unter Abscheidung von  $\text{PbO}_2$  ein. Nimmt man statt 3 Mol.  $\text{NaOH}$  2 (z. B. 160 T.  $\text{NaOH}$ , 478  $\text{PbO}_2$ , 100 W.), so verläuft die Rk. ebenso; aber die M. ist etwas weniger beständig gegen Hitze und Luft. G. L. CLARK (*J. Am. Chem. Soc.* **41**, (1919) 1481). Man trägt in kleinen Anteilen in dem Maße, wie sie in Lsg. gehen, frisch bereitetes  $\text{PbO}_2$  von hohem Dispersitätsgrade (aus  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ - und  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ -Lsg. durch Cl) in sd. 8- bis 10 n.  $\text{NaOH}$  ein, saugt über Asbest scharf ab, wäscht schnell mit A. unter Ausschluß des  $\text{CO}_2$  der Luft und trocknet mit Ae. In einem gewissen Zeitpunkt verzögert sich das anfangs schnelle Lösen des  $\text{PbO}_2$  stark. Die Verb. wird umso weißer, je geringer der jeweilige Ueberschuß an  $\text{PbO}_2$  war. Die  $\text{H}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$  wird in  $\text{NaOH}$  leicht reaktionsträge, wohl wegen Größerwerden des Korns. H. ZOCHER (*Z. anorg. Chem.* **112**, (1920) 56). Dieses Verf. und ähnliche sind zur Gewinnung größerer Mengen der Verb. ungeeignet und liefern einigermaßen schwierig die reine; Darst. (1) und namentlich (2) ist vorzuziehen. GRUBE (274, 278).

Weißer Kristalle mit einem Stich ins Gelbliche. GRUBE (277). Schwach bräunlich weißer stark perlmutterglänzender sehr dünne linsenförmige Schüppchen, am Rande dünner als in der Mitte. Doppelbrechung nur an der gegen die Strahlenrichtung stark geeigneten deutlich. ZOCHER (57). Geht bei höherer Temp. vollständig in  $\alpha$  über, während bei niedrigerer ( $125^\circ$  und  $150^\circ$ ) durch einen Nebenvorgang auch (aus 21 bis 27%)  $\text{NaOH} + \text{PbO}_2$  entstehen. GRUBE (287). — Wird bei kurzem Liegen an der Luft bronzeartig goldglänzend. ZOCHER (57). Die feuchte Paste nach Darst. (3) zers. sich beim Stehen an der Luft oder gegen  $100^\circ$  schnell. CLARK. — W. hydrolysiert; bei noch stärkerem Gehalt an  $\text{NaOH}$  als bei der K-Verb. Bei großem  $\text{NaOH}$ -Ueberschuß sind die Lsgg. trotz reichlicher Plumbat-Konz. völlig farblos, enthalten kein kolloid gel.  $\text{PbO}_2$ . Verdünntere sind anfangs gelb (wahrscheinlicher durch eine andere Verb. als durch  $\text{PbO}_2$  von sehr hohem Dispersitätsgrade, da der gelbe Nd. in alkal. Lsg. ziemlich beständig ist), werden allmählich braun und setzen schwarzbraunes  $\text{PbO}_2$  ab. Stark alkal. Lsg. scheiden in einigen Tagen an den Gefäßwänden leuchtend rote Kriställchen, u. Mk. durchsichtige Nadeln, von  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  aus. ZOCHER (59). Beim Erwärmen der wss. Aufschwemmung entsteht eine tief braune kolloide Lsg. von  $\text{PbO}_2$ , das durch wenige Tropfen  $\text{HNO}_3$  ausgeflockt wird. GRUBE (277). In der Lsg. in starker  $\text{NaOH}$  [z. B. nach Darst. (2)] ist neben der Verb. auch  $\text{Na}_4\text{PbO}_4$  vorhanden, kann aber nicht zur Abscheidung kommen, weil bei Zusatz von  $\text{NaOH}$  die Konz. von  $\text{PbO}_4^{4-}$  nicht wächst, während das Löslichkeitsprod. ( $\text{Pb}^{2+}\text{PbO}_4^{4-}$ ) [s. bei  $\text{K}_2\text{PbO}_3$ , S. 521] bei viel niedrigerer Alkalikonz. überschritten wird, sodaß sich Bleiorthoplumbat ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ) ausscheidet. GRUBE (288).

| Berechnet                   | GRUBE. |      |          |       |       | ZOCHER. |       |       |      |      |  |
|-----------------------------|--------|------|----------|-------|-------|---------|-------|-------|------|------|--|
|                             | nach   | (1)  | Gefunden |       |       | (2)     | (3)   |       |      |      |  |
| $\text{Na}_2\text{O}$ 17.46 | 17.4   | 18.2 | 18.5     | 18.17 | 18.20 | 17.23   | 18.4  | 18.2  |      |      |  |
| $\text{PbO}_2$ 67.33        | 67.0   | 65.4 | 64.5     | 67.36 | 67.44 | 67.11   | 61.94 | 62.22 | 61.8 | 62.3 |  |

Nach (1) die erste Probe mit 10 n.  $\text{NaOH}$  bei  $40^\circ$ , die zweite mit 11.5 n. bei  $50^\circ$ , die dritte mit 12 n. bei  $50^\circ$ . GRUBE (278). —  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt [zweifelhaft von welcher Probe] s. bei Darst. von  $\alpha$ . — Richtig dürften die Werte 18.3%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 62.0  $\text{PbO}_2$  sein. Es ist dann allerdings  $\text{Na}_2\text{O} : \text{PbO}_2 = 1.14 : 1$ . ZOCHER (58).

$\gamma$ ) Mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  und unbestimmtem Wassergehalt. — s. a.  $\beta$ ). — 1. Wie die K-Verb. durch anhaltendes Kochen von  $\text{PbO}_2$  mit konz.  $\text{NaOH}$ . FRÉMY. [Ohne Formel und Analyse.] — 2. Trägt man, wie bei  $\text{K}_2\text{PbO}_3$  [s. 519], in eine Schmelze von  $\text{NaOH}$  mit wenig W. allmählich  $\text{PbO}_2$  ein und behandelt mit wenig W., so scheiden sich beim Erkalten Kriställchen ab, deren Form der



des  $K_2PbO_3 \cdot 3H_2O$  ähnelt. Stets krist.  $Na_2CO_3$  mit aus. SEIDEL (I, 17). Verfährt man wie bei der K-Verb., so erhält man ein fein kristallinisches Pulver in für eine Analyse unzureichender Ausbeute. BELLUCCI u. PARRAVANO. — 3. Lösen von  $PbO_2$  in wss.  $Na_2C_2H_3O_2$ . [Vgl. S. 223.] CHWALA u. COLLE. — 4. Man versetzt mit W. zu einem Brei angerührtes  $PbO$  mit so viel  $Na_2O_2$ , daß die M. nach weiterem Zusatz von etwas W. rein weiß erscheint, wäscht durch Dekantieren mit 50 %ig., dann mit 95 % A., bis das Filtrat fast neutral reagiert und trocknet in der Leere über  $H_2SO_4$ . M. HOEHNEL (*Arch. Pharm.* 232, (1894) 223). So entsteht wohl  $\beta$ . ZOCHER (58). Die Verb. ist mit NaOH verunreinigt. Völlige Reinigung ohne Zers. durch Hydrolyse gelingt nicht. BELLUCCI u. PARRAVANO.

Sehr unbeständig. Trocknen bei erhöhter Temp. bräunt unter Zers. HOEHNEL. Wl. in W., das zunächst gelb, dann braun färbt. FRÉMY. W. färbt safrangelb unter B. von d), dann rot (durch eine andere Na-Verb.), später mißfarben und scheidet zuletzt braunes  $PbO_2$  ab. Dieses entsteht durch sd. W. sofort quantitativ. HOEHNEL. Thermochem. ist  $Na_2O \cdot PbO_2 + aq.$  (15.5 WE.) =  $2(Na \cdot O \cdot H \cdot aq.)$  (223.6) +  $PbO_2 - Na_2O \cdot PbO_2$  (-139.7) -  $H_2O$  (-68.4). W. G. MIXTER (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 27, (1909) 396). Die Hydrolyse auf der Faser verläuft wie die des Plumbits [S. 565]. Das  $PbO_2$  greift aber die Faser an. BONNET. — K. verd. Säuren ( $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $C_2H_4O_2$ ) wirken wie sd. W. Konz.  $H_2SO_4$  bildet  $PbSO_4$  unter Entw. von O; HCl unter Cl-Entw.  $PbCl_2$ . A. zers. bei längerer Einw. HOEHNEL.

| HOEHNEL.  |       |          |       |       | HOEHNEL. |           |         |          |       |       |       |
|-----------|-------|----------|-------|-------|----------|-----------|---------|----------|-------|-------|-------|
| Berechnet |       | Gefunden |       |       | Oder:    | Berechnet |         | Gefunden |       |       |       |
| Na        | 12.33 | 14.13    | 14.02 | 14.18 |          | 14.25     | $Na_2O$ | 16.62    | 19.05 | 18.9  | 19.11 |
| Pb        | 55.5  | 55.41    | 55.46 | 54.29 | 54.12    | $PbO_2$   | 64.07   | 63.07    | 64.03 | 62.68 | 62.48 |

Die beiden ersten Analysen von einer Darst., die beiden letzten von einer andern. HOEHNEL. Der Unterschied in den Analysen gegen  $\beta$  mag durch Gehalt an  $PbCO_3$ , vielleicht auch durch Adsorption von NaOH und  $H_2O$  verursacht sein. ZOCHER (58).

δ) Mit 6 Mol.  $H_2O$ . — Diesen %-Gehalt gibt CLARK (1482) seiner Verb. [s. unter  $\beta$ ].

c)  $Na_4PbO_4$ . *Natriumorthoplumbat.* (?) — Kann aus stark alkal. Plumbatlsgg. aus dem unter b,  $\beta$ ) angeführten Grunde nicht erhalten werden. — S. a. unter a).

d)  $NaHPbO_3 \cdot 3H_2O$ . *Saures Natriummetaphlumbat.* [?] — Aus b) durch W. Auswaschen wie dort. — Safrangelb. HOEHNEL (225). — Da sich der kolloide gallertartige Nd. nicht ohne Zers. auswaschen und trocknen läßt, ist die Zus. zweifelhaft [s. a. unter b,  $\beta$ ]. Er wird aus stark alkal. Lsgg. von b,  $\beta$ ) leicht erhalten durch Abstumpfen des NaOH mit  $NH_4$ -Salzen. ZOCHER (59). Es dürfte  $H_2[Pb(OH)_6]$  vorliegen. BELLUCCI u. PARRAVANO.

|    | HOEHNEL.  |          |       |
|----|-----------|----------|-------|
|    | Berechnet | Gefunden |       |
| Na | 6.91      | 7.10     | 7.30  |
| Pb | 62.16     | 61.44    | 61.36 |

## II. Blei, Natrium und Stickstoff. A. *Bleinatrium-Ammoniak.*

a)  $Pb_xNa_yNH_3$ ;  $x > 2.2$ . — Werden Lsgg. von Na in fl.  $NH_3$  mit überschüssigem Pb bei  $-33^\circ$  geschüttelt, so gehen auf 1 At. Na mindestens 2.2 At. Pb in Lsg. (etwas Na geht verloren). Die durch Verdampfenlassen des  $NH_3$  ausgeschiedenen Verbb. (ll. in fl.  $NH_3$ ) enthalten kein Kristall- $NH_3$ . Bei der Elektrolyse von Na-Pb-Lsgg. werden, unabhängig von der Konz. (bis 0.1 mol. Na) der Lsg. und der Stärke des Stroms, 2.26 g-At. Pb abgeschieden bzw. gel., sodaß ein Gleichgewicht  $(Pb_3)/(Pb_2)$  anzunehmen ist. Seine Konstante ber. sich zu 0.36. F. HASTINGS SMYTH (*J. Am. Chem. Soc.* 39, (1917) 1299; *C.-B.* 1918 I, 607).

b)  $Pb_2Na, 2NH_3$ . — Man läßt im Rohr überschüssiges Pb in kleinen

Stäben auf  $(\text{NaNH}_2)_2$  [in fl.  $\text{NH}_3$ ] wirken, bis letzteres sich entfärbt hat (24 Stdn. bei 0.5 g Na) und das fl.  $\text{NH}_3$  dunkelgrün geworden ist. Die braunrote Fl. wird durch das Pb bald blau, dann grün. Es weicht sehr wenig H. Bei überschüssigem  $(\text{NaNH}_2)_2$  entstehen Pb-Na-Legierungen [S. 563]. — Dunkelindigoblaue Flocken. Nur unter ziemlich starkem Druck beständig; zerfällt sonst in graues  $\text{PbNa}_2$ . Dissoziationsdruck bei  $0^\circ$  224.2 cm. Oxydiert sich an der Luft ziemlich schnell unter schwacher Erhitzung. W. löst die ersten hinein geschütteten Teilchen vollständig. Dann, wenn der im W. gel. O verbraucht ist, kann sich kein PbO mehr bilden, das sich in dem gleichzeitig entstandenen NaOH löst, sodaß frische Anteile schwarze Wolken von Pb geben, die sich zusammenballen. — L. in fl.  $\text{NH}_3$  flaschengrün. — Gef. Na : Pb = 1 : 1.97 (2.08); Na :  $\text{NH}_3$  = 1 : 2.03 (2.02). A. JOANNIS (*Compt. rend.* 113, (1891) 796 [I]; *Ann. Chim. Phys.* [8] 7, (1906) 77 [III]).

B. *Natriumbleinitrate.* a) *Schmelzen.* — Schm. man  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  über gleichen Teilen  $\text{NaNO}_3$ , wobei es sich nicht zers., unter Bedecken des Tiegels, so gibt die durchsichtige Schmelze beim Abkühlen milchfarbene Kristalle, die sich zu elliptischen regelmäßigen Haufen oder zu lanzettförmigen Blättern usw. zusammenlagern. Haltepunkt bei  $282^\circ$  (ber.  $374^\circ$ , wenn  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$   $450^\circ$  hat). E. MAUMENÉ (*Compt. rend.* 97, (1883) 1216).

b) *Lösungen.* — Für jede Mischung von  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  und W. gibt es eine bestimmte Temp., oberhalb der sie nur durch Impfen krist. Bei  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  : W. = 3 : 10 mit wechselnden Mengen  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{NaNO}_3$  : W. = 3 : 4 mit wechselnden Mengen  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  sind die Löslichkeitskurven fast gerade Linien, die dem unteren Teil der „Ueberlöslichkeitskurven“ fast parallel laufen. FL. ISAAC (*Proc. Chem. Soc.* 24, 30; *J. Chem. Soc.* 93, 384; *C.-B.* 1908 I, 1763). —  $\text{NaNO}_3$  verringert die Löslichkeit des  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  in W. (von 48.7 g auf 33.6 bei  $15.6^\circ$ , von 50.3 auf 34.26 bei  $18.7^\circ$ , von 52.3 auf 38.4 bei  $20^\circ$ , bzw. von 2.94, 3.1, 3.16 g-Mol. auf 2.03, 2.07, 2.32) und wird selbst in seiner Löslichkeit wenig beeinflusst. W. W. J. NICOL (*Phil. Mag.* [5] 17, (1884) 550). Daß sich teilweise Natriumbleinitrat bildet, ergibt der Gefrierpunkt, der höher ist als bei einem bloßen Gemisch. So gefriert eine Lsg. mit 1 g-Mol.  $\text{NaNO}_3$ /l bei  $-3.040^\circ$ , eine mit  $\frac{1}{2}$  g-Mol.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ /l bei  $-1.500^\circ$ , das Gemisch nicht bei  $-4.540^\circ$ , sondern bei  $-3.995^\circ$ . M. LE BLANC u. A. A. NOYES (*Z. physik. Chem.* 6, (1890) 387). Die Komplexbildung ist demnach (im Gegensatz zu  $\text{KNO}_3$ - $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) beschränkt. Dies ergibt auch das Potential von Pb gegen 0.1 n.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. (n.-HgCl-Elektrode), das von  $-0.455$  Volt durch 1 g-Mol./l  $\text{NaNO}_3$  auf  $-0.469$  (durch  $\text{KNO}_3$  auf  $-0.480$ ) kommt. Pb-Konz. 0.030. A. CH. CUMMING (*Trans. Faraday Soc.* 2, (1907) 208). Die Ggw. von Doppelmol. ergibt sich daraus, daß in 0.5 n. Lsg. die gef. innere Reibung 1.0797 beträgt, während sich aus den Einzelbestandteilen 1.0688 ber., sodaß 1.2% Abweichung vorhanden ist. A. KANITZ (*Z. physik. Chem.* 22, (1897) 350, 354). Komplexe sind nicht vorhanden. Das Potential (gegen die HgCl-Elektrode) wird von 0.469 Volt in  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. von der Konz. 0.01 (bei  $25^\circ$ ) 0.479, wenn  $\text{NaNO}_3$  in der Konz. 0.1 zugegen ist, 0.511 bei 1.0. W. K. LEWIS (*Die Komplexbildung zw. Bleinitrat u. Kaliumnitrat. Dissert., Breslau 1908*, 33, 23).

III. **Blei, Natrium und Schwefel.** A. *Natriumbleisulfid.* — Weißglühen von 20 T.  $\text{PbSO}_4$  mit 10 T. trockenem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  im Kohlentiegel liefert außer 3.5 T. Pb 19 T. Sulfid mit 20 bis 25%  $\text{Na}_2\text{S}$ . — Bleigrau, glänzend, spröde, von dichtem Bruch. W. löst  $\text{Na}_2\text{S}$  heraus und läßt eine Verb. von 1 At. S mit mehr als 1 At. Pb zurück. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 22, (1823) 245). — Potential von Pb gegen die Aufschwemmung von PbS in 0.05 Mol./l  $\text{NaSH}$  + 0.790 Volt. CL. IMMERWAHR (*Dissert., Breslau 1900; Z. Elektrochem.* 7, (1900/01) 480).

B. *Natriumbleihyposulfit(hydrosulfit)*.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  mit  $\text{PbS}_2\text{O}_4$ . — Aus Pb-Na und der Lsg. von  $\text{SO}_2$  in abs. A. oder Ae. BAD. ANILIN- u. SODA-FABRIK (Engl. P. 2204, 29. 1. 1903).

C. *Natriumbleisulfat*.  $\text{Na}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$  [?]. a) *Aus Schmelzen*. — Gleiche Mol.  $\text{PbSO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  schm. bei Rotglut so dünnfl. wie W. und geben beim Erkalten eine undurchsichtige M. von unebenem, nicht kristallinischem Bruche. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 38, (1828) 256). Gemenge von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mit höchstens 10 (11) %  $\text{PbSO}_4$  erstarren zu durchsichtigen sehr schwach doppelbrechenden Kristallen, während die übrigen bei gewöhnlicher Temp. undurchsichtig werden. Der bis zu etwa 40 %  $\text{PbSO}_4$  abfallende Teil der Kurve entspricht der B. von  $\text{Na}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ . H. LE CHATELIER (*Compt. rend.* 123, (1896) 749; *Z. physik. Chem.* 22, (1897) 252). Die Verb. konnte nicht erhalten werden. Mischkristalle bis 65 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; bei 35 % und 735° Eutektikum. G. CALCAGNI u. D. MAROTTA (*Atti dei Linc.* [5] 21, (1912) II, 240).

b) *Aus Lösungen*. —  $\text{PbSO}_4$  löst sich nicht merklich in, selbst sd.,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lsg. A. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] 14, (1878) 212). Entsteht nicht wie  $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$  bei gewöhnlicher Temp. bis 100°, auch nicht beim Impfen mit  $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$  oder  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ , BARRE (I, 292; II, 191); nicht ans  $\text{PbSO}_4$  und  $\text{NaCl}$ -Lsg., DITTE (220); nicht aus  $\text{PbSO}_4$  beim Schütteln mit  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ -Lsg. von 25°. [S. a. S. 305.] J. J. FOX (*J. Chem. Soc.* 95, (1909) 187).

D. *Natriumbleithiosulfate*. a) *Allgemeines und Verschiedenes*. — Lösungswärme von frisch gefälltem  $\text{PbS}_2\text{O}_3$  in konz.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. — 0.42 Cal., in verd. — 0.21 Cal. Aus konz. Lsgg. von  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  und  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  fallen durch A. wohl nur Gemenge. Denn: 1. beim Versetzen von konz.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. mit A. wird [s. a. JOCHUM] eine sehr dichte Fl. abgeschieden, aus der  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  mit weniger als 5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  krist.; 2. die gef. Lösungswärmen solcher Präparate liegen sehr nahe den für Gemenge ber. Dies gilt wohl für  $5\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, 2\text{PbS}_2\text{O}_3, 60\text{H}_2\text{O}$ ;  $3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, \text{PbS}_2\text{O}_3, 12\text{H}_2\text{O}$  und  $4\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, \text{PbS}_2\text{O}_3, 15\text{H}_2\text{O}$  sowie sicher für den Nd., der entsteht, wenn man in konz. Lsgg.  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  zu  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  setzt, bis sich ein volnminöser weißer Nd. bildet, und zum Filtrat abs. A. gibt. Die gef. Zus. 19.7%  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 72.4  $\text{PbS}_2\text{O}_3$ , 7.9  $\text{H}_2\text{O}$  entspricht nicht annähernd einer einfachen Formel. Lösungswärme für 100 g gef. — 0.98 Cal., ber. für das Gemenge — 1.07. J. FOGH (*Compt. rend.* 110, (1890) 571; *Ann. Chim. Phys.* [6] 21, (1890) 46, 51). — Nicht nur  $\text{PbS}_2\text{O}_3$ , sondern auch  $\text{PbSO}_4$  und  $\text{PbCl}_2$  lösen sich in  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  zu dem Doppelsalz. A. u. L. LUMIERE u. SEYEWETZ (*Bull. soc. chim.* [3] 27, (1902) 142). Beim Lösen des schon gefällten  $\text{PbS}_2\text{O}_3$  in  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  entsteht kein Doppelsalz. JOCHUM (24).  $\text{PbSO}_4$  löst sich in  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbCO}_3$  nicht, RUSSELL bei C. A. STETEFELDT (*Chem. Ztg.* 9, (1885) 233), beim Verreiben bis zu 5.3% Blei. JOCHUM (25).

b)  $\text{Na}_4\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_3$ . — 1. Man fügt [in konz. Lsgg., P. JOCHUM (*Ueber die Einw. des unterschweflign. Natrons auf Metallsalze, Dissert., Berlin 1885, 23*)] zu  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  so lange  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ , wie sich das niederfallende  $\text{PbS}_2\text{O}_3$  beim Schütteln wieder löst, gibt zu der Fl. A. und wäscht damit. A. LENZ (*Ann.* 40, (1841) 98). Die Lsgg. müssen verd. sein, z. B. je  $\frac{1}{4}$  Mol. in 1 l. Bildungswärme 5.3 WE. FOGH (53, 56). Die Mutterlauge setzt nach einiger Zeit Flocken ab, n. Mk. Anhäufung von Nadeln, die sich beim Abfiltrieren sehr schnell zers. Die Lsg. der ber. Mengen  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  und  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  liefert beim Fällen mit A. einen nhr 2% Pb enthaltenden Nd. JOCHUM (24). — 2. Lösen von  $\text{PbCl}_2$  in wss.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , LENZ; in konz.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. bis zur Sättigung und Zusatz von A. zum Filtrat. JOCHUM (24).

Der [gallertartige, FOGH] Nd. nach (1) wird nach einiger Zeit kristallinisch, LENZ; verwandelt sich bald (vollständig in 2 bis 3 Stdn.) in Blättchen unter schwacher Bräunung. FOGH (54). Gleich vollständig dem K-Salz. C. RAMMELSBERG (*Pogg.* 56, (1842) 311). Zers. sich bei 30° bis 40° unter Luftzutritt. JOCHUM (24). — Wl. in W.; sill. in wss.  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . LENZ. Eine gemischte Lsg. von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  wird durch  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  nicht gefällt.

Die sd. Fl. scheidet PbS aus. FIELD (*J. Chem. Soc.* [2] 1, (1863) 28). L. in verd.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. unter Absorption von 4.1 Cal. für  $\frac{1}{2}$  Mol. Da die für das Gemenge beider Einzelsalze ber. Lösungswärme +1.2 Cal. beträgt, liegt eine Verb. [s. aber JOCHUM unter a)] vor. FOGH (53). Die Lsg. zers. sich, JOCHUM, sehr langsam am Licht, ziemlich schnell beim Kochen unter Abscheidung von PbS. LUMIÈRE u. SEYEWETZ (141), A. JOUVE (*Bull. soc. chim.* [3] 27, (1902) 862); im letztern Falle quantitativ. J. W. SLATER (*Chem. Gaz.* 1855, 369; *J. B.* 1855, 307; *J. prakt. Chem.* 67, (1856) 176). — Aethylbromacetat reagiert mit einer Geschwindigkeit, die proportional ist der Konz. der  $[\text{S}_2\text{O}_3]^{2-}$ -Ionen. A. SLATER (*Proc. Chem. Soc.* 21, (1905) 121). [Bei dieser Rk. und mancher vorstehenden ist in der Literatur nicht die Zus. des Doppeltiosulfats angegeben.]

|                                                |     |        | LENZ.  |                                                |       | FOGH. |
|------------------------------------------------|-----|--------|--------|------------------------------------------------|-------|-------|
| $2\text{Na}_2\text{O}$                         | 124 | 19.53  | 19.09  | Na                                             | 14.5  | 14.4  |
| PbO                                            | 223 | 35.12  | 35.84  | Pb                                             | 32.6  | 32.9  |
| $3\text{S}_2\text{O}_3$                        | 288 | 45.35  | 46.11  | $\text{S}_2\text{O}_3$                         | 52.9  | 52.4  |
| $\text{Na}_4\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_3$ | 635 | 100.00 | 101.04 | $\text{Na}_4\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_3$ | 100.0 | 99.7  |

c)  $\text{Na}_{10}\text{Pb}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_7 \cdot 60\text{H}_2\text{O}$  [?]. — Die Zus. ist etwas unwahrscheinlich. JOCHUM (23). Ist sehr wahrscheinlich ein Gemenge von b) und d), VORTMANN u. PADBERG; der Einzelsalze [vgl. unter a)]. FOGH (53). — Man setzt zu klarer ziemlich konz.  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. so viel k.-gesättigte  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg., daß sich das ausgefallene  $\text{PbS}_2\text{O}_3$  wieder löst, fällt mit A., läßt das Öl unter A. krist. und preßt schnell zwischen Fließpapier. Die nicht mit A. versetzte Lsg. scheidet beim Kristallisieren im Exsikkator PbS ab. — Blättrige Kristallmasse. Wird an der Luft sehr schnell unter Aenderung der Struktur trübe und dunkel. Zers. sich bei  $40^\circ$ . Ll. in W. Die Lsg. scheidet beim Kochen sofort sämtliches Pb als PbS ab. — Gef. 9.37 u. 8.95% Na, 16.17 und 16.70 Pb; im Mittel 9.16 Na, 16.43 Pb; Na : Pb :  $\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = 5 : 1 : 3.5 : 30$ . JOCHUM (22).

d)  $\text{Na}_6\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  [?]. — Wohl ein Gemenge der Einzelsalze. FOGH (53). — Man versetzt in konz. Lsgg.  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , bis  $\text{PbS}_2\text{O}_3$  sich gel. hat, fügt A. zu, verreibt die ölige Fl. mehrmals mit erneuten Mengen von abs. A., bis sie kristallinisch erstarrt, saugt ab, wäscht mit abs. A. und Ae. und preßt zwischen Papier. — Weiß. Zers. sich beim Aufbewahren und beim Kochen der wss. Lsg. G. VORTMANN u. C. PADBERG (*Ber.* 22, (1889) 2637). Dissoziationskonstante  $k = [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]^2 [\text{Pb}] [\text{S}_2\text{O}_3]^2 : [\text{Na}_2\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_4]$  im Mittel  $\sqrt{k} = 2.5 \times 10^{-4}$ ; im einzelnen der Lsg. in  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  des Nd. a und b aus  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ , c und d aus  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  aus dem Potential gegen gesättigte  $\text{PbCl}_2$ -Lsg. nach H. EULER (*Ark. Kem. Min.* 1, (1903/04) 207; *Ber.* 37, (1904) 1705):

|                                                                           | Konz.                                          |                                   |                      | Volt   | k                    |
|---------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|-----------------------------------|----------------------|--------|----------------------|
|                                                                           | $\text{Na}_6\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_4$ | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ | Pb <sup>++</sup>     |        |                      |
| a                                                                         | 0.05                                           | 1.00                              | $2 \times 10^{-7}$   | 0.146  | $5 \times 10^{-8}$   |
| b                                                                         | 0.01                                           | 1.00                              | $4 \times 10^{-8}$   | 0.164  | $3.5 \times 10^{-8}$ |
| c                                                                         | 0.05                                           | 0.85                              | $4.5 \times 10^{-7}$ | 0.135  | $4.5 \times 10^{-8}$ |
| d                                                                         | 0.01                                           | 0.20                              | $1 \times 10^{-7}$   | 0.095  | $8 \times 10^{-8}$   |
| VORTMANN u. PADBERG.                                                      |                                                |                                   |                      |        |                      |
|                                                                           | Na                                             | 13.69                             |                      | 13.52  | 13.32                |
|                                                                           | Pb                                             | 20.49                             |                      | 20.57  | 20.55                |
|                                                                           | $\text{S}_2\text{O}_3$                         | 44.41                             |                      | 44.48  | 44.51                |
|                                                                           | $\text{H}_2\text{O}$                           | 21.41                             |                      | 21.53  | 21.25                |
| $\text{Na}_6\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | 100.00                                         |                                   |                      | 100.10 | 99.63                |

e)  $\text{Na}_8\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_5 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  (?). — Ist wohl ein Gemenge der Einzelsalze. FOGH (53). — Man fügt in konz. Lsgg.  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  zu  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , bis die Fl. eben

stark trübe wird, versetzt mit A., wäscht damit und trocknet in der Leere. — Weiß. Beim Erhitzen im N-Strom gehen  $H_2O$  und S fort. L. in einer verd. Lsg. von  $Na_2S_2O_3$  und  $NaC_2H_3O_2$ . Lösungswärme für  $\frac{1}{2}$  Mol. — 15.6 Cal., ber. für das Gemenge der Einzelsalze — 16.3 Cal. FOGH (50).

|                            |       | FOGH. |
|----------------------------|-------|-------|
| Na                         | 15.2  | 15.5  |
| Pb                         | 16.9  | 16.6  |
| $S_2O_3$                   | 45.8  | 45.4  |
| $H_2O$                     | 22.1  | 22.2  |
| $Na_3Ph(S_2O_3)_5, 15H_2O$ | 100.0 | 99.7  |

E. *Natriumbleipentathionat*.  $Na_2Pb(S_5O_6)_2$ . — In Lsg. aus der von  $PbS_5O_6$  (11 von  $21^\circ$  Bé.) oder  $Pb(HS_5O_6)_2$  (mit wss.  $H_2S_5O_6$  von  $10^\circ$  Bé.) durch  $Na_2S_2O_3$ , aus der erstern unter Abscheidung von  $PbSO_3$  und S, aus der letztern unter Abscheidung von S und Entw. von  $SO_2$ . — Unbeständig. Scheidet auf unbelichteter  $AgCl$ -Citratemulsion viel S ab. A. u. L. LUMIÈRE u. SEYEWETZ (*Bull. soc. chim.* [3] 27, (1902) 794). Die mit Borsäure schwach sauer gemachte Lsg. ist unbegrenzt haltbar. A. JOUVE (*Bull. soc. chim.* [3] 27, (1902) 863).

IV. Blei, Natrium und Halogene. A. *Natriumbleifluoride*. a) Mit  $Pb^{II}$ . — Im System  $NaFl$ - $PbFl_2$  sinkt der Schmp. des  $NaFl$  ( $1040^\circ$ ) durch  $PbFl_2$  fast regelmäßig bis  $540^\circ$  bei 67.5 Mol.-%  $PbFl_2$  und steigt dann noch regelmäßiger bis  $855^\circ$  (100%  $PbFl_2$ ). In jenem eutektischen Punkte schneiden sich also zwei schwach gekrümmte Linien des Schmelzdiagramms. Die Bestandteile lösen sich fest gegenseitig nicht. Die molare Erniedrigung der Kristallisationstemp. von 100 g geschm.  $NaFl$  durch 0 bis 20 Mol.-%  $PbFl_2$  ist mit 187 fast die gleiche wie durch  $CdFl_2$  (189.5) im gleichen Intervall, etwas kleiner als durch  $AlF_3$  ( $221^\circ$ ). N. PUSCHIN u. A. BASKOW (*J. russ. phys. Ges.* 45, (1913) 82; *Z. anorg. Chem.* 81, (1913) 358, 362).

b) Mit  $Pb^{IV}$ .  $Na_2PbFl_6$ . — Man löst  $NaPbO_3$ , das mit 2 Mol.  $NaOH$  dargestellt ist (das mit 3 Mol. erhaltene verunreinigt später die Verb. mit  $NaHFl_2$ ) in 50%ig.  $HFl$ , bis  $PbO_2$  auftritt, krist. achtmal um unter jedesmaliger Entfernung der ersten Anschüsse (von  $NaHFl_2$ ), trennt schnell von der Mutterlauge und trocknet zwischen Papier. — Dicke kurze Platten. Sehr viel unbeständiger als die saure K-Verb. [s. 531]. W. hydrolysiert, noch bei Ggw. von 24.5%  $HFl$ . Mit 37%  $HFl$  lösen 100 g W. bei  $25^\circ$  5.07%, mit 40% 10.49. Ggw. von 2.33%  $NaHFl_2$ , das etwas weniger l. ist, setzt die Löslichkeit von 10.49 auf 5.07% und die kritische hydrolytische Konz. von 24.5 auf 8% herab. G. L. CLARK (*J. Am. Chem. Soc.* 41, (1919) 1488).

|                           | Berechnet | CLARK.   |       |
|---------------------------|-----------|----------|-------|
|                           |           | Gefunden |       |
| NaFl                      | 22.89     | 22.86    |       |
| Pb                        | 56.40     | 56.90    | 56.45 |
| Fl des $PhFl_4$ als $HFl$ | 21.73     | 21.80    |       |

B. *Natriumchlorid mit Bleichloriden*. a) Mit  $PbCl_2$ .  $\alpha$  *Feste Gemische der Bestandteile*. — Die el. Leitfähigkeit von festem  $PbCl_2$  (in Pastillenform) wächst durch  $NaCl$  ziemlich stark (durch 1%  $NaCl$  auf das 10fache, durch 3% auf das 45 fache), weil  $PbCl_2$  das  $NaCl$  ionisiert, C. FRITSCH (*Wied. Ann.* 60, (1897) 300), weniger, vielleicht weil das Gemisch dem Schmp. näher rückt, M. LE BLANC (*Z. Elektrochem.* 18, (1912) 552), sehr wenig (durch 2%  $NaCl$  von 4.9 auf  $8.1 \times 10^{-9}$  reziproke Ohm), wenn jede Feuchtigkeit ausgeschlossen und Vorerhitzung vermieden wird. Dagegen wird durch Vorerhitzen [vgl. S. 328/9] unter Zumischen von 2%  $NaCl$  die Leitfähigkeit des nicht erhitzten  $PbCl_2$  auf das 109- bis

170fache (im trockenem Luftstrom auf das 41fache) gesteigert. Beträgt die Erhöhung der Leitfähigkeit des  $\text{PbCl}_2$  durch vorheriges Schm. in Cl das 15fache, so wächst sie durch 0.001% NaCl auf das 45fache. Die Steigerung wird mit zunehmender NaCl-Menge größer bis 2% NaCl, dann wieder kleiner; z. B. bei 0% NaCl 35fache Steigerung gegenüber nicht erhitztem  $\text{PbCl}_2$ , bei 0.01% 144fache, bei 2% 313fache, bei 10% 119fache. R. KETZER (*Leitfähigkeit fester Salze u. Salzgemische, Dissert., Leipzig 1919; Z. Elektrochem.* 26, (1920) 80, 82).

$\beta$ ) *Schmelze*. — S. a. S. 211. — Temp. der beginnenden Kristallisation für einige Konz. der Schmelze des Gemischs: A. APPELBERG (*Z. anorg. Chem.* 36, (1903) 67). Die Schmelzen seigern leicht. Die Erstarrungskurve besteht aus zwei, von den Schmp. des NaCl und des  $\text{PbCl}_2$  abfallenden Aesten, die sich im eutektischen Punkt bei  $411^\circ$  ( $414^\circ$ ) und 27 Mol.-% (7.22 Gew.-%) NaCl schneiden. Die Bestandteile sind krist. nicht mischbar, sodaß in Schließen stets das Eutektikum zu erkennen ist. Seine körnige Struktur wird erst in sehr dünnen Schichten sichtbar. Als primäre Ausscheidungsprodd. erscheinen bis 27 Mol.-% NaCl doppelbrechende  $\text{PbCl}_2$ -Kristalle, von 27 bis 90% Gitterkristalle von einfach brechendem NaCl. K. TREIS (*Kristall. u. therm. Unters. von Systemen aus Bleichlorid u. Chloriden einwert. Met., Dissert., Berlin 1913; N. Jahrb. Miner., Beil.* 37, (1914) 771). [Die Hauptangaben auch bei TH. LIEBISCH u. E. KORRENG (*Ber. Berl. Akad.* 1914, 196, 211).]

$\gamma$ ) *Lösungen und Abscheidungen daraus*. — S. a. S. 338. — Die Löslichkeit des NaCl in W. wird durch  $\text{PbCl}_2$  wenig vermindert, die des  $\text{PbCl}_2$  geht bei steigenden Mengen NaCl durch einen Tiefpunkt. Bei  $13^\circ$  bis  $100^\circ$  tritt kein Doppelsalz auf. N. DEMASSIEUX (*Compt. rend.* 158, (1914) 792). Dieses bildet sich nicht bei Zusatz von NaCl zu k. gesättigter wss.  $\text{PbCl}_2$ -Lsg., auch nicht beim Erhitzen und Eindampfen. A. DITTE (*Ann. Chem. Phys.* [5] 14, (1878) 212). — Durch schwache el. Ströme [wie bei Pb, K und Br, S. 536] Tetraeder eines Doppelsalzes. BECQUEREL. —  $\text{NaPbCl}_3$  konnte ähnlich wie die K-Verb. [S. 534] nicht dargestellt werden. HERTY (I, 125).

b) *Mit  $\text{PbCl}_2$* . — Annähernd  $9\text{NaCl}\cdot\text{PbCl}_4$  [?] ist wohl in der gelben Lsg., die beim Einleiten von Cl in konz. NaCl-Lsg. entsteht, in der  $\text{PbCl}_2$  aufgeschwemmt ist. [Vgl. S. 338.] — Die Lsg. gibt mit Alkalien  $\text{PbO}_2$ ; mit  $\text{CaCO}_3$  unter Entw. von  $\text{CO}_2$  (mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  häufig ohne diese) einen hellbraunen, beim Waschen und an der Luft zu  $\text{PbO}_2$  werdenden Nd. von Blei(4)carbonat; mit  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  einen ähnlichen von Blei(4)-phosphat.  $\text{MnCl}_2$  liefert  $\text{MnO}_2$  und  $\text{PbCl}_2$ . Die Fl. löst Cu, Fe, Zn, Au-Blättchen und fein zerteiltes Pb schnell und oxydiert heftig organische Stoffe, beides unter Abscheidung von  $\text{PbCl}_2$ . SOBRERO u. SELMI (*Atti di Torino*, 20. 5. 1849; *Ann. Chim. Phys.* [3] 29, (1850) 166). — Wegen des großen Ueberschusses von NaCl in der Lsg. ist die wahre Zus. des Doppelsalzes anders. H. L. WELLS (*Z. anorg. Chem.* 4, (1893) 335).

C. *Natriumsulfat-Bleioxychlorid*.  $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 2\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$  oder  $2\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot\text{PbO}$ ,  $\text{PbCl}_2$ . — *Caracolit*. — Wasserhaltig nach WEBSKY (*Ber. Berl. Akad.* 1886, 1045); wasserfrei nach SANDBERGER (*N. Jahrb. Miner.* 1887, II, 751); L. FLETCHER (*Miner. Mag.* 8, (1889) 171; *Am. J. sci. (Sill.)* [3] 38, (1889) 250). — Farblos oder grünlich. Durch B. von Zwillingen anscheinend hexagonal. FLETCHER. Schm. leicht. W. zieht  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  aus. WEBSKY. — Gef. nach Abzug von 2.56% Cu als 15.16% Percylit 50.25 Pb, 20.05  $\text{SO}_3$ , 8.84 Cl, 19.86 Na + O +  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 51.56, 19.92, 8.84, 19.68). WEBSKY.

D. *Natriumbleibromide*. a)  $\text{NaPbBr}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  [?] — Verfährt man wie bei  $\text{KPbBr}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  [S. 537], so scheiden sich lattenförmige Kristalle von  $\text{PbBr}_2$  ab. Dieses krist. auch aus h. NaBr-Lsg. Das Doppelsalz bildet sich indessen wahrscheinlich in der Lsg. HERTY (I, 124).

b)  $\text{Na}_2\text{PbBr}_4$ . — Wie  $\text{K}_2\text{PbBr}_4$  [S. 538] darstellbar. — Säulen. W. zers. LÖWIG.

E. *Natriumchlorid mit Bleibromid.* — Die el. Leitfähigkeit des festen Gemenges verhält sich ähnlich wie die von  $\text{PbBr}_2 + \text{KBr}$  [S. 536]; die spez. des nicht erhitzten  $\text{PbBr}_3$  ist in dem Gemenge nach vorherigem Schm. in Bromdampf bei 1% NaCl um das 15fache, bei 2% NaCl um das 14fache, also ebenso, gesteigert. KETZER (83).

F. *Natriumbleijodide.* — [S. a. S. 303, 372, 387.]

a) *Von nicht angegebener Zusammensetzung.* — Elektrol. [s. unter Pb, K und Br, S. 536] in seidenglänzenden Nadeln. BECQUEREL. — NaJ scheint sich bei B. von Doppelsalzen wie KJ zu verhalten. P. BOULLAY (*Ann. Chim. Phys.* 34, (1827) 372); DITTE (*Compt. rend.* 92, (1881) 1343 [I]).

b)  $\text{NaPbJ}_3$ . — Beim Stehen mit etwas überschüssigem NaJ versetzter h.  $\text{PbJ}_2$ -Lsg. an einem h. Ort. POGGIALE (*Compt. rend.* 20, (1845) 1183; *J. prakt. Chem.* 35, (1845) 329). S. unter d). Man fügt zu der h. Lsg. von 100 g KJ in 75 ccm W. 70 g  $\text{PbJ}_2$ , dampft auf  $\frac{2}{3}$  ein, läßt abkühlen, wobei die Fl. durch die Menge der Kristalle fast fest wird, und entfernt viel beigemischtetes NaJ dadurch, daß man das Gemenge an der Luft viel W. anziehen läßt, den ungel. Teil, in dem noch harte körnige Kristalle von NaJ sind, gelinde erwärmt, bis diese verschwunden sind und ein hellgelbes Salz zurückbleibt, und schnell absaugt. Man preßt mehrere Tage zwischen Fließpapier und trocknet die noch feuchte Verb. bei 110°. CH. H. HERTY (*Thesis Johns Hopkins Univ.*, 1890; *Am. Chem. J.* 14, (1892) 123). — Gelbe glänzende Blättchen. POGGIALE. Hellgelbe kleine Nadeln, dem K-Salz sehr ähnlich. Zerfließlich. Hitze und W. zers. unter Abscheidung von  $\text{PbJ}_2$ . HERTY. — Bei POGGIALE keine Analyse. Gef. 34.71% Pb (ber. 33.89). HERTY.

c)  $\text{Na}_2\text{PbJ}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .  $\alpha$ ) *Wasserfrei.* — Aus  $\beta$ ) oder  $\gamma$ ) bei 100°. Bildungswärme + 76.35 WE. — Gelb, in der Hitze rot. Lösungswärme + 78.95 WE. A. MOSNIER (*Compt. rend.* 120, (1895) 444 [I]; *Ann. Chim. Phys.* [7] 12, (1897) 390 [II]).

$\beta$ ) *Mit 4 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Wie die K-Verb. [S. 544]. DITTE (I; II, 230). — 2. Aus der gesättigten Lsg. von  $\text{PbJ}_2$  in sd. konz. NaJ-Lsg. Schnelles Trocknen bei Abwesenheit von Feuchtigkeit und Sonnenlicht. Bildungswärme:  $2\text{NaJ}, \text{PbJ}_2, 4\text{H}_2\text{O}$ , fl. + 103.88 WE., fest + 98.16. MOSNIER (II, 391). So krist. neben Doppeljodid große Mengen von NaJ. CH. H. HERTY (*Am. Chem. J.* 18, (1896) 292). — Kristalle mit starker negativer Doppelbrechung und einer triklinen Fläche. [Weitere kristallographische Angaben im Original.] Sonnenlicht bedeckt langsam mit einer grünlichen Schicht. Bei 100° unter Verlust des  $\text{H}_2\text{O}$  rötlich [s.  $\alpha$ )]. Nimmt aus feuchter Luft allmählich W. auf, zerfließt und liefert darauf Kristalle von  $\gamma$ ). Lösungswärme in 40 T. W. von 15° — 24.93 WE. MOSNIER (II, 389, 391). — W. zers. wie  $\text{K}_2\text{PbJ}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [S. 544], DITTE, wie  $(\text{NH}_4)_4\text{Pb}_8\text{J}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [S. 400]. Die Zus. der Fl. ist (g in 1000 g W.):

|                                  |        |        |        |        |     |        |
|----------------------------------|--------|--------|--------|--------|-----|--------|
| bei t°                           | 8.5    | 10.4   | 15     | 23     | 28  | 38     |
| NaJ, gesamt                      | 212.5  | 235    | 287    | 432    | 485 | 572    |
| PbJ <sub>2</sub>                 | 3.6    | 12.6   | 20.7   | 33.4   | 40  | 56.2   |
| Na <sub>2</sub> PbJ <sub>4</sub> | 5.94   | 20.62  | 34.15  | 55.11  | 66  | 92.73  |
| NaJ, frei                        | 210.10 | 226.88 | 273.55 | 410.29 | 459 | 535.47 |

Auch Methyl- und Aethylalkohol zers. die Verb. wie die  $\text{NH}_4$ -Verb.:

|                                  | in 1000 g Methylalkohol |       |      | in 1000 g A. |       |      |
|----------------------------------|-------------------------|-------|------|--------------|-------|------|
| bei t°                           | 15                      | 23    | 38   | 15           | 28    | 38   |
| NaJ, gesamt                      | 16                      | 23.1  | 37.2 | 15.2         | 22.8  | 35.6 |
| PbJ <sub>2</sub>                 | 0.35                    | 0.6   | 1.1  | 0.30         | 0.55  | 0.9  |
| Na <sub>2</sub> PbJ <sub>4</sub> | 0.58                    | 0.99  | 1.81 | 0.49         | 0.90  | 1.48 |
| NaJ, frei                        | 15.77                   | 22.71 | 36.5 | 15.01        | 22.45 | 36   |

Ae. wirkt wie auf  $(\text{NH}_4)_4\text{Pb}_3\text{J}_{10}$ , aber langsamer. MOSNIER (II, 390).

|                                                     | MOSNIER. |       |       |
|-----------------------------------------------------|----------|-------|-------|
| Na                                                  | 5.52     | 5.57  | 5.56  |
| Pb                                                  | 24.84    | 24.53 | 24.76 |
| J                                                   | 60.98    | 60.66 | 60.67 |
| H <sub>2</sub> O                                    | 8.64     | 8.63  | 8.64  |
| $\text{Na}_2\text{PbJ}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 99.98    | 99.39 | 99.63 |

$\gamma$ ) Mit 6 Mol. H<sub>2</sub>O. — Erkalten der Mutterlaugen von  $\beta$ ). Auch aus zerfloßenem  $\beta$ ) [vgl. S. 573]. Bildungswärme  $\alpha$ ) + 6H<sub>2</sub>O, fl. + 106.63 WE., fest + 98.23. — Sehr stark doppelbrechende Kristalle, die das Licht kräftig polarisieren. Erhitzen, W. und Ae. wirken wie auf  $\beta$ ). Lösungswärme — 27.68 WE. MOSNIER (II, 392).

|                                                     | MOSNIER. |       |       |
|-----------------------------------------------------|----------|-------|-------|
| Na                                                  | 5.29     | 5.31  | 5.33  |
| Pb                                                  | 23.82    | 23.6  | 23.42 |
| J                                                   | 58.45    | 58.28 | 58.30 |
| H <sub>2</sub> O                                    | 12.43    | 12.11 | 12.22 |
| $\text{Na}_2\text{PbJ}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 99.99    | 99.30 | 99.27 |

d)  $\text{Na}_4\text{PbJ}_6$  [?]. — Diese Zus. gibt MOSNIER (II, 389) der von POGGIALE dargestellt. Verb. [siehe b)].

V. Blei, Natrium und Phosphor. A. Natriumbleiphosphate. a) Orthophosphat.  $\text{NaPbPO}_4$ . — Man löst PbO in geschm.  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  und zieht die erkaltete Schmelze mit W. aus. Das Trinatriumphosphat liefert wegen seiner schweren Schmelzbarkeit keine guten Kristalle der Verb. — Entsteht auch beim Schm. von PbO mit  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  und wenig NaCl. [S.  $\text{PbCl}_2 \cdot 3\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ , S. 423.] — Glänzende durchsichtige kleine Prismen mit schiefer Auslöschung; größere Kristalle bei Zusatz einer mäßigen Menge NaCl zur Schmelze. [Vgl. a. unter B.] Leicht schmelzbar. Ll. in verd. Säuren. L. OUVARD (*Compt. rend.* 110, (1890) 1335).

b) Pyrophosphate. — S. a. S. 415.

$\alpha$ )  $\text{Na}_2\text{Pb}_{13}(\text{P}_2\text{O}_7)_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .  $\alpha^1$ ) Wasserfrei. — Glühen von  $\alpha^2$ ). — Schm. leicht und erstarrt beim Erkalten kristallinisch. C. N. PAHL (*Ark. Kem. Min.* 2, (1905) Nr. 6, 7).

|                                                            | PAHL. |      |      |      |
|------------------------------------------------------------|-------|------|------|------|
| Na <sub>2</sub> O                                          | 1.6   |      |      |      |
| PbO                                                        | 73.3  | 74.2 | 73.7 | 72.9 |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                              | 25.1  | 24.7 | 23.9 | 25.3 |
| $\text{Na}_2\text{O}, 13\text{PbO}, 7\text{P}_2\text{O}_5$ | 100.0 |      |      |      |

Die beiden ersten Proben aus dem ohne, die dritte aus dem mit  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  erhaltenen Salz  $\alpha^2$ ). PAHL.

$\alpha^2$ ) Mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O. — Man kocht das Lösungsgemisch  $\beta^2$ ) für sich oder mit  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , wäscht den sofort entstehenden Nd., preßt und trocknet bei 100°. — Vierseitige Tafeln. — Gef. 0.8 bis 1.1% H<sub>2</sub>O (ber. 0.9). PAHL.

$\beta$ )  $\text{Na}_6\text{Pb}_7(\text{P}_2\text{O}_7)_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .  $\beta^1$ ) Wasserfrei. — Glühen von  $\beta^2$ ). — Schm. leicht und erstarrt beim Erkalten kristallinisch. PAHL (6).

|                                                            | PAHL. |      |             |      |
|------------------------------------------------------------|-------|------|-------------|------|
| Na <sub>2</sub> O                                          | 7.6   |      | 7.5 bis 8.8 |      |
| PbO                                                        | 63.5  | 63.2 | 63.6        | 63.9 |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                              | 28.9  | 28.0 | 29.0        | 28.6 |
| $3\text{Na}_2\text{O}, 7\text{PbO}, 5\text{P}_2\text{O}_5$ | 100.0 |      |             |      |

Die beiden ersten Proben aus mit  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , die dritte aus mit  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  dargestelltem Salz  $\beta^2$ ). PAHL.



$\beta^2$ ) Mit 5 Mol.  $H_2O$ . — Man versetzt  $Na_2P_2O_7$ -Lsg. mit wss.  $Pb(NO_3)_2$  oder  $Pb(C_2H_3O_2)_2$ , bis der Nd. sich nur noch schwer löst, läßt einige Stunden stehen, wäscht, preßt und trocknet bei  $100^\circ$ . Die Mutterlauge liefert beim Abdampfen und Erkalten zunächst große Kristalle von  $Na_4P_2O_7$ , dann kleine der Verb. — Feine mkr. Nadeln. — Gef. 3.6 und 3.8%  $H_2O$  (ber. 3.5). PAHL (6).

$\gamma$ )  $Na_{10}Pb_{10}(P_2O_7)_9$ . — Man läßt die bei Dunkelrotglut erhaltene Lsg. von nicht zu viel  $PbO$  in geschm. Natriummetaphosphat langsam erkalten und behandelt mit W. Größere Mengen  $PbO$  liefern durch Sättigen bei heller Rotglut  $Pb_2P_2O_7$ . — Große durchsichtige Blätter, die im konvergenten Lichte schwarzes Kreuz und Ringe geben. OUVARD.

$\delta$ )  $Na_2PbP_2O_7$ . — 1. Kochen von  $Pb_3P_2O_7$  mit überschüssigem wss.  $Na_4P_2O_7$ . CH. GERHARDT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 22, (1848) 506). — 2. Aus der klaren Schmelze von 1 g-Mol.  $Pb(NO_3)_2$  und 1 g-Mol.  $(NH_4)NaHPO_4 \cdot 4H_2O$ . G. TAMMANN (*J. prakt. Chem.* [2] 45, (1892) 471). — Nach (1) körnig; l. in h. Wasser. GERHARDT. Nach (2) lange Säulen; ll. in h.  $HCl$  und h.  $HNO_3$ . — Gef. 52.99%  $PbO$ , 33.30  $P_2O_5$  (ber. 32.19, 33.27). TAMMANN.

c) (?) Natriumpyrophosphat—Bleitriphosphat (?).  $Na_4Pb_5P_8O_{27} \cdot 10H_2O$ . — Man gießt in  $Na_5P_3O_{10}$ -Lsg. säurefreie  $Pb(NO_3)_2$ -Lsg., bis eben ein Nd. zu entstehen anfängt, löst ihn durch ein paar Tropfen  $Na_5P_3O_{10}$ -Lsg., filtriert und läßt stehen. — Schwach gelbliche Wäzchen mit undeutlicher Kristallform. Schm. beim Entwässern zu einem farblosen durchsichtigen Glase, das zll. in  $HNO_3$  ist. — Gef. 55.98%  $PbO$ , 28.45  $P_2O_5$ , 9.15  $H_2O$  (ber. 56.08, 28.10, 9.06). M. STANGE (*Ueber einige Metallverb. der Triphosphorsäure, Dissert., Rostock 1896, 28; Z. anorg. Chem.* 12, (1896) 459).

B. Natriumbleichlorophosphat. — Aus der mit überschüssigem  $NaCl$  versetzten Schmelze von  $PbO$  in  $Na_4P_2O_7$ . OUVARD.

## VI. Blei, Natrium und Kohlenstoff. A. Natriumbleicarbonat. a) Normal.

a<sup>1</sup>)  $Na_2Pb_4(CO_3)_5$ . — Man fällt  $Pb(NO_3)_2$  mit überschüssigem  $Na_2CO_3$ , kocht den Nd. damit, wäscht und trocknet bei  $160^\circ$ . — Gef. beim Glühen 15.18%  $CO_2$  (ber. 14.99). BERZELIUS (*Pogg.* 47, (1839) 199). — S. a. WATTON (*Phil. Mag.* [3] 12, (1838) 290).

a<sup>2</sup>)  $Na_2Pb_2(CO_3)_3$ . — Wie die K-Verb. [S. 547]. DITTE (250).

b) Basisch.  $NaPb_2(OH)(CO_3)_2$ . — 1. Man schüttelt 30 g  $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$  mit 200 ccm eines Gemischs von  $\frac{2}{3}$  Vol. 0.5 n.  $\frac{1}{2}$   $Na_2CO_3$  und  $\frac{1}{3}$  Vol. 0.5 n.  $NaHCO_3$  einen Tag, läßt absitzen, dekantiert, zerreibt gründlich, schüttelt nochmals einige Stdn. mit frischer Lsg., saugt ab, wäscht (I) mit wenig eisgekühltem A. und Ae. oder (jedenfalls weniger gut) (II) mit etwas mehr A. von gewöhnlicher Temp. und trocknet über  $CaCl_2$  oder bei  $110^\circ$ . Die Umwandlung ist über 0.17 n. Na in der Lsg. praktisch schon vollständig. [Vgl. a.  $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$ , S. 435.] FR. AUERBACH u. H. PICK (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 45, (1913) 126, 150). — 2. Aus  $PbCO_3$  und 0.25 n.  $\frac{1}{2}$   $Na_2CO_3$  quantitativ; bei 5 bis 6  $PbCO_3$  in 1 bis 2 Tagen. [Vgl. a.  $PbCO_3$ , S. 461.] AUERBACH u. PICK (124, 127, 131). — 3. Dürfte auch aus  $PbCrO_4$  und starker  $Na_2CO_3$ -Lsg. (0.2 bis 1.0 n.) bei  $18^\circ$  entstehen. AUERBACH u. PICK (174, 188). — Graugelb. Verliert bei  $400^\circ$  (im N-Strom)  $\frac{3}{4}$  des  $CO_2$  und des  $H_2O$  (gef. 13.69 u. 13.14%, ber. 13.06), sodaß aus 2 Mol.  $4PbO + Na_2CO_3$  hinterbleibt. AUERBACH u. PICK (126). Löslichkeitsprod. bei  $18^\circ$   $[Na^+] \cdot [Pb^{2+}] \cdot [OH^-] \cdot [CO_3^{2-}] = 1 \times 10^{-31}$ . AUERBACH u. PICK (162). W. zers. bei  $18^\circ$  zu  $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$ , bis in Lsg. gleiche Mol.  $Na_2CO_3$  und  $NaHCO_3$  (33  $\frac{1}{3}$  Aeq.-%  $NaHCO_3$ ) sind, dann sehr langsam und un-

vollständig (durch das  $\text{NaHCO}_3$ ) zu  $\text{PbCO}_3$ . Bei  $37^\circ$  ist die Spaltung dieselbe und noch recht langsam; nur verschiebt sich das Gleichgewicht zwischen den 5 Phasen von 33 auf 50 Aeq.-%. AUERBACH u. PICK (130, 137).

|                          | Berechnet | AUERBACH u. PICK (126).<br>Gefunden (1) |       |
|--------------------------|-----------|-----------------------------------------|-------|
|                          |           | I.                                      | II.   |
| Na                       | 4.01      | 3.82                                    | 3.64  |
| Pb                       | 72.14     | 72.22                                   | 72.27 |
| $\text{H}_2\text{O}$     | 1.57      | 1.20                                    | 1.70  |
| $\frac{3}{4}\text{CO}_2$ | 11.49     | 11.58                                   | 11.32 |

B. *Natriumbleiacetate*. B<sup>1</sup>. *Mit zweiwertigem Blei*. a) *Wasserfrei*. — Das System. — Die Erstarrungspunkte der meisten Schmelzen lassen sich sehr schwer bestimmen. Der Schmp. eines Gemisches von 1 Mol.  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  und 3 Mol.  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  liegt beträchtlich unter  $140^\circ$ . — Elektrolyse der Schmelze von 1 Mol.  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  und 3 Mol.  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  bei  $140^\circ$  liefert eine geringe Menge Gasgemisch aus 12 bis 15% H, 1.5 bis 2.1 O, 4.7 bis 9 CO, 12 bis 55  $\text{CH}_4$ , 22 bis 61  $\text{C}_2\text{H}_6$  und 1.3 bis 4.2  $\text{C}_{11}\text{H}_{24}$ . J. PETERSEN (*Z. Elektrochem.* 20, (1914) 330).

b) *Mit Wasser*. b<sup>1</sup>) *Lösungen*. — Potentiale von Pb ( $\epsilon_c$ ) gegen  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsgg., die mit  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  versetzt sind:

| Aeq.-Normal. | $\frac{\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2}{\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2}$ | 1     | 0.1   | 0.01  |      |   |       |       |
|--------------|----------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|------|---|-------|-------|
| $\epsilon_c$ |                                                                                        | 0.526 | 0.500 | 0.552 | 0.01 | 1 | 0.497 | 0.582 |

Daraus und aus den Potentialen gegen die reinen  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsgg. [S. 477] folgt: Die an sich schon große Zahl der komplexen Ionen in  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsgg. steigt durch Zusatz von  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . Nur die verdünnteren Lsgg. können mehr einfache Ionen enthalten. ST. LABENDZINSKI (*Zur Kenntnis der Konst. von Salzlsgg.*, Dissert., Breslau 1904); R. ABEGG (*Z. Elektrochem.* 10, (1904) 78, 80).

b<sup>2</sup>)  $\text{NaPb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3, 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . — Aus den gemischten Lsgg. der Bestandteile. — Monokline Kristalle. — Gef. 7.12%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 51.50  $\text{PbO}$  (ber. 7.60, 54.85). C. F. RAMMELBERG (*Pogg.* 94, (1855) 507; *Handb. kryst. Chem.*, Berlin 1855, 294).

B<sup>2</sup>. *Mit vierwertigem Blei*.  $\text{Na}_2\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6$  [?]. — In Lsg. aus  $\text{PbSO}_4$  und k. konz. schwach saurer  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ -Lsg. — Beim Verd. trübe durch  $\text{PbO}_2$ , bei Zimmertemp. erst nach einiger Zeit. K. ELBS u. F. FISCHER (*Z. Elektrochem.* 7, (1900/01) 345). — Löslicher als  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ . C. SCHALL (*Hundertjahrfeier D. Naturf.; Chem. Ztg.* 46, (1922) 958).

C. *Natriumbleitartrat* [?]. —  $\text{Na}_2\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6$ -Lsg. mit  $\frac{1}{2}$  g-Mol./l dreht um so stärker rechts, je mehr  $\text{PbO}$  man darin löst. L. KAHLENBERG (*Z. physik. Chem.* 17, (1895) 597). [Vgl. S. 194.]

D. *Chlorhaltige Acetate*. a) *Natriumacetatlösungen von Bleichlorid*. — S. die Angaben auf S. 340. —  $\text{NaHCO}_3$  erhöht die Löslichkeit von  $\text{PbCl}_2$  in W. bedeutend. Es löst sich bei  $10^\circ$   $\text{PbCl}_2$  in W. zu  $\frac{1}{18}$  äq. n., in 0.1 n.  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  zu  $\frac{1}{11}$ , in n. zu  $\frac{1}{8}$ . W. CONRAD (*Beiträge z. elektrochem. Verhalten des Bleis*, Dissert., Göttingen 1903, 22).

b) *Natriumbleichloridacetat*.  $2\text{Na}_2\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2), \text{Pb}_3\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4, 2\text{H}_2\text{O}$ . — Man trägt  $\text{NaCl}$  in h. konz.  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. ein und gießt von zunächst ausgeschiedenem  $\text{PbCl}_2$  ab. — Schiefe rhombische Prismen. W. und Säuren zers. Umkristallisierbar aus der Mutterlauge und aus konz.  $\text{NaCl}$ -Lsg. J. NICKLÈS (*Compt. rend.* 56, (1863) 388).



## Anordnung des ganzen Werkes:

- Band I, 1. Abt.: **Sauerstoff, Ozon, Wasserstoff, Edelgase, Stickstoff, Schwefel, Selen.**  
2. „ **Fluor, Chrom, Brom, Jod.**  
3. „ **Phosphor, Bor, Kohlenstoff.**
- Band II, 1. „ **Kalium, Rubidium, Cäsium, Lithium, Natrium.**  
2. „ **Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium, Beryllium, Aluminium.**
- Band III, 1. „ **Titan, Silicium, Chrom, Wolfram, Molybdän, Uran.**  
2. „ **Radioaktive Stoffe, Vanadin, Mangan, Arsen, Antimon, Tellur, Wismut.**
- Band IV, 1. „ **Zink, Cadmium, Indium, Gallium, Germanium, Zinn, Thallium.**  
2. „ **Blei, Eisen.**
- Band V, 1. „ **Nickel, Kobalt, Kupfer.**  
2. „ **Silber, Gold, Quecksilber.**  
3. „ **Platin, Palladium, Rhodium, Iridium, Ruthenium, Osmium.**
- Band VI. **Zirkonium, Thorium, Niob, Tantal, Seltene Erdmetalle im allgemeinen, Lanthan, Cer, Neodym, Praseodym, Samarium, Yttrium, Ytterbium, Scandium, Erbium, Terbium usw.**

Die Abschnitte über die Elemente, deren Namen **fett gedruckt**, sind bereits erschienen oder werden in nächster Zeit vollendet sein.

Bei jedem Element werden lediglich die Verbindungen mit allen vorher angeführten Elementen in der angegebenen Reihenfolge behandelt; nur die Wasserstoffverbindungen werden vor den Sauerstoffverbindungen aufgeführt. Es finden sich also unter den Verbindungen des Bleis zuerst die mit Wasserstoff und weiter der Reihe nach diejenigen bis zu den Verbindungen mit Thallium, nicht aber die Verbindungen mit sämtlichen auf Blei folgenden Elementen, Eisen bis Terbium. Sie werden bei diesen Elementen besprochen.

Für die ersten Teile dieser Lieferung muß, ebenso wie für die 149. (Blei, Bogen 1—2), ganz besonders auf die folgenden Nachträge verwiesen werden.

Gmelin — Kraut's

# Handbuch der anorganischen Chemie

Siebente gänzlich umgearbeitete Auflage

Unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen

Herausgegeben von

Professor Dr. **C. Friedheim** †

und

Professor Dr. **Franz Peters**

Inhalt: **Blei und Verbindungen**; bearbeitet von Prof. Dr. Franz Peters, Berlin-Lichterfelde u. Dr. Fr. Schaar-Rosenberg †, Charlottenburg.  
— Die kristallographischen Angaben von Dr. H. Steinmetz, München.



~~~~~ Heidelberg 1923 ~~~~~  
Carl Winter's Universitätsbuchhandlung

Verlags-Nr. 29.

Grundpreis jeder Lieferung M. 3.—. Schlüsselzahl bei Erscheinen von
Lief. 207—208: 1580. Ausland: Jede Lieferung 3 Schw. Franken.

c) *Natriumbleichloratacetate*. $\text{Na}[\text{Pb}_2(\text{ClO}_4)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4]$ und $\text{Na}[\text{Pb}(\text{ClO}_4)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2]$. — Aus wss. $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ und NaClO_4 . R. WEINLAND mit R. STROH (*Z. angew. Chem.* 34, (1921) 354).

E. *Jodhaltige Carbonate und Acetate*. a) *Natriumbleijodidcarbonat*. $[\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{Na}_2\text{PbJ}_4, 3\text{H}_2\text{O}]$. — Wie die K-Verb. [s. 549]. A. DITTE (*Compt. rend.* 93, (1881) 67; III, 250).

b) *Natriumbleioxyjodidcarbonate*. $[\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{Pb}_2\text{OJ}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ und $3\text{Na}_2\text{CO}_3, 2\text{Pb}_2\text{OJ}_2, 2\text{H}_2\text{O}]$. — Wie die K-Verbb. [s. 549]. DITTE.

c) *Natriumbleijodidacetate*. c¹) $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2, \text{PbJ.C}_2\text{H}_3\text{O}_2, \frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$. — Man trägt 10 bis 12 g frisch gefälltes PbJ_2 in kleinen Anteilen in die sd. mäßig konz. Lsg. von 40 bis 50 g Natriumacetat in 80%ig. A. ein, die mit 2 bis 5 ccm Eisessig versetzt ist, entfernt beim Abkühlen sich abscheidendes $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, läßt die gelbe Fl. im Vakuumexikkator langsam weiter verdunsten, trennt die größeren Tafeln mech. von weißen perlartigen dünnen Schuppen [s. unter c²)], wäscht und trocknet wie beim NH_4 -Salz [s. 501]. Der Eisessig erhöht die Menge des gel. PbJ_2 und die Geschwindigkeit des Lösens. Beim Abkühlen der Lsg. an der Luft zers. sie sich. Tritt dies schon bei Abscheidung des $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ (zuweilen kann auch PbJ_2 erscheinen) ein, so werden die Kristalle wieder in der Mutterlauge durch Erwärmen gel. Andere Lösungsmittel scheinen weniger vorteilhaft zu sein. — Fast weiße rhombische Tafeln (bis 2×3 mm) [Abbildung im Original]. Licht ist ohne merkliche Wrkg. An trockner Luft in gut verstopfter Flasche beständig; wird an gewöhnlicher schnell gelb (PbJ_2), wahrscheinlich durch deren W.-Gehalt. — Erhitzen im Vakuum-Luftbad (650 mm) verjagt bei 78° die Kristall- $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ und färbt blaß schwefelgelb; bei 98° ändert sich das Gew. nicht mehr. Erhitzen an der Luft zers. schnell unter größerem Gew.-Verlust und tiefer Gelbfärbung. Wird im Schmelzrohr bei etwa 90° blaßgelb, bei 95° bis 100° orangerot getönt, sintert bei 120° und schm. bei 124° bis 125° zu einem rötlichen Sirup, der zu einer zitronengelben kristallinischen M. erstarrt. — W. zers. [vgl. s. 502] augenblicklich zu PbJ_2 , dann zu $\text{Pb}(\text{OH})\text{J}$ [s. dieses, s. 392]. Säuren spalten PbJ_2 ab. Abs. A. löst nicht, zers. in mehreren Tagen vollständig (gef. 33,64% J, ber. für $\text{Pb}(\text{OH})\text{J}$ 36,16); h. löst unzers. bei Ggw. von viel $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$. Ueberschuß an Essigsäure neben A. verhindert die Ueberführung des PbJ_2 in $\text{Pb}(\text{OH})\text{J}$, außer wenn der Eisessig in kleinen Anteilen unter jedesmaligem guten Rühren zugegeben wird. Ll. in der h. Mutterlauge von der Darst. Wasserfreies Aethylacetat wirkt nicht. H. Benzol löst wenig; h. Nitrobenzol schnell unter weiterer Rk. J. WHITE (*Am. Chem. J.* 31, (1904) 6, 22, 23).

| Berechnet | WHITR. | |
|----------------------------------|--------|-------|
| | I. | II. |
| Na | 4.57 | 4.69 |
| Pb | 40.98 | 40.03 |
| J | 25.12 | 24.76 |
| C | 11.89 | 11.28 |
| H | 1.60 | 1.64 |
| $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ | 5.95 | 5.95 |

I. und II. von verschiedenen Darstt. WHITE (10).

c²) $3\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2, \text{PbJ.C}_2\text{H}_3\text{O}_2, \frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$. — Entsteht immer neben c¹), meist in kleinern Mengen. Genaue Bedingungen der B. wurden nicht ermittelt. Man schüttelt das Gemenge mit Aethylacetat in verstopfter Flasche, dekantiert die Fl. mit den darin aufgeschwemmten Teilen, läßt diese sich setzen und behandelt sie wiederholt wie vor. — Weiße dünne perlglänzende

Schuppen. Spez. leichter als c^1). Verliert bei 78° in einer Luftverd. von 650 mm an Gew. (0.5261 g in 7 Stdn. 0.0236). WHITE (11).

| | Berechnet | WHITE. | |
|-------------|-----------|-----------|-------|
| | | Ge funden | |
| | | I. | II. |
| Na | 10.34 | 10.39 | 10.35 |
| Pb | 30.93 | 30.48 | 30.62 |
| J | 18.96 | | 18.81 |
| $C_2H_4O_2$ | 4.49 | 4.49 | |

VII. Blei, Natrium und Kalium. A. Kaliumnatriumbleinitrate. —

Das Gemenge gleicher Teile KNO_3 , $NaNO_3$ und $Pb(NO_3)_2$ liefert eine undurchsichtige Schmelze, die bei 259° (ber. 358°) erstarrt. E. MAUMENÉ (*Compt. rend.* 97, (1883) 1216). Das ternäre System hat ein bei 186° erstarrendes Eutektikum mit 38.02% KNO_3 , 18.6 $NaNO_3$ und 43.34 $Pb(NO_3)_2$. Spuren von W. (das als gel. in den Salzen anzusehen ist) setzen den Schmp. etwas herab. GUTHRIE (*Phil. Mag.* [5] 17, (1884) 462; 18, (1884) 22, 105).

B. Kaliumnatriumbleisulfat. $K_4Na_2Pb_4(SO_4)_7$. — Diese Formel ist richtiger als $(K,Na)_2Pb(SO_4)_2$, worin $K:Na = 1:2$. A. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* 31, (1908) 261 [II]). — Natürlich als *Palmierit* in den Auswürflingen des Vesuvs (1906). — Man behandelt die Krusten von Aphthitalit $(K,Na)_2SO_4$, die es einschließen, mit möglichst wenig k. W., schlämmt die Flittern ab und reinigt weiter mit Methylenjodid, in dem es schnell untersinkt. — Sehr dünne glimmerähnliche, wie Borsäure aussehende stark doppelbrechende, einachsige und optisch negative Blättchen von im wesentlichen hexagonalen Umrissen. $D = 3.33$. Schm. leicht vor dem Lötrohr. W. greift an; sd. läßt krist. $PbSO_4$ zurück. L. in HNO_3 . A. LACROIX (*Compt. rend.* 144, (1907) 1397; *Bull. soc. franç. minér.* 30, (1907) 234).

| | | PISANI. | |
|-------------------------|-------|---------|-------|
| | | I. | II. |
| K_2O | 11.6 | 9.10 | 12.3 |
| Na_2O | 3.3 | 2.60 | 3.5 |
| PbO | 52.3 | 40.65 | 54.8 |
| SO_3 | 32.8 | 21.80 | 29.4 |
| <hr/> | | | |
| $(K,Na)_2O, PbO, 2SO_3$ | 100.0 | 74.15 | 100.0 |

PISANI bei LACROIX. — I. Unmittelbare Ergebnisse; dazu 2.64% NaCl und 22.59 Hämatit mit einer sehr kleinen Menge eines monoklinen stark doppelbrechenden andern Minerals. II. nach Abzug dieser Verunreinigungen. LACROIX.

C. Kaliumnatriumbleichloride. Das System. — Im System KPb_2Cl_5-NaCl schneiden sich die Kristallisationskurven bei 399° und 28 Mol.-% $KCl + 16NaCl + 56PbCl_2$ in einem eutektischen Punkte (n). Die Bestandteile sind krist. nicht merklich mischbar. Das Teilsystem $KPb_2Cl_5-PbCl_2-NaCl$ ergibt ein feinkörniges (zuweilen streifiges) Eutektikum (E_1) bei 383° und 11 Mol.-% $KCl + 18NaCl + 71PbCl_2$. Aus dem Teilsystem $KPb_2Cl_5-KCl-NaCl$ folgt, daß Zusatz von NaCl auf den Charakter von KPb_2Cl_5 ohne Einfluß ist. Bei 448° und $46KCl + 20NaCl + 34PbCl_2$ (U_1) setzt sich das $PbCl_2$ des Schmelzflusses mit dem KCl von KCl-reichen KCl-NaCl-Mischkristallen zu K_2PbCl_4 um. Die Umsetzung erfolgt auf einer Linie bis 490° (Y), dem Umsetzungspunkte des Randsystems $PbCl_2-KCl$. Die beiden Verb. und NaCl krist. in einem fächerförmig ausgebildeten Eutektikum (E_2) bei 387° und $36KCl + 16NaCl + 48PbCl_2$. Aus den NaCl-reichen Schmelzen scheidet sich zunächst NaCl aus, bis bei einem kritischen Punkte (m) bei 612° und etwa $48KCl + 38.5 NaCl + 13.5 PbCl_2$ Mischkristalle von KCl

und NaCl existenzfähig werden. Sie scheiden sich mit NaCl längs der Sättigungskurve mU_1 aus, die in die Umsetzunglinie UU_1 endigt. — Im Konz.-Temp.-Prisma fallen die Kristallisationsflächen, mit Ausnahme des Gebiets von KPb_2Cl_5 , zu ihren Schnittkurven steil ab. Die Fläche, auf der sich $PbCl_2$ im Gleichgewicht mit dem Schmelzfluß befindet, reicht bis an die Kurven [Eutektikum, KPb_2Cl_5 - $PbCl_2$] [E_1] und [Eutektikum $r = 27$ Mol.-% $NaCl, 73PbCl_2$] [E_1]. In der ersten wird sie von dem Gebiet der primären Kristallisation von KPb_2Cl_5 geschnitten. Dieses wird in E_1E_2 von dem großen Kristallisationsgebiet des NaCl getroffen, das in rE_1 an das des $PbCl_2$ und in E_2U_1 an das von K_2PbCl_4 grenzt. Dessen Fläche wird in [Eutektikum KPb_2Cl_5 - K_2PbCl_4] [E_2] von dem Gebiet der Verb. KPb_2Cl_5 und in UU_1 von der Fläche getroffen, auf der sich die KCl-NaCl-Mischkristalle im Gleichgewicht mit dem Schmelzfluß befinden. Sie beginnt mit der Liquiduskurve des Randsystems KCl-NaCl und besitzt, entsprechend deren Minimum (bei 52 Mol.-% NaCl und 661°), eine Tallinie, die in m in die Kurve mU_1 übergeht. Zwischen m und NaCl wird jene Fläche durch das Existenzgebiet des NaCl abgelöst. In den KCl-reichen Konz. reicht sie bis an die Kurven UU_1 und mU_1 (Grenze gegen NaCl). K. TREIS (*Krystall. u. therm. Unterss. von Systemen aus $PbCl_2$ und Chloriden einwert. Met., Dissert., Berlin 1913; N. Jahrb. Miner., Beil. 37, (1914) 791*). [Die Hauptangaben auch bei Th. LIEBISCH u. E. KORRENG (*Ber. Berl. Akad. 1914, 196*).]

Blei und Baryum.

A. *Bleibaryum.* a) *Das System.* — Thermische und mkr. Unterss. ergeben bis 8% Ba ein Eutektikum bei etwa 4.5% Ba und 282° sowie eine Verb., wahrscheinlich Pb_3Ba , keine Mischkristalle. J. CZOCHRALSKI u. E. RASSOW (*Z. Met. 12, (1920) 337*). [S. a. CZOCHRALSKI (374, 378).]

b) *Darstellung und Eigenschaften.* — [1. Aus den Bestandteilen.] Bleireiche Legierungen aus Pb-Ba mit 10% Ba und Blei. CZOCHRALSKI u. RASSOW. — 2. Aus dem Oxydgemisch aluminothermisch. H. GOLDSCHMIDT (*Z. Elektrochem. 4, (1897/98) 497; Z. angew. Chem. 1898, 823; Ann. 301, (1898) 25*). — [3. Elektrolyse von geschm. $BaCl_2$ mit geschm. Pb als Kathode.] — Legierungen mit höchstens 10% Ba sind hart, zähe, von geringem Reibungswiderstand, leicht schmelzbar und luftbeständig. Geeignet für Geschoßkugeln, Akkumulatorenplatten, Lettern, Bleikabelmantel, Lötzwecke, Lagermetall, für letzteres zweckmäßig unter 5% Ba. Noch zu verbessern durch teilweisen Ersatz des Ba durch Na, Sr, Ca. Auch Zusätze von Mg oder Schwermetallen können angebracht sein. METALLBANK U. METALL. GES. A.-G. (*D. R.-P. 301380, 19. 1. 1917 [I]*). Günstige mech. Eigenschaften haben besonders die Legierungen mit 2 bis 4 (mindestens unter 6%) Ba. Bei 2.5% Ba: Härte 32.9 (Brinell), Stauchfähigkeit 50.2%, Fließgrenze 8.5 kg/qmm, Druckfestigkeit 24.4. METALLBANK U. METALL. GES. A.-G. (*Schweiz. P. 86588, 3. 2. 1920, Prior. 18. 2. 1917 [III]*). Bei 0.45% Ba: Härte 16.4 (Brinell), Fließgrenze 7.20 kg/qmm (gegen 3.70 für Pb mit 2.75% Ca, 4.10 mit 13 Sb, bei gleicher Härte). METALLBANK U. METALL. GES. A.-G. (*D. R.-P. 307672, 1. 11. 1917 [II]*). Hart und gießbar sind Legierungen von Pb mit etwas Ba (und Ca). UNITED LEAD CO. (*D. R.-P. 323854, 4. 10. 1917, Prior. 13. 8. 1915; Norw. P. 31902, 5. 3. 1920*). *Lurgi-Lagermetall*, mit etwa 4%, M. WAHLERT (*Met. 1920, 232*), etwa 3% Ba, übertrifft Zinnweißmetall mit 15% Sb und 5 Cu wesentlich an mech. und Gleiteigenschaften. J. CZOCHRALSKI (*Z. Met. 12, (1920) 371*). — Mit 6 und 8% Ba Monate an der Luft haltbar, mit 8% länger als Pb-Ca mit 3% Ca. METALLBANK U. METALL.

GES. A.-G. (I). Feilpulver der Legierung mit 3% Ba wird, wenn es zusammengehäuft (nicht, wenn es verteilt) ist, dunkel, quillt auf und entzündet Papier, selbst noch nach längerer Zeit. E. SCHEURER (*Chem. Ztg.* 34, (1910) 421). Von 4.5% Ba ab geht die Luftbeständigkeit immer mehr verloren; gegen 8% Ba Zerfall in ein graues Pulver. CZOCHRALSKI u. RASSOW. — W. zers. [welche Legierung?] bei gewöhnlicher Temp. GOLDSCHMIDT. — Saure Fl. und Gase greifen nur oberflächlich an. Techn. sind namentlich die Legierungen mit wenig Ba (z. B. 0.45%) brauchbar. METALLBANK U. METALL. GES. A.-G. (III).

B. Blei, Baryum und Sauerstoff. B¹. Baryumplumbit. BaPbO₂ (?). — Konnte fest nicht erhalten werden. G. ASTON (*J. Chem. Soc.* 59, (1891) 1093). — Sd. Ba(OH)₂-Lsg. bildet mit PbO eine dunkelgelbe Lsg., die beim Abdampfen ihre beiden Bestandteile gesondert [als Karbonate?] fallen läßt. KARSTEN.

B². Baryumplumbate. a) Von nicht angegebener Zusammensetzung. — Eintragen von Pb, das leicht schm., in die Lsg. von BaO in geschm. Alkalihydroxyd. Alkaliplumbat scheint daneben nicht zu entstehen. ST. MEUNIER (*Compt. rend.* 60, (1865) 1234). — Beim Erhitzen von BaO mit PbO wird lebhaft O aufgenommen. FRÉMY. Die Entstehung eines Plumbats scheint mindestens das Einhalten einer gleich bleibenden Temp. zu verlangen. SEIDEL (28).

b) Baryummetaplumbat. [BaPbO₃·xH₂O.] — 1. Einw. von BaO₂ auf PbO liefert einen grauen Körper, der infolge der Zers. durch W. nicht rein erhalten werden konnte. B. GRÜTZNER u. M. HÖHNEL (*Arch. Pharm.* 233, (1895) 520). — 2. Beim Kochen von PbO₂ mit Ba(OH)₂-Lsg. tritt erst auf Zusatz von Alkalihydroxyd ein weißer Nd. auf, aus dem sich beim Waschen mit W. orangegelbe kleine Kristalle mit allen Rkk. eines Plumbats abscheiden. Sie sind jedoch von kleinen Mengen eines beigemischten weißen Körpers nicht zu trennen. GRÜTZNER u. HÖHNEL. — 3. In geringer Menge und unrein. Man behandelt wiederholt große Mengen PbO₂ oder Pb₃O₄ mit nicht zu viel und nicht zu stark konz. Na₂C₂H₃O₂-Lsg. ohne Kochen, fällt das Filtrat mit h. 10% ig. Ba(NO₃)₂-Lsg., wäscht scharf mit h. W. und trocknet bei 120°. Reagiert schwach alkal. Macht sehr leicht Cl aus HCl und J aus KJ frei. 0.56 g verbrauchen 4 cem n.-KMnO₄ und geben 0.589 g BaSO₄ und 0.121 g PbSO₄. A. CHWALLA u. H. COLLE (*Z. anal. Chem.* 50, (1911) 229). — 4. Unrein als graues Pulver: Kochen von K₂PbO₃-Lsg. mit etwas überschüssigem BaO. O. SEIDEL (*Ueber einige Verbb. des Bleihyperoxyds (der Bleisäure)*, *Dissert., Breslau 1878*, 18; *J. prakt. Chem.* [2] 20, (1879) 203). — 5. Auf mit W. angerührtes c) wirkt Na₂O₂ sehr viel schwerer als auf Ca₂PbO₄. Die nicht unbedeutliche Beimengung von unverändertem Ba₂PbO₄ läßt sich durch wiederholtes Schlämmen nicht vollständig entfernen. Beim Auswaschen des weißen Bodensatzes mit W. zers. er sich unter Gelb- oder Orangefärbung. Dies wird auch beim Waschen mit 50% ig. A. nicht verhindert. Das Enderzeugnis ist ein Gemisch mit wechselnden Mengen PbO und PbO₂. GRÜTZNER u. HÖHNEL. — 6. Selbst wochenlanges Digerieren von c) mit KOH setzt (unähnlich der B. von CaPbO₃·4H₂O, S. 588) nicht um. GRÜTZNER u. HÖHNEL.

c) Baryumorthoplumbat. Ba₂PbO₄. — Konstitution Pb(O₂Ba)₂. G. KASSNER (*Arch. Pharm.* 228, (1890) 175). — Erhitzen eines innigen Gemenges gleicher Teile Ba(OH)₂ und PbO durch die Bunsenflamme oder von 2 Mol. BaCO₃ und 1 Mol. PbO auf helle Rotglut (Gebläse). — Schwarz. Unl. in W.; gibt mit der Zeit an W. etwas BaO ab. Unter Druck entstehen PbO₂ und Ba(OH)₂. Letzteres kann durch nachfolgende Einw. von (NH₄)-Salzen l. gemacht werden. Alkalien, NH₃ und Säuren zers.; HCl unter Entw. von Cl, die übrigen Säuren unter Abscheidung von PbO₂. Dieses bildet sich (Braunfärbung) durch das CO₂ feuchter Luft. Ebenso wirken Alkalicarbonate bei gewöhnlicher Temp. unter beträchtlicher Erwärmung; Alkalicarbonate beim Kochen. — Gef.

2.86% wirks. O (ber. 2.94). G. KASSNER (*Dingl.* 274, (1889) 141, 187, 230, 275; 278, (1890) 477; *Arch. Pharm.* 228, (1890) 110). [S. a. KASSNER (*Chem. Ind.* 13, (1890) 104.)]

C. *Baryumblenitrat*. — Ueber Schmelzen von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ mit $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ s. S. 246 (unten). — Die Löslichkeit von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in Wasser wird durch $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ herabgesetzt. F. W. KÜSTER (*Z. physik. Chem.* 16, 525; *J. B.* 1895, 182); H. EULER (*Ark. Kem. Min.* 1, (1903/4) 155). 100 g W. lösen bei 17° von dem Menge [in Klammern die Löslichkeit von reinem $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$] 44.90 g Gesamtsalz, davon 41.44 (52.76) g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ oder 0.250 (0.3188) g-Aeq. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und 0.0264 g-Aeq. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ oder 1000 g-Mol. W. 45.12 (57.45) g-Aeq. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und 4.76 g-Aeq. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. In 1 l Lsg. von D. 1.350 (1.405) sind bei 17° 418.1 g Gesamtsalz, davon 385.9 (485.1) g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ oder 2.332 (2.931) g-Aeq. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und 0.246 g-Aeq. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$; in 100 g Lsg. 30.985 g Gesamtsalz. EULER. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ wird durch wenig Ba, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ durch wenig Pb doppelbrechend. R. BRAUNS (*N. Jahrb. Miner.* 1883, II, 102). Die isomorphen Mischkristalle enthalten wenig Ba. K. RITTER VON HAUER (*J. prakt. Chem.* 98, (1866) 143). Sie zeigen (im Gegensatz zu den Fällen, in denen keine Isomorphie vorliegt) nur schwache Doppelbrechung. J. W. RETGERS (*Z. physik. Chem.* 9, (1892) 397). Die Pyramiden mit der Oktaederfläche als Basis haben wesentlich stärkere Doppelbrechung und enthalten wesentlich mehr Pb als die den Würfelflächen entsprechenden. Die Kristalle sind trotz ihrer Durchsichtigkeit und Klarheit nicht einheitlich, sondern haben Sanduhrstruktur. P. GAUBERT (*Compt. rend.* 143, (1906) 776; *Bull. soc. franç. minér.* 39, (1909) 141; *C.-B.* 1907, I, 214). Kleine Splitter können noch doppelbrechend sein. H. AMBRONN u. M. LE BLANC (*Sächs. Ber.* 1894, 173; *Z. physik. Chem.* 22, (1897) 124, 128 [II]). S. dazu F. W. KÜSTER (*Z. physik. Chem.* 16, (1895) 525). Erhitzen auf 150° bis 200° ändert nicht die Stärke der Doppelbrechung und die Orientierung der Elastizitätsachsen. AMBRONN u. LE BLANC (II, 130). Ueber die Natur des Isomorphismus bei den Kristallen s. a. BODLÄNDER (*C.-B.* 1895, I, 870); (auch Löslichkeit) A. FOCK (*Z. Kryst.* 28, (1897) 365). Zusammenhang zwischen Lsg. und Mischkristallen: HERTZ (*Dissert.*, Berlin 1895, 15); A. FOCK (*Z. Kryst.* 28, (1897) 365).

D. *Blei, Baryum und Schwefel*. a) *Baryumbleisulfid*. — Beim Weißglühen gleicher Mol. BaS und PbS im Kohlentiegel verflüchtigt sich das meiste PbS. Es bleibt ein braunrotes fettglänzendes gut geschm. blasiges Gemisch von rotem Pulver zurück. FOURNET. Aus 15 T. PbS und 15 T. BaSO_4 erhält man im Kohlentiegel bei Weißgluth unter Verdampfung von PbS und Reduktion von etwas Pb 17 T. eines schmutzig gelben nicht metallglänzenden Körpers von blättrigem Bruche. W. zieht daraus BaS aus unter Zurücklassung von 10% PbS. BERTHIER.

b) *Baryumsulfat mit Bleihydroxyd*. $3\text{BaSO}_4, \text{Pb}(\text{OH})_2$ [?]. — Eine Adsorptionsverb. von annähernd dieser Zus. entsteht durch anhaltendes Schütteln von stark übersättigter basischer Bleiacetatlg. mit gefälltem BaSO_4 . — Als Farbstoff wegen mangelhafter Deckkraft wertlos. NH_4Cl -Lsg. entzieht das $\text{Pb}(\text{OH})_2$, Rohrzuckerlg. nicht. E. EUSTON (*J. Ind. Eng. Chem.* 6, (1914) 383).

c) *Baryumbleisulfat*. — Aus der Schmelze von BaSO_4 und PbSO_4 in Na_2SO_4 bleibt die Verb. beim Ausziehen mit W. in gut ausgebildeten Kristallen zurück. H. LE CHATELIER (*Compt. rend.* 123, (1896) 746; *Z. physik. Chem.* 22, (1897) 250).

d) *Baryumbleidithionat* [?]. — Die festen Bestandteile lösen sich beim Digerieren mit W. nicht. RAMMELSBERG. — Aus den Lsgg. der Einzelsalze *Mischkristalle*. Durch Verdunsten einer Lsg. von 1 T. $\text{BaS}_2\text{O}_6, 4\text{H}_2\text{O}$ und 6 T. $\text{PbS}_2\text{O}_6, 4\text{H}_2\text{O}$ bei -2° bis $+5^\circ$ in der Leere entstehen 6 bis 15% PbS_2O_6 enthaltende durchsichtige monokline Kristalle, die denen des reinen $\text{BaS}_2\text{O}_6, 4\text{H}_2\text{O}$ gleichen. G. WYROBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* 8, (1885) 82; *Ann. Chim. Phys.* [6] 8, (1886) 377). [S. zu den Formen auch R. BRAUNS (*N. Jahrb. Miner.* 1885, I, 96).] — Unrein durch $\text{K}_4\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_6)_3$ aus $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ nach einigen Minuten. Ist mit BaS_2O_6 gemengt, weil die $\text{K}_4\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_6)_3$ -Lsg. freies $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6$ enthält. — Kristallinischer Nd. C. RAMMELSBERG (*Pogg.* 56, (1842) 313).

E. *Bleihaltiges Baryumselenid*. Selenbaryumblei-„Phosphor“. — Bleihaltiges BaSe (erhalten durch 8 Min. langes Glühen von 2 g BaSe mit 0.09 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ und 0.0009 g Pb, nach dem Anfeuchten mit A. in die Form eines Segerkegels gepreßt) zeigt rotes Nachleuchten, das sehr schnell abklingt. Das Bandenmaximum liegt bei etwa 620 μ . Das Nachleuchten ist bei -180° schwach, bei -78° am stärksten. Nur in der Leere haltbar. W. E. PAULI (*Ann. Phys.* [4] 3S, (1912) 876). Ein aus 15 g BaCO_3 und 5 g krist. Se mit PbSe hergestellter „Selenphosphor“, der auf 1 g BaSe (einschließlich Füllstoff) 0.00028 g Pb und 0.1 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ enthält, zeigt bei 12 Min. Glühdauer dunkelgelbe Eigenfarbe der Phosphoreszenz und nach Belichtung mit dem Zinkfunkenphosphoroskop gelbrotes Nachleuchten von kurzer Dauer. F. KITTELMANN (*Ann. Phys.* [4] 46, (1915) 193).

F. *Blei, Baryum und Fluor*. — Die el. Leitfähigkeit von pulverigem, zu Pastillen gepreßtem PbFl_2 wird durch BaFl_2 (5%) unwesentlich erhöht, stärker, wenn die Pastille des Gemenges vorher längere Zeit hoch erhitzt wird, aber sehr viel weniger als durch KFl [S. 529]. M. LE BLANC (*Z. Elektrochem.* 1S, (1912) 551).

G. *Blei, Baryum und Chlor*. a) *Baryumbleichloride*. a¹) *Schmelzen*. — BaCl_2 gibt mit PbCl_2 [wahrscheinlich, O. RUFF u. W. PLATO (*Ber.* 36, (1903) 2363, 2368)] Mischkristalle in allen Verhältnissen. Beginn der Erstarrung der Gemische:

| % PbCl_2 | 100 | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 | 5 | 3 | 0 |
|-------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| t° | 495 | 514 | 548 | 570 | 620 | 700 | 730 | 800 | 860 | 906 | 928 | 940 | 960 |

Ende der Erstarrung 500° , 512° , 525° bei 90, 80, 70% PbCl_2 . Umwandlung des BaCl_2 bei 923° , 912° , 913° (0, 3, 5% BaCl_2). C. SANDONNINI (*Atti dei Linc.* [5] 20, (1911) II, 646; *Z. anorg. Chem.* 72, (1911) 162). — D. der geschm. Mischung aus N Mol. PbCl_2 und (1-N) Mol. BaCl_2 , 3.46—0.000 266 64 t + (2.04—0.001 t) N. R. LORENZ, H. FREI u. A. JABS (*Z. physik. Chem.* 61, (1908) 468).

a²) BaPbCl_4 [?]. — Aus Lsgg. durch schwache el. Ströme. [Vgl. Pb, K und Br, S. 536.] — Seidenglänzende Kristalle. BECQUEREL (*Compt. rend.* 34, (1852) 29).

b) *Baryumbleioxychlorid* (?). — Aus mit PbO erhitzter k. gesättigter BaCl_2 -Lsg. scheiden sich sehr feine zu Sternen vereinigte Nadelchen ans, die nach schnellem Trocknen zwischen Papier eine Verb. von wenig BaCl_2 mit Bleioxychlorid zu sein scheinen. Beim Waschen mit einer sehr kleinen Menge W. hinterbleibt nur Bleioxychlorid [$3\text{PbO}, \text{PbCl}_2, 3\text{H}_2\text{O}$?]. Die ziemlich stark alkal. Mutterlauge gibt mit überschüssigem k. W. $3\text{PbO}, \text{PbCl}_2, 3\text{H}_2\text{O}$. G. ANDRÉ (*Compt. rend.* 104, (1887) 359).

c) *Baryumbleichlorat*. — Mischkristalle scheiden sich bei Zusatz konz. $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ -Lsg. zu einer von $\text{Pb}(\text{ClO}_3)_2$ ab. W. H. SODEAU (*J. Chem. Soc.* 77, (1900) 717).

H. *Baryumbleijodid*. $\text{BaPb}_2\text{J}_6, x\text{H}_2\text{O}$. α) *Wasserfrei*. — Aus β) bei 100° . Bildungswärme $\text{BaJ}_2, 2\text{PbJ}_2$ — 16.70 WE. — Gelb, in der Hitze rötlich. Feuchte Luft führt allmählich in β) über. Lösungswärme + 8.30 WE. A. MOSNIER (*Compt. rend.* 120, (1895) 446; *Ann. Chim. Phys.* [7] 12, (1897) 396 [II]).

β) *Mit 7 Mol. H_2O* . — Aus gesättigter Lsg. von PbJ_2 in sd. konz. BaJ_2 -Lsg. bei langsamem Erkalten. Bildungswärme $\text{BaJ}_2, 2\text{PbJ}_2, 7\text{H}_2\text{O}$ fl. + 16.59 WE.; fest 6.58. — Gelblichweiße lange Prismen mit sehr starker positiver Doppelbrechung und Längsanslöschung. Bei 100° wasserfrei. [Siehe α .] Lösungswärme in 40 T. W. von 15° + 8.29 WE. W., Methyl- und Aethylalkohol sowie Ae. wirken wie auf $(\text{NH}_4)_4\text{Pb}_3\text{J}_{10}, 6\text{H}_2\text{O}$ [S. 400]. 1000 g W. oder Alkohole enthalten in g:

| | Wasser | | | Methylalkohol | | | Aethylalkohol | | |
|----------------------------------|--------|------|-------|---------------|------|------|---------------|------|------|
| bei t° | 15 | 28 | 38 | 15 | 28 | 38 | 15 | 28 | 38 |
| BaJ ₂ , gesamt | 72.2 | 108 | 170 | 37.4 | 56 | 89 | 35.5 | 54 | 87 |
| PbJ ₂ | 1.8 | 7.5 | 16 | 1 | 4 | 8.7 | 0.9 | 4 | 8 |
| BaPb ₂ J ₆ | 5.04 | 21 | 44.8 | 2.8 | 11.2 | 24.3 | 2.5 | 11.2 | 22.4 |
| BaJ ₂ , frei | 68.9 | 94.5 | 141.2 | 35.6 | 48.8 | 73.4 | 33.9 | 56.8 | 72.6 |

MOSNIER (II, 396).

MOSNIER.

| | | | |
|---|--------|-------|-------|
| Ba | 9.520 | 9.71 | 9.61 |
| Pb | 28.769 | 28.22 | 28.54 |
| J | 52.953 | 52.71 | 52.73 |
| H ₂ O | 8.756 | 8.75 | 8.76 |
| BaPb ₂ J ₆ ·7H ₂ O | 99.998 | 99.39 | 99.64 |

J. Blei, Baryum und Kohlenstoff. 3BaCO₃·2Pb(OH)₂(?). — Eine Adsorptionsverb. von annähernd dieser Zus. entsteht entsprechend 3BaSO₄·Pb(OH)₂ [S. 581]. — Gleich dieser Verb., steht aber als Farbstoff dem Bleiweiß nahe. EUSTON.

K. Blei und Baryum mit Alkalimetallen. a) Mit Kalium. — Härter und luftbeständiger als Pb-Ba. Von andern Metallen (einzelnen oder mehreren) können noch Na, Sr, Mg, Sb, Zn, Sn, Cu zugegen sein. H. HANEMANN u. W. STOCKMEYER (D. R.-P. 339 640, 5. 10. 1915).

b) Mit Natrium. — Wie a). HANEMANN u. STOCKMEYER. — Zähigkeit, Schmelzbarkeit und Gießbarkeit von Pb-Ba mit höchstens 10 % Ba werden [s. a. S. 579] durch Ersatz eines Teils des Ba durch Na verbessert. Brauchbar als Lagermetalle, für Geschoßkugeln, Bleikabelmäntel, Akkumulatorenplatten. METALLBANK U. METALLURGISCHE GES. A.-G. (D. R.-P. 301 380, 19. 1. 1917). Widerstandsfähig gegen saure Dämpfe und Fl., also brauchbar für Ventilatoren, Säurepumpen usw. METALLBANK U. METALL. GES. A.-G. (D. R.-P. 307 672, 1. 11. 1917).

Blei und Strontium.

A. Bleistrontium. — [Für die Darst. der Legierungen dürfte dasselbe wie für Pb-Ba, S. 579, und Pb-Ca, S. 585, gelten.] — Legierungen mit weniger als 10 % Sr gleichen denen des Ba, sind aber etwas weicher, dagegen härter als die des Ca. METALLBANK U. METALL. GES. A.-G. (D. R.-P. 301 380, 19. 1. 1917). Eine etwas Cu enthaltende erwähnt UNITED LEAD CO. (D. R.-P. 323 853, 10. 2. 1917; Prior. 2. 8. 1915).

B. Blei, Strontium und Sauerstoff. B¹. Strontiumplumbite(?). — Eine feste Verb. konnte nicht dargestellt werden. E. ASTON (J. Chem. Soc. 59, (1891) 1093).

B². Strontiumplumbate. a) Strontiummetaplumbat. [SrPbO₃]. — Die Einw. von Pb auf die Lsg. von SrO in geschm. Alkalihydroxyd verläuft wie bei BaO [S. 580]. MEUNIER. — Für die Einw. von PbO₂ auf Sr(OH)₂ und von Na₂O₂ sowie KOH auf b) gilt dasselbe wie bei der Ba-Verb. [S. 580]. GRÜTZNER u. HÖHNEL (520).

b) Strontiumorthoplumbat. Sr₂PbO₄. — Darst. und Eigenschaften wie bei Ba₂PbO₄, nur schokoladenbraun und durch feuchte CO₂-haltige Luft nicht zers. G. KASSNER (Arch. Pharm. 228, (1890) 112). [S. a. die Literatur bei Ba₂PbO₄, S. 581.]

C. Strontiumbleinitrat. — Isomorphe Mischkristalle enthalten wenig Blei. K. RITTER von HAUER (J. prakt. Chem. 98, (1866) 143). Es lassen sich stark bleihaltige herstellen. Zusammenhang zwischen dem Gehalt an Sr(NO₃)₂ in der Lsg. und in den Kristallen: HERTZ (Dissert., Berlin 1895, 17); A. FOCK (Z. Kryst. 28, (1897) 370).

D. *Blei, Strontium und Schwefel.* a) *Strontiumbleithiosulfat.* — PbS_2O_3 löst sich reichlich in wss. SrS_2O_3 . Aus der nicht kristallisierenden Lsg. scheidet A. einen Sirup ab. RAMMELSBURG.

b) *Strontiumbleidithionat.* $(\text{Sr,Pb})\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. — Die Mischkristalle sind, wie die Kristalle der einfachen Salze, hexagonal, und zwar trapezoedrisch-tetartoedrisch, tafelförmig nach der Basis. Messungen: H. DE SÉNARMONT (*Pogg.* 86, (1852) 35); auch bei RAMMELSBURG (*Die neuest. Forsch. in der krystallogr. Chem., Leipzig 1857*, 22). Die Brechungsexponenten des $\text{SrS}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ändern sich proportional der Menge des zugemischten $\text{PbS}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. A. FOCK (*Z. Kryst.* 4, (1880) 596). S. a. BODLÄNDER (*Ueber das opt. Drehungsvermögen isomorpher Misch. aus den Dithionaten des Pb und des Sr, Dissert., Breslau 1882*). Verlauf der Dispersion der Doppelbrechung: H. AMBRONN (*Z. Kryst.* 52, 48; *C.-B.* 1913 I, 1262; *Koll. Z.* 18, (1916) 90). Natur der Lsgg. bei 25° nach A. FOCK (*Z. Kryst.* 28, (1897) 338):

| | | | | | | | | | | | | |
|--------------|--------|--------------------------|--------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Feste Phase; | Mol.-% | PbS_2O_6 | 0.0 | 0.30 | 3.87 | 9.84 | 19.26 | 23.73 | 32.24 | 49.97 | 100.00 | |
| Lsgg. | { | Mol.-% | PbS_2O_6 | 0.0 | 1.05 | 15.31 | 46.80 | 62.30 | 75.75 | 78.09 | 83.29 | 100.00 |
| | | g/l | PbS_2O_6 | 0.0 | 2.97 | 40.82 | 149.2 | 256.1 | 310.3 | 373.7 | 509.5 | 374.3 |
| | | g/l | SrS_2O_6 | 145.6 | 151.2 | 152.5 | 114.5 | 85.0 | 67.0 | 70.8 | 45.6 | 0.0 |
| | | D. | 1.1126 | 1.1184 | 1.1503 | 1.2147 | 1.2889 | 1.3252 | 1.3726 | 1.4671 | 1.6817 | |

E. *Bleihaltiges Strontiumselenid.* — *Selenstrontiumblei-„Phosphor“.* — Durch 12 Min. langes Glühen von 2 g SrSe mit 0.1 g Li_3PO_4 und 0.00028 g Pb (mit Hilfe von A. in Form eines Segerkegels gebracht) erhält man einen an der Luft außerordentlich schnell verderbenden „Phosphor“. Er zeigt himmelblaues Nachleuchten. Die blaue Bande hat bei $\lambda = 475 \mu\mu$ ein Maximum; Dauer bei -180° , schwächer bei -78° , fast momentan bei $+15^\circ$. W. E. PAULI (*Ann. Phys.* [4] 38, (1912) 876). — Ein aus 10 g SrCO_3 und 5 g krist. Se mit PbSe hergestellter „Phosphor“, der auf 20 g SrSe (einschließlich Füllstoff) 0.00028 g Pb enthält, zeigt bei 8 Min. Glühdauer fast weiße Eigenfarbe der Phosphoreszenz und nach Belichtung mit dem Zinkfunkenphosphoroskop grünes und grünblaues Nachleuchten von ziemlich beträchtlicher Dauer. Zusatz von 0.1 g Li_3PO_4 auf 0.00042 g Pb macht (bei 10 Min. Glühdauer) nur das Nachleuchten ausgesprochener grün. Die Verschiebung des Maximums der Emission nach längeren Wellen gegenüber dem Pb-Ca-Se-Phosphor entspricht nicht der Regel. F. KITTELMANN (*Ann. Phys.* [4] 46, (1915) 193, 195).

F. *Blei, Strontium und Chlor.* a) *Strontiumbleichlorid.* — Mischkristalle aus den Schmelzen von SrCl_2 und PbCl_2 in allen Verhältnissen. SANDONNINI. [S. Pb, Ba, Cl, S. 582.]

b) *Strontiumbleioxychlorid.* $\text{SrPb}_2\text{O}_2\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. — Aus der gesättigten Lsg. von PbO in sd. konz. SrCl_2 -Lsg. wie die Ca-Verb. [S. 593]. Die ziemlich stark alkal. Mutterlauge gibt mit überschüssigem k. W. $3\text{PbO} \cdot \text{PbCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. — Kaum gefärbte glänzende Kriställchen. — Gef. 12.24% Sr, 60.10 Pb, 10.17 Cl (ber. 12.59, 59.61, 10.22). G. ANDRÉ (*Compt. rend.* 104, (1887) 360).

G. *Strontiumbleijodid.* $\text{SrPb}_2\text{J}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. a) *Wasserfrei.* — Aus β) bei 100° . Bildungswärme $\text{SrJ}_2 \cdot 2\text{PbJ}_2 - 3.35$ WE. — In der Hitze lebhaft rot wie HgJ_2 . Nimmt aus feuchter Luft W. auf, zerfließt und dissoziiert. Lösungswärme in 40 T. W. von $15^\circ + 17.55$ WE. A. MOSNIER (*Compt. rend.* 120, (1895) 446; *Ann. Chim. Phys.* [7] 12, (1897) 399 [II]).

β) *Mit 7 Mol. H_2O .* — Aus der gesättigten zitronengelben Lsg. von PbJ_2 (nachdem es aufgequollen ist) in der sd. Lsg. von 80 g SrJ_2 in 70 g W. nach einem Tage. Die Lsg. bleibt zunächst übersättigt. Bildungswärme $\text{SrJ}_2 \cdot 2\text{PbJ}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ fl. $+ 12.85$ WE., fest $+ 2.84$. — Rötlichgelbe reguläre Oktaeder. Zeigen nach einigen Tagen am Licht in der Mutterlauge, die rot wird, braunrote Reflexe (wie die Platincyanide des Y und Er) durch B. von $\text{SrJ}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$. Erhitzen entwässert. [Siehe a.)] Lösungswärme $+ 4.70$ WE. Zers. sich durch W., A. und Ae. wie $(\text{NH}_4)_4\text{Pb}_3\text{J}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ S. 400]. MOSNIER (II, 398).

| | MOSNIER. | | |
|---|----------|-------|-------|
| Sr | 6.29 | 6.34 | 6.30 |
| Pb | 29.79 | 29.57 | 29.76 |
| J | 54.84 | 54.60 | 54.66 |
| H ₂ O | 9.07 | 9.02 | 9.05 |
| SrPb ₂ J ₆ ,7H ₂ O | 99.99 | 99.53 | 99.77 |

H. *Strontiumbleicarbonat*. (Sr,Pb)CO₃. — Cerussit aus der Terrible-Grube, Isle, Custer Co., Colorado, (grauweiße, stellenweise bernsteinfarbene kristallinische M.M., D. 6.409) hat 4.48% SrCO₃ isomorph beigemischt. C. H. WARREN (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 16, (1903) 337).

J. *Blei und Strontium mit andern Metallen*. a) *Mit Alkalimetallen*. — Eigenschaften und Verwendbarkeit wie bei Pb-Ba-K oder -Na [S. 583].

b) *Mit Baryum*. — (Ba,Sr,Pb)(NO₃)₂. — Optisches Verhalten: H. AMBRONN u. M. LE BLANC (*Sächs. Ber.* 1894, 180).

Blei und Calcium.

I. *Bleicalcium*. A. *Allgemeines und Verschiedenes*. a) *Darstellung*. — 1. Aus den Bestandteilen; leicht über dem Schmp. des Pb. H. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [7] 18, (1899) 295). Großer Verlust an Ca. B. SETLIK (*Chem. Ztg.* 29, (1905) 219). Unter geschm. Pb wird Ca getaucht. MASCHINENBAU-ANSTALT HUMBOLDT (*D. R.-P.* 297 210, 10. 10. 1915). Die Luft ist möglichst abzuhalten. Das Ca löst sich im geschm. Pb unter Feuererscheinung. Bei niedriger Temp. bleibt das Ca auf der Schmelze schwimmen und oxydiert sich so stark, daß es sich später auch über 700° nicht mehr löst. Man trägt in geschm. Pb bei etwa 700° durch die Bohrung eines Stopfens, der das Schmelzrohr verschließt, unter jedesmaligem Verstöpfeln der Bohrung Ca in Stückchen von 0.2 g ein, wobei es sich schnell löst und die Temp. dann jedesmal um bis 250° steigt, und rührt ständig, um Seigern, das in Schmelzen mit mehr als 6.0% Ca auftritt, zu beseitigen. Der Abbrand ist bis etwa 8% Ca unbedeutend. Die Schmelzröhren aus Jenaer Glas und ihre Schutzhöhren aus Porzellan werden beim Eintragen des Ca (infolge der bedeutenden Temp.-Steigerung) zerstört. L. DOŃSKI (*Z. anorg. Chem.* 53, (1908) 208). — 2. *Elektrolyse* von geschm. CaCl₂ mit geschm. Pb als Kathode. Ist bisher der beste Weg für Ca-reichere Legierungen. L. HACKSPILL (*Compt. rend.* 143, (1906) 227). Preßt man die Anode aus einer Mischung von C und CaC₂, so wird das die Isolationen stark angreifende Cl an Ca gebunden und die Badspannung sehr stark herabgedrückt. METALLBANK U. METALLURG. GES. A.-G. (*D. R.-P.* 334 475, 29. 5. 1919). So wird jetzt technisch gearbeitet. [Privatmitteilung.] Der Elektrolyt erhält einen Zusatz von KCl, der zur Darst. Ca-reicher Legierungen größer (höherer Schmp.) als für ärmere sein muß. Er wird durch Widerstandserhitzung in einem eisernen Tiegel eingeschm. Dann wird Pb eingetragen. Anode Graphitstab. Kühlung des Gefäßes von außen mit W. Aus dem Eutektikum (Schmp. 630°) 85% CaCl₂ + 15 KCl [mit 4 Amp./qcm und 24 Volt?] Legierungen mit 5.8 und 10.2% Ca unter 39 und 33% Stromausbeute: aus 60% CaCl₂ + 40 KCl (Schmp. 740°) bei möglichst langer Dauer unter 22% Stromausbeute eine ziemlich gleichmäßige Legierung mit 81.9% Ca, die lose auf einer Schicht mit 3.4% Ca lagert. Die erste Legierung enthält 1.43% K, die zweite 0.95. W. MOLDENHAUER u. J. ANDERSEN (*Z. Elektrochem.* 19, (1913) 446). — 3. Aus PbCl₂ durch Ca mittels Zündung [S. 339]. PERKIN u. PRATT. Erhitzen des Gemenges in einem verschraubten mit MgO ausgefütterten Eisentiegel. Aus 100 g PbCl₂ und 40 g Ca 30 g Legierung mit 21% Ca unter einer schwammigen M. aus CaCl₂, CaO und Ca₃N₂. Beim Eintragen von Stückchen Ca in geschm. PbCl₂ Explosionen. Blei-

reichere Legierungen durch Erhitzen der 21%ig. mit Pb [s. Pb_3Ca_2]. HACKSPILL. — 4. PbO wird in sehr kleinen Mengen in geschm. CaC_2 eingetragen. Legierungen mit 2.6% Ca. J. N. PRING (*J. Chem. Soc.* 87, (1905) 1538). Auf andere Weise Legierungen mit bis 1% Ca. MOISSAN (*Compt. rend.* 125, (1897) 839); KUGELGEN (*Z. Elektrochem.* 7, (1901) 541, 557, 573). — 5. Man setzt Pb-Na zu überschüssigem im Tontiegel bei starker Rotglut schm. $CaCl_2$. Die Legierung hatte 81.10% Pb, 17.10 Ca, 0.32 Na, 0.52 Si + Sn, 0.38 Mg. H. CARON (*Compt. rend.* 48, (1859) 440; *Ann.* 111, (1859) 114). — 6. Aus Bleisalzen durch CaC_2 bei 400°; aus $PbCrO_4$ neben Chrom. M. TARUGI (*Gazz. chim. ital.* 29, (1899) I, 512).

b) *Das System.* — Der Schmp. des Pb wird durch Ca nicht merklich erniedrigt, denn die Legierungen mit 9 bis 25 At.-% Ca zeigen am Ende der Krist. einen Haltepunkt beim Schmp. des reinen Pb: Eutektikum [Pb_3Ca -Pb]. Die Kurve der beginnenden Erstarrung steigt von 0% Ca (330°) steil an, und zwar bei 2.0% (9.2 At.-%) Ca auf 548°, bei 4.3 (18.8)% auf 617°, bis 6.0% (24.6 At.-%) Ca auf 649°. Die hier sich ausscheidende Verb. Pb_3Ca [s. a. unter B, a)] bildet bei steigendem Gehalt der Schmelzen an Ca (nur bis 12% untersucht) Mischkristalle bis etwa 6.7% (27.5 At.-%) Ca. Eutektikum (C) des gesättigten mit einem unbekanntem Kristalliten bei etwa 9% (35 At.-%) Ca und 625°. Entsprechend zeigen u. Mk. die Legierungen mit 0 bis 24.6 At.-% Ca (auch ungeätzt) helle abgerundete Kristalle von Pb_3Ca in der dunklern Pb-Grundmasse, bei 30.6 At.-% Ca umgeben von Lamellen des an der Luft schnell dunkel werdenden Eutektikums C. In diesem scheiden sich bei 36 bis 41 At.-% Ca primär die dunkeln abgerundeten Kristallite unbekannter Zus. aus. DOŃSKI. [S. a. BAAR, Nachtrag.]

c) *Eigenschaften.* — Kristallinisch und sehr spröde. SETLICK. Bei 82% Ca etwa Farbe und Glanz des Ca; ziemlich weich. MOLDENHAUER u. ANDERSEN. Auf frischer Schnittfläche glänzend, an der Luft schnell matt. Weniger leicht hämmerbar als Pb und härter. HACKSPILL. Bis 4% Ca härter als Pb und nicht brüchig; mit mehr Ca brüchig. DOŃSKI. Ca-arme Legierungen sind hart und gießbar. UNITED LEAD CO. (*Norw. P.* 31 900, 5. 3. 1920). Bei 2.75% Ca Brinellhärte 16.4; Fließgrenze 3.70 kg/qmm. METALLBANK U. METALL. GES. A.-G. (*D. R.-P.* 307 672, 1. 11. 1917). Damit die Härte wie die des Pb-Sb (17 Brinell) wird, muß viel Ca zugegen sein. Die Legierung verliert Ca leicht beim Umschmelzen. F. C. FRARY u. ST. N. TEMPLE (*Chem. Met. Engng.* 19, (1918) 523). — Als Lagermetall wird die Legierung mit etwa 3% Ca benutzt. M. WAHLERT (*Met.* 1920, 232), mit etwa 2.5% Ca benutzt. Sie teilt die Vorzüge der Ba-Legierung [s. 579], steht ihr an mech. Eigenschaften etwas nach, übertrifft sie aber schmelztechn. etwas. CZOCHRALSKI. [S. a. Nachtrag.] Wesentlich sind in diesen Lagermetallen, HART (*Metall-Techn.* 46, (1920) 73), im besondern in dem noch andere Bestandteile anweisenden bei etwa 370° schm. „Calciumlagermetall“ von Schaefer & Schael, die harten (aber etwas weniger hart als Schmiedeeisen) Pb-Ca-Kristalle, die die eigentliche Lauffläche darstellen und in einer schmiegsamen Grundmasse liegen, die fester als Pb ist. (*Met.* 1919, 299). Ein Lagermetall enthält neben Pb-Ca geringe Mengen Al oder Cu, UNITED LEAD CO. (*D. R.-P.* 323 856, 10. 2. 1917; Priorität 26. 7. 1915); etwas Cd und Bi. MASCHINENBAU-ANSTALT HUMBOLDT.

Die Legierungen mit weniger als 10% Ca bleiben einige Zeit im Exsikator unverändert, die andern zerfallen allmählich in schwarze Pulver. DOŃSKI. Die Legierung mit 82% Ca überzieht sich unter Paraffinöl in Wochen mit einer dunkeln Schicht, unter der der Metallglanz erhalten ist. MOLDENHAUER u. ANDERSEN. — Starkes Erhitzen im Kohlentiegel zers. die Legierung mit 17% Ca nicht. CARON. Bei 900° bis 1000° in der Leere

nimmt der Ca-Gehalt der 21%ig. Legierung in 20 Min. kaum zu. Erhitzen an der Luft bedeckt mit einer Schicht von CaO und Ca_3N_2 . HACKSPILL.— Feuchte Luft und W. wirken ähnlich wie auf Pb-Mg, aber nicht so schnell, E. A. ASHCROFT (*Trans. Faraday Soc.; Chem. Met. Engng.* 20, (1919) 594). W. greift in der Kälte langsam; sd. schnell an unter B. von CaO und Pb-Pulver, HACKSPILL; erst Legierungen von 6% Ca ab, DOŃSKI; von 17% Ca ab lebhaft. CARON.— C wird von der Legierung mit 1% Ca aufgenommen und kann durch W.-Dampf bei schwacher Rotglut als Diamant (wahrscheinlich) abgeschieden werden. C. V. BURTON (*Nat.* 72, (1905) 397; *Z. Kryst.* 43, (1907) 617).

B. *Einzelne Verbindungen.* a) Pb_3Ca . — S. a. unter A. — Beweis für die B. aus dem Schmelzfluß: Die Schmelzkurve hat zwischen 24.6 und 26.4 At.-% Ca einen ausgeprägten Höchstpunkt. Die Zeitdauer der eutektischen Krist. wird bei 330° und 25.5 At.-% Ca Null. — U. Mk. helle abgerundete Kristalle. Schmp. 648°. K. und h. W. zers. nicht merklich. — Gef. 6.5% Ca [ber. 6.05]. DOŃSKI.

b) Pb_3Ca_2 . — Aus 10 g Pb-Ca mit 21% Ca und 20 g Pb bei 950° bis 1100° in der Leere (1 1/2 Stdn.). — Kristallinisch. D^{19} . 7.6. Schmp. 775°. HACKSPILL (228).

| | HACKSPILL. | | |
|--------------------------|------------|------|-------|
| Pb | 88.49 | 88.0 | 88.0 |
| Ca | 11.51 | 11.8 | 12.1 |
| Pb_3Ca_2 | 100.00 | 99.8 | 100.1 |

Die erste Probe von oben, die zweite von unten aus dem Eisenschiffchen. HACKSPILL.

II. Blei, Calcium und Sauerstoff. II^a. Allein. A. *Calciumplumbite* (?).

— Normale nicht bekannt.

B. *Calciumplumbate.* a) *Von unbekannter Zusammensetzung.* — 1. Aus geschm. Pb und glühendem CaO unter Luftzutritt. So entsteht allgemein Erdalkaliplumbat. J. MARX (*D. R.-P.* 79454, 4. 3. 1893). — 2. Eintragen von Pb in die Lsg. von CaO in geschm. Alkalihydroxyd [s. die Ba-Verb., S. 580]. MEUNIER. — 3. Beim Erhitzen von CaO mit PbO wird lebhaft O aufgenommen. FRÉMY. Die Entstehung eines Plumbats scheint mindestens das Einhalten einer gleich bleibenden Temp. zu verlangen. SEIDEL (28). — Die nach e, γ) entstehenden Verb. sind bei weniger als 2 Mol. CaO und 1 Mol. PbO_2 brauner als Ca_2PbO_4 . CRUM.

b) $\text{CaPb}(\text{PbO}_4)$. *Calciumbleiorthoplumbat.* — Man erhitzt eine innige Mischung aeq. Mengen (5.6 und 22.3 g) von CaO und ausgeglühtem PbO im Kölbchen aus schwer schm. Glase mit flachem Boden unter langsamem Durchleiten CO_2 -freier Luft im Luftbad 40 Stdn. auf 450° bis 480° oder nach dem Anfeuchten mit W. zunächst 20 Stdn. und nach nochmaligem Mischen und Befeuchten weitere 3 Stdn. Die M., von der 0.1 g bei Dest. mit KJ und HCl so viel J frei macht, daß 3.45 ccm 0.1 n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ verbraucht werden, enthält noch 3.58% CaO und 3.28% CaCO_3 . Das 93.14%ige Präparat erfordert theor. 3.59 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — Ziegelrotes lockeres Pulver, etwas heller als Mennige. Nach Erhitzen auf mindestens 540° (kalt) dunkel fleischfarben, wohl wegen B. von Ca_2PbO_4 . Indessen verbraucht dann 0.1 g noch 2.67 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, wohl weil durch die Ggw. von freiem CaO ein Teil des durch Zers. entstandenen PbO gleichfalls in Ca_2PbO_4 übergeht. Unl. in Wasser. G. KASSNER (*Arch. Pharm.* 241, (1903) 144).

c) $3\text{CaO}, 4\text{PbO}_2$ (?). — Unbekannt. Bekannt ist das saure Salz $\text{Ca}_2\text{H}_2\text{Pb}_4\text{O}_{11}$. [S. unter II^b.]

d) $\text{CaO}, \text{PbO}_2, x\text{H}_2\text{O}$. *Calciummetaplumbat.* $\text{CaPbO}_3, x\text{H}_2\text{O}$. α) *Wasserfrei.* — Ueber die B. beim Verblasen von Bleierzen s. S. 33 unten, 34. — Ist aus gleichen Mol. CaO und PbO durch Glühen an der Luft nicht zu erhalten [s. unter b)], vielleicht aber

unter 500°. — Man erhitzt $\text{Ca}_2\text{PbO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ auf 250° unter Ausschluß des CO_2 der Luft (in einem mit Asbestpfropfen lose verschlossenen Rohr). Es gehen 3 Mol. H_2O fort (gef. 11.8%, ber. für die 97%ige Verb. 12.36, für die reine 12.75) und hinterbleibt ein Gemenge gleicher Mol. CaPbO_3 und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (gef. 17.05% $\text{Ca}(\text{OH})_2$, her. 17.6). Das $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wird durch CO_2 -freies W. entfernt. — Auch aus δ . — Hell schokoladenbraunes Pulver. Glühen zers. in Ca_2PbO_4 , PbO und O . W. löst nicht; gibt nach längerer Zeit γ . G. KASSNER (*Arch. Pharm.* **233**, (1895) 502 [IV]).

β) *Mit unbekanntem Wassergehalt.* — Beim Kochen von alkal. K_2PbO_2 -Lsg. mit CaO bindet 1 Mol. CaO annähernd 1 Mol. PbO_2 , ohne daß die gelbbraune Verb. rein ist. O. SRIDEL (*Ueber einige Verbb. des Bleihyperoxyds (der Bleisäure)*, *Dissert.*, Breslau 1878, 181; *J. prakt. Chem.* [2] **20**, (1879) 203).

γ) *Mit 2 Mol. H_2O .* — Aus α) bei längerem Stehen mit W. Trocknen in gelinder Wärme oder über H_2SO_4 . — Zimtbraunes lockeres zartes Pulver. Verliert das H_2O bei 300°. KASSNER (IV, 504).

| | KASSNER. | | |
|---|----------|-------|------|
| CaO | 16.9 | 16.21 | |
| PbO ₂ | 72.1 | 71.74 | |
| H ₂ O | 10.8 | | 11.1 |
| CaO, PbO ₂ , 2H ₂ O | 99.8 | | |

δ) *Mit 4 Mol. H_2O .* — 1. Man verreibt Ca_2PbO_4 , das durch Müllerseide gebeutelt und vorteilhaft durch nicht zu starkes Glühen (sonst verläuft die Umsetzung unvollständig) erhalten ist, mit W., setzt in Anteilen von 3 bis 5 g unter Umrühren Na_2O_2 so lange zu, bis der Brei mit W. einen rein weißen Nd. gibt, wäscht in einem Kolben durch Dekantieren bis zur neutralen Rk. des W. aus, trennt von kleinen Mengen eines rötlich-gelben Körpers (vermutlich nicht umgesetztem Orthoplumbat), saugt ab und trocknet auf Thontellern, schließlich im Exsikator. Enthält kein Na; dagegen 1.35% CaCO_3 . B. GRÜTZNER u. M. HÖHNEL (*Arch. Pharm.* **233**, (1895) 514). — 2. KOH führt Ca_2PbO_4 in δ) nur dann über, wenn das Ca_2PbO_4 bei mäßiger Rotglut erhalten ist. Man digeriert mit 33%ig. KOH bei gewöhnlicher Temp., wobei der Nd. voluminös und bald darauf unter Weißfärbung kristallinisch wird, wäscht aus und trocknet. Enthält 0.63% CaCO_3 . GRÜTZNER u. HÖHNEL (516). Man schüttelt [A] mit k. KOH an, erwärmt schwach, läßt mehrere Tage unter zeitweisem Schütteln stehen, gießt KOH ab und wäscht mit ausgekochtem und unter CO_2 -Abschluß erkaltetem W. Oder [B] man schüttelt 250 g locker gebranntes Ca_2PbO_4 , das nahezu frei von CaCO_3 ist, mit 130 g W. in einem Erlenmeier-Kolben, fügt eine Lsg. von 120 g KOH in 110 g W. hinzu, unterhält die eintretende Erwärmung 1 bis 2 Stdn., läßt 2 Tage unter häufigerem Schütteln stehen, wäscht die Verb., der kein CaCO_3 mehr beigemischt ist, mit etwa 40 l W., durch das längere Zeit CO_2 -freie Luft geblasen worden ist, und trocknet über H_2SO_4 im Vakuumexsikator. G. KASSNER (*Arch. Pharm.* **237**, (1899) 410 [VI]).

Weißes Pulver, u. Mk. isotrope Würfel, GRÜTZNER u. HÖHNEL (514), KASSNER (VI, 410); nach (2) mit kaum einem Stich ins Gelbe, GRÜTZNER u. HÖHNEL; nach (2, B) sehr locker, mit schwachem Gelbstich, Würfel viel kleiner als nach (2, A), zum Teil miteinander zu drusenartigen Gebilden verwachsen, deren Kern wohl unverändertes Ca_2PbO_4 ist. KASSNER (VI, 411). — Verliert etwas H_2O schon beim Trocknen in der Leere, bei 60° bis 70° 0.26%, bei 115° 1.01%; bei 120° beginnt Zers. unter schwacher Gelbfärbung. Beim Glühen im Rohr entweicht H_2O und O und bleibt ein gelber bis brauner Rückstand. GEÜTZNER u. HÖHNEL (514, 515). Im Strome CO_2 -freier Luft bei 130° keine Gew.-Abnahme, bei 180° schwache Abgabe von W. unter Hellzimmtfärbung, von 200° ab lebhafter; bis 250° sind etwa $\frac{3}{4}$ des H_2O (gef. 13.7 und 14.1%) auszutreiben

(s. $\text{Ca}_2\text{Pb}_2\text{O}_7$) bis 300° noch nicht sämtliches; erst durch schnelles Erhitzen unter Luftabschluß auf 350° wasserfrei. Der nach dem Erhitzen auf 300° bleibende Rückstand erwärmt sich beim Anrühren mit wenig W. deutlich (CaO). KASSNER (VI, 414). — W., auch h., verändert nicht (Unterschied von Na_2PbO_3); etwas Alkalicarbonat enthaltendes scheidet beim Erwärmen PbO_2 ab. HNO_3 , verd. H_2SO_4 und verd. Essigsäure scheiden beim Kochen sämtliches Pb als PbO_2 ab. Konz. H_2SO_4 entwickelt O und bildet PbSO_4 . HCl entwickelt reichlich Cl unter Abscheidung von PbCl_2 . CO_2 wirkt in der Kälte wenig, schneller beim Erwärmen unter B. von PbO_2 . GRÜTZNER u. HÖHNEL (514).

| | | GRÜTZNER u. HÖHNEL. | | | | | | |
|---------------------------------------|-------|---------------------|--------|--------|-------|-------|--------|-------|
| nach | | (1) | Mittel | | | (2) | Mittel | |
| CaO | 15.27 | 17.41 | 17.19 | 17.22 | 16.75 | 17.68 | 17.80 | 17.49 |
| PbO_2 | 65.07 | 64.56 | 64.19 | 64.29 | 65.19 | 64.02 | 64.05 | 64.44 |
| H_2O | 19.64 | 17.79 | 17.79 | 17.92 | 18.07 | 16.88 | 17.02 | 17.06 |
| $\text{CaPbO}_3, 4\text{H}_2\text{O}$ | 99.98 | | | 100.01 | | | | 98.99 |

| | | KASSNER. | | | | |
|----------------------|-------|----------|--------|--------|--------|-------|
| nach | | (2, A) | Mittel | (2, B) | Mittel | |
| CaO | 17.91 | 17.4 | 16.50 | 20.2 | 20.97 | 18.05 |
| PbO_2 | 65.2 | 68.5 | 64.58 | 65.07 | 65.30 | 64.40 |
| H_2O | 13.6 | 13.2 | 17.7 | 13.08 | | 15.71 |
| | | | 98.78 | | | 98.16 |

Die einzelnen gef. Zahlen stammen aus verschiedenen Proben, können also nicht addiert werden. P. — Nach (1) außerdem gef. 0.596% CO_2 , nach (2) 0.28, d. h. 1.35 und 0.63% CaCO_3 . Berücksichtigt man diese und rechnet die gef. Durchschnittszahlen auf die CaCO_3 -freie Verb. um, so ergeben sich die oben unter „Mittel“ angeführten Werte. Die Zahlen für H_2O sind zu niedrig, weil beim Trocknen in der Leere schon etwas H_2O fortging. GRÜTZNER u. HÖHNEL (516). — Der gef. zu hohe Gehalt an CaO rührt wohl von unverändertem Ca_2PbO_4 her. Rechnet man den Ueberschuß darauf und die gef. Zahlen auf die davon freie Verb. um (wobei von B. nur die erste Analyse berücksichtigt wurde), so erhält man die oben unter „Mittel“ angeführten Werte. Die ungenauen Zahlen für H_2O sind eine Folge des hartnäckigen Festhaltens des W. durch CaO. Ber. für $\text{CaPbO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$: 16.05% CaO, 68.46 PbO_2 , 15.46 H_2O . KASSNER (VI, 413).

e) $2\text{CaO}, \text{PbO}_2, x\text{H}_2\text{O}$. Calciumorthoplumbat. $\text{Ca}_2\text{PbO}_4, x\text{H}_2\text{O}$. α) Wasserfrei. —

[Von W. CRUM (1845) erhalten?] — Aus einem innigen Gemenge gleicher Teile $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und PbO oder von 2 Mol. CaCO_3 und PbO unter Luftzutritt bei mittlerer Rotglut (etwa 850°), im kleinen über dem Bunsenbrenner, in größerm Maßstabe im Gasmuffelofen, bis verd. HNO_3 kein Aufbrausen mehr gibt und das Filtrat durch H_2S -W. nur noch schwach bräunlich gefärbt wird. Die M. enthält 97% Ca_2PbO_4 . G. KASSNER (*Arch. Pharm.* 228, (1890) 113 [I]; 232, (1894) 376 [III]). PbO kann durch PbCO_3 oder andere Verb., die beim Erhitzen an der Luft PbO liefern, ersetzt werden. G. KASSNER (*D. R.-P.* 52459, 27. 7. 1889). Nach KASSNER (I) auch in kleinen Mengen äußerst schwer rein zu erhalten. Man erhitzt $\frac{3}{4}$ Stdn. $\text{CaCO}_3 + \text{PbO}$ im Verbrennungsrohr im Luftstrom. K. WEDEMAYER (*Arch. Pharm.* 230, (1892) 264).

Gelblichrotes schweres Pulver, das sich im Aussehen kaum von gepulvertem PbO unterscheidet. KASSNER (I). D. des 97%ig. 5.71. KASSNER (III, 377). — Die Dissoziationsspannungen bei verschiedenen Temp. sind niedriger als beim BaO_2 und betragen:

| | | | | | | | | |
|---------------|-----|-----|-----|------|------|------|------|------|
| bei t° | 880 | 940 | 950 | 1020 | 1060 | 1070 | 1100 | 1110 |
| mm Hg | 47 | 112 | 117 | 350 | 557 | 570 | 940 | 1040 |

H. LE CHATELIER (*Compt. rend.* 117, (1893) 109). Der O wird beim Erhitzen allmählich abgegeben. Reduktionsmittel scheiden Pb ab. G. KASSNER (*Chem. Ind.* 13, (1890) 392 [II]). Verhalten wie das des Ba_2PbO_4 [s. 580]. KASSNER (I). — Einw. von k. W. liefert β, von h. unter Druck $\text{CaH}_2\text{Pb}_2\text{O}_6$.

[S. dieses.] KASSNER (III, 377). Erhitzt man die Mischung mit der ber. Menge von zerriebnem KHCO_3 und etwas W. auf 40° so steigt von dem Augenblick an, in dem das Gemenge sich zu bräunen beginnt, die Temp. schnell bis zum Sdp. des W. KASSNER (I). CO_2 spaltet in Ggw. von W. beim Erhitzen O ab. G. KASSNER (*Chem. Ztg.* 22, (1898) 225 [V]). Verd. Säuren liefern in der Kälte sofort braunes PbO_2 . KASSNER (III, 380). — Anwendung zur Darst. von O oder von Bleich- und Oxydationsgemischen neben reinem PbO, G. KASSNER (*D. E.-P.* 52459, 27. 7. 1889; *Z. ges. Kohlens.* 1896, Nr. 6; IV), G. KASSNER u. GEBR. SCHULTZ (*D. R.-P.* 85020, 15. 4. 1894; *C.-B.* 1896, I, 783); zum Reinigen von Al-Salzlsgg. von Fe, KASSNER (III, 376); für Zündhölzer, KASSNER (II); in der Glasfabrikation und Keramik, G. KASSNER (*Dingl.* 278, (1890) 468; als O-Ueberträger bei Aschenanalysen. W. KWASNIK, sowie K. WEDEMEYER (*Arch. Pharm.* 228, (1890) 178, sowie 230, (1892) 263). — Gef. 4.35% wirks. O (ber. 4.56). WEDEMEYER.

„Calcium plumbicum purum“ von E. MERCK enthält 38.2% CaO, 38.4 PbO, 23.3 Pb_2O_3 , hat also einen Ueberschuß an PbO und CaO (für $\text{Ca}_2\text{Pb}_4\text{O}_{10}$ ber. 65% Pb_3O_4). CO_2 unter 8 Atm. ändert die Zus. in 34.05% CaCO_3 , 6.64 PbO_2 , 59.7 PbCO_3 . J. MILBAUER (*Chem. Ztg.* 38, (1914) 560).

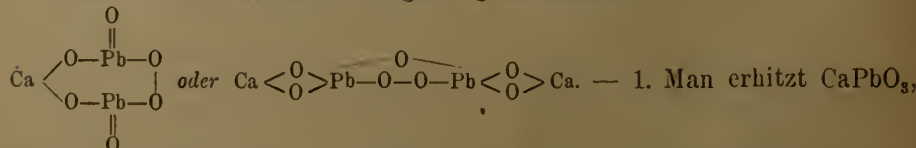
β) Mit 4 Mol. H_2O . — Man rührt unter mäßigem Glühen dargestelltes a) mit wenig W. an, läßt bei CO_2 -Ausschluß unter gelegentlichem Rühren (um das Zusammenbacken zu einer festen M. zu verhindern) mehrere Tage stehen und trocknet in der Leere über H_2SO_4 ein. — Nahezu farblose und durchsichtige, zu einer gelblichweißen M. zusammengeläufte Kriställchen. Gibt bei 100° viel H_2O ab, wird aber bei 145° noch nicht wasserfrei. KASSNER (III, 377). Deutliche Mengen H_2O gehen erst bei 160° und darüber, 3 Mol. bei 240° bis 250° fort [s. CaPbO_3 , S. 588]. KASSNER (IV, 502). Verd. Säuren, selbst Essigsäure, zers. in der Kälte sofort zu braunem PbO_2 . [S. dagegen $\text{CaH}_2\text{Pb}_2\text{O}_6$, S. 592.] — Gef. 16.42% H_2O , in einem technischen Präparat 17.1 (ber. 17.02). KASSNER (III, 377).

γ) Mit unbestimmtem Wassergehalt. — Man erhitzt die Lsg. von 1 T. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ mit dem Gemisch von 3 Mol. Kalkmilch und 16 T. Chlorkalksg., D. 1.08, allmählich auf 71° , rührt 5 Stdn. und erwärmt die abgeessene Fl. noch 3 Stdn. mit 10 T. Chlorkalksg. — Schwach braun. Beim Trocknen unverändert. Unl. in W. HNO_3 löst CaO und hinterläßt pechschwarzes kristallinisches PbO_2 , das durch Zerreiben braun wird. W. CRUM (*Ann.* 55, (1845) 218).

C. Calciumpolyplumbate. — Die sauern s. unter II^b. — a) Allgemeines. — Wohl kondensierte. — Die Verb. b) dürfte $(\text{Ca}_2\text{Pb}_4\text{O}_{10})_x$ zu schreiben sein, worin x eine ganze Zahl oder eine Zahl mit einem Bruch bedeuten kann. KASSNER (IV, 507).

b) $\text{Ca}_2\text{Pb}_4\text{O}_{10}$. Calciumtetraplumbat. — Wohl weiter kondensiertes. — Aus $\text{Ca}_2\text{H}_2\text{Pb}_4\text{O}_{11}$ [s. unter II^b, B, b)] bei 380° bis 400° . Gef. Verlust von 1.49 und 1.71, im Mittel 1.60% H_2O (ber. für 1 Mol. 1.6). — Aschgraubraunes Pulver. CO_2 -freies W. löst praktisch kein CaO (gef. 0.9%). KASSNER (IV, 505; *D. R.-P.* 82583, 1. 8. 1894).

D. Calciumperplumbat. CaPb_2O_6 oder $\text{Ca}_2\text{Pb}_2\text{O}_7$. — Noch nicht annähernd rein erhalten. — In den Verbb. ist Ringbildung anzunehmen:



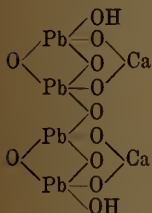
$4\text{H}_2\text{O}$ längere Zeit (1 bis 20 Stdn.) in einem Strom CO_2 -freier Luft auf etwa 250° (270° bis 290° ist ungünstiger, 330° völlig ungeeignet). Die M. enthält

höchstens 10% der Verb. KASSNER (VI, 416). Anwendung von reinem O erhöht die Ausbeute nicht, sodaß keine Oxydation, sondern eine Umlagerung im Mol. eintritt und man den O entbehren kann. KASSNER (VII, 451). — Erhitzen von Ca_2PbO_4 , $4\text{H}_2\text{O}$: — 2. (1 bis 2 g) 2 Stdn. auf 260° bis 280° im CO_2 -freien Luftstrom. Trocknen ist nicht nötig. Sechsstündiges Erhitzen verringert den Gehalt des Prod. an wirksamem O. G. KASSNER (*Arch. Pharm.* 238, (1900) 452 [VII]). — 3. (2 g) in reinem und trockenem O 2 Stdn. bei 250° bis 260° . KASSNER (VII, 454). — 4. in reinem N $1\frac{1}{2}$ Stdn. auf 245° bis 255° . KASSNER (VII, 455). — 5. im geschlossenen Rohr unter Luftverd. 5 Stdn. auf 240° bis 245° . Man bringt $\text{Ca}_2\text{PbO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in ein im stumpfen Winkel gebogenes Reagenrohr ein, zieht den abwärts geneigten Schenkel zur Kapillare aus, macht möglichst luftleer, schm. zn, bringt den beschickten Schenkel in ein Heißluftbad und den leeren abwärts gehenden in die freie Luft. KASSNER (VII, 455). — Aus den wasserfreien Ausgangsverb. nicht zu erhalten. CaO ist beigemischt. KASSNER (VII, 457). — Rötlichbraunes Pulver. W. entwickelt O, kaum noch, wenn bei der Darst. die Temp. auf 330° gestiegen ist; lebhafter mit Säuren, besonders HNO_3 . Diese lösen reichlich Blei. KASSNER (VI, 416, 422). W. färbt olivgelb. A. wirkt nicht. KASSNER (VII, 453). — Gef. nach (1) aus dem Gew.-Verlust beim Behandeln mit verd. HNO_3 oder W. 0.48, 0.30 und 0.28% O, KASSNER (VI, 420); genauer volumetrisch in 2 g nach (2) 2.26 und 2.7 ccm O, (3) 4.4 (bei andern Vers.-Bedingungen weniger), (4) 2.85 (unter abgeänderten Bedingungen weniger), (5) 1.87. KASSNER (VII, 452).

II^b. Mit Wasserstoff. A. Calciumplumbit. Sauer. $[\text{Ca}(\text{HPbO}_2)_2]$ — Aus der gelben Lsg. von PbO in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -W. durch Verdunsten. — Kleine Spieße. Schmeckt ätzend. Wl. in W. Die Lsg. schwärzt Wolle, Nägel und Horn. KARSTEN (*Scher. J.* 5, (1801) 575); BERTHOLLET (*Ann. Chim.* 1, (1789) 52).

B. Calcimpolyplumbate. Saure. a) *Allgemeines.* — Aehneln den Alkalipolysilikaten in der Reihenbildung, unterscheiden sich von ihnen durch das Verhalten gegen Wasser. G. KASSNER (*Arch. Pharm.* 255, (1917) 134). Außer den Verb. b) bis d) dürfte es noch andere geben. KASSNER (III, 387).

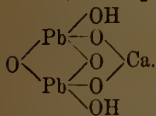
b) $\text{Ca}_2\text{H}_2\text{Pb}_4\text{O}_{11}$. *Calciumtetraplumbat. Sauer.* — Konstitution:



Aus $\text{CaH}_2\text{Pb}_2\text{O}_6$ bei 300° bis 320° durch Kondensation von 2 Mol. unter Austritt von 1 Mol. H_2O (gef. 1.6, 1.69 u. 1.5%, im Mittel 1.57; ber. 1.6). — Gelbliches lockeres einheitliches Pulver. Geht bei 380° bis 400° in $\text{Ca}_2\text{Pb}_4\text{O}_{10}$ [s. unter II^a, C, b), S. 590] oder eine komplexere Verb. über. KASSNER (IV, 505).

c) $\text{CaH}_2\text{Pb}_3\text{O}_8$. *Calciumtriplumbat. Sauer.* — Man rührt mit wenig W. angeriebenes d) mit überschüssiger 10%ig. HNO_3 an, läßt 10 Min. stehen und trocknet bei 110° . — Graubraun. — Gef. 7.3% CaO, 5.3 O, 2.74 H_2O (ber. 7.14, 5.00, 2.27). KASSNER (III, 384).

d) $\text{CaH}_2\text{Pb}_2\text{O}_6$. *Calciumdiplumbat. Sauer.* Konstitution:



— Aus Ca_2PbO_4 durch Hydrolyse unter Druck. Man rührt es in einer verschraubbaren silbernen Büchse mit W. zu einem dünnen Brei an, verschleißt, erhitzt auf 150° , rührt den steifen Brei sorgfältig durch unter Zerdrücken der Klümpchen, erhitzt wieder auf 150° , trocknet bei lose aufgesetztem Deckel bei 110° , zieht aus dem schmutzig gelben, grünlichigen sehr voluminösen lockeren Pulver das freie $\text{Ca}(\text{OH})_2$ durch mehrmalige Behandlung mit

CO₂-freiem W. unter Luftabschluß oder mit verd. Säuren aus und trocknet bei 105°. — Gelbes Pulver. KASSNER (III, 379; *D. R.-P.* 82583, 1. 8. 1894). Gelblich olivgrün. Spaltet bis 310° die Hälfte des gebundenen H₂O [s. Ca₂H₂Pb₄O₁₁ unter b)] ab, wobei es einen Stich dunkler wird, bei 380° bis 400° die andere Hälfte [s. Ca₂Pb₄O₁₀ unter 1, C, b)] unter Aschgraubraunfärbung; verliert bei 550° auch O (gef. 5.76% H₂O + O) und wird fleischfarben. KASSNER (IV, 505). Liefert beim Glühen ein Gemenge von 1/2 Mol. Ca₂PbO₄ und 1 1/2 Mol. PbO₂, welch letzteres die M. tief dunkel färbt und bei weiterem Glühen in PbO + O zerfällt, sodaß der Glührückstand nach dem Erkalten blaßleberbraun ist. Verd. Säuren (z. B. 10%ig. HNO₃ oder Essigsäure) zers. langsam (z. B. in 3 Tagen unter zeitweiligem Umrühren noch nicht vollständig) zu PbO₂, wobei die Farbe von Gelb durch Graubraun in tiefes Schwarz übergeht. Als Zwischenprod. entsteht c). — Gef. 3.45% H₂O (ber. 3.2). KASSNER (III, 379).

III. Blei, Calcium und Schwefel. A. *Calciumbleisulfid* (?). — Lsgg. von PbS in CaS oder Verbb. entstehen neben Pb wahrscheinlich [vgl. S. 286] bei der Verhüttung von Bleiglanz, also beim Erhitzen von PbS mit CaO + C, MENZEL, auch im el. Ofen, O. W. KROWN (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 9, (1906) 113); außer bei Einw. von Ca bei der von CaH₂. PERKIN; PERKIN u. PRATT.

B. *Calciumbleisulfate*. a) CaPb₂(SO₄)₃·2H₂O. — *Natürlich*. — Aus einem Mineral von Boleo bei Santa Rosalia in Niederkalifornien (Mexiko), das E. MALLARD u. E. CUMENGE (*Compt. rend.* 113, (1891) 519; *Bull. soc. franç. minér.* 14, (1891) 283) fälschlich für Bleivitriol hielten, nach Ausziehen des überschüssigen CaSO₄ mit W. — Gef. 19.64% CaSO₄, 74.76 PbSO₄, 5.20 H₂O, Summe 99.60. F. A. GENTH (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 45, (1893) 32).

b) (Ca,Pb)SO₄. — Ist in Verb. mit CaH₂SiO₄ als *Röblingit* (s. unter Pb und Si) bekannt.

C. *Calciumbleithiosulfat*. Ca₂Pb(S₂O₃)₃·4H₂O. — [Isomorphe Mischung?] — Aus der Lsg. von PbS₂O₃ in wss. CaS₂O₃ durch A. Sulfate trüben die Lsg. nicht. — Weiße Kristallkörner. W. zers. teilweise. — Gef. 17.00% CaO, 30.29 PbO (ber. 16.12, 32.07). C. RAMMELSBERG (*Pogg.* 56, (1842) 313).

D. *Calciumbleidithionat*. (Ca,Pb)S₂O₆·4H₂O. — *Mischkristalle*. — Optisch zweiaxig, bei vorwiegendem Pb positiv, bei wenig negativ. R. BBAUNS (*N. Jahrb. Minér.* 1885, I, 112).

IV. Blei, Calcium und Halogene. A. *Calciumfluorid mit Bleisulfat*. — 1 Mol. CaF₂ gibt mit 1 oder 2 Mol. PbSO₄ sehr leicht eine dünne Schmelze, die im ersten Falle zu einer dichten schwammigen M. von unebenem, nicht kristallinischem Bruch, im zweiten zu einer gelbweißen dichten steinigern erstarrt. Die weniger vollständige Schmelze von 1 Mol. CaF₂ mit 4 Mol. PbSO₄ erstarrt zu einer gelblichen blasigen, brückeligen, körnigen, nicht kristallinischen M. — Das Gemenge von 1 Mol. CaF₂ mit 1 Mol. PbSO₄ und 1 Mol. CaO gibt unter B. von CaSO₄ und freiem PbO eine sehr dünnflüssige Schmelze, die zu einer blaßgrauen kristallinisch-blätterigen M. erstarrt. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 43, (1830) 298).

B. *Calciumbleichloride*. a) *Mit Pb^{IV}*. a¹⁾ *Feste Gemenge*. — Die el. Leitfähigkeit des festen (zu Pastillen gepreßten pulvrigen) PbCl₂ wird durch CaCl₂ (5%) nicht erhöht. M. LE BLANC (*Z. Elektrochem.* 18. (1912) 552).

a²⁾ *Das System*. — Die Schmelze der Bestandteile liefert ein einfaches Eutektikum mit 83 Mol.-% PbCl₂ bei 468°, C. SANDONNINI (*Atti dei Linc.* [5] 20, (1911) II, 500); mit 83% PbCl₂ bei durchschnittlich 467°. O. MENGE (*Z. anorg. Chem.* 72, (1911) 206). Temp. der ersten Kristallisation:

| Mol.-% PbCl ₂ | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 65 | 70 | 80 | 85 | 90 | 95 | 100 | |
|--------------------------|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| t° | | 772 | 730 | 700 | 670 | 630 | 608 | 570 | 545 | 500 | 490 | 477 | 485 | 489 | 495 |

Haltepunkte meist bei 465° bis 467°. Bei 85 Mol.-% PbCl₂ Dauer 170 Sek. SANDONNINI.

Beginn der Krist. (in Klammern ans den Erhitzungskurven):

| % PbCl ₂ | 0 | 5 | 10 | 20 | 30 | 50 | 70 | 87 | 90 | 95 | 100 |
|---------------------|-----|-----------|-----------|-----|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| t° | 777 | 766 (773) | 756 (763) | 748 | 717 (727) | 704 | 587 | 480 | 472 | 483 | 496 |

CaCl₂ löst merkliche Mengen PbCl₂ krist. nicht. Beim eutektischen Punkte anscheinend auch Schnittpunkt der beiden Kurven der beginnenden Krist. Die eutektische Krist. erfolgt in den PbCl₂-armen Schmelzen mit starker Verzögerung; die erste Krist. des PbCl₂ unregelmäßig. — Weiße undurchsichtige M.M.; mit 0 bis 50% PbCl₂ strahlig wie CaCl₂, sonst feinkörnig. Dünnschliffe mit 5 bis 70% PbCl₂ zeigen u. Mk. CaCl₂, solche mit 87.9 und 95% PbCl₂ dieses primär ausgeschieden, beide in Dendriten. Die von CaCl₂ löschen parallel zur Längsrichtung der Aeste, die von PbCl₂ schief dazu aus. Sie sind umgeben von dem nahezu undurchsichtigen Eutektikum. Das reine Eutektikum besteht aus parallelen Lamellen, die abwechselnd durchsichtig (jedenfalls CaCl₂) und undurchsichtig (PbCl₂ mit mech. Einschlüssen) sind. MENGE.

a³) Ca₂PbCl₆.xH₂O (?). — Wahrscheinlich ähnlich der Mg-Verb. [S. 598]. — Aus der reichlichen Lsg. von PbCl₂ in konz. sd. wss. CaCl₂. — Blättchen. R. OTTO u. D. DREWES (*Arch. Pharm.* 228, (1890) 498).

b) Pb^{IV}-Verbindung. 16CaCl₂.PbCl₄. — In Lösung. — Sättigen konz. mit PbCl₂ vermischter CaCl₂-Lsg. mit Cl. Abgießen. — Tiefgelb. In verschlossenen Gefäßen ziemlich haltbar. — Viel W. und Alkalicarbonate scheiden PbO₂ ab. Die Fl. fällt MnO₂ aus MnCl₂; Bi-Salze nicht; aus Pb(NO₃)₂ einen weißen, in der Hitze sich nicht verändernden Nd., aus Pb(C₂H₃O₂)₂ einen weißen Nd., der beim Erhitzen in PbO₂ übergeht; löst Blattgold leicht; bleicht organische Farbstoffe und bräunt Kohlenhydrate. — Gef. 10.07% Ca, 3.01 Pb, 20.00 Cl (ber. 10.01, 3.23, 19.99). J. NICKLÈS (*Ann. Chim. Phys.* [4] 10, (1867) 325).

c) Calciumbleioxychlorid. Ca₂Pb₂O₃Cl₂.4H₂O. — Man kocht konz. CaCl₂-Lsg. mehrere Stdn. mit überschüssigem PbO unter Ersatz des verdampfenden W., filtriert, läßt erkalten, wäscht die Abscheidung mit A. und trocknet auf Papier. Die etwas alkal. Mutterlauge gibt beim Eingießen in stark überschüssiges k. W. einen reichlichen weißen amorphen Nd. von 3PbO.PbCl₂.3H₂O. — Weißer kristallinischer Nd. Sd. W. färbt gelb. — Gef. 11.79% Ca, 60.04 Pb, 10.60 Cl (ber. 11.67, 60.43, 10.36). G. ANDRÉ (*Compt. rend.* 104, (1887) 359).

C. Calciumbleijodid. CaPb₂J₆.xH₂O. α) Wasserfrei. — Aus β) bei 100°. Bildungswärme CaJ₂.2PbJ₂ — 10.99 WE. — Schwach rot getönt. Lösungswärme + 16.61 WE. A. MOSNIER (*Compt. rend.* 120, (1895) 446; *Ann. Chim. Phys.* [7] 12, (1897) 401).

β) Mit 7 Mol. H₂O. — Wie die Sr-Verb. [S. 584] in 4 bis 5 Tagen. Bildungswärme für H₂O fl. + 11.300, fest + 1.30 WE. — Gelbliche reguläre Oktaeder. Im Licht bildet sich CaJ₂.15H₂O, wie bei der Sr-Verb. Dieser ähnlich im Verhalten beim Erhitzen, gegen W., A. und Ae. Lösungswärme + 5.30 WE. MOSNIER.

| | MOSNIER. | | |
|---|----------|-------|-------|
| Ca | 2.98 | 3.08 | 3.02 |
| Pb | 30.84 | 30.22 | 30.45 |
| J | 56.78 | 56.24 | 56.42 |
| H ₂ O | 9.38 | 9.42 | 9.40 |
| CaPb ₂ J ₆ .7H ₂ O | 99.98 | 98.96 | 99.29 |

V. Blei, Calcium und Phosphor sowie Kohlenstoff. A. Calciumbleichloridphosphate. a) (Ca,Pb)₅Cl(PO₄)₃. — Ca in erheblichem Mengen enthaltende (meist braune nierenförmige) Abarten des Pyromorphits [S. 425] gehen als *Miesit* (D. 6.4) und *Polysphärit* (D. 5.9 bis 6.1).

b) *Calciumbleiphosphat-Bleichlorid*. — *Nussierit*. — Mit Pyromorphit zusammen. — Sehr stumpfe Rhomboeder. D. 5.0415. Gelb, grünlich oder graulich; schwach fettglänzend. Erstarrt nach dem Schmelzen vor dem Lötrohr weißlich. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ gibt ein gelbliches Glas. Ll. ohne Aufbrausen in HNO_3 . — Gef. 12.30% CaO , 46.50 PbO , 7.65 PbCl_2 , 19.80 P_2O_5 ; außerdem 2.44 FeO , 7.20 SiO_2 , 4.06 As_2O_5 und (Verlust 0.05%). G. BARRUEL (*Ann. Chim. Phys.* 62, (1836) 217; *J. prakt. Chem.* 10, (1837) 10).

B. *Calciumbleicarbonat*. a) $(\text{Ca}, \text{Pb})\text{CO}_3$. — a) *Plumbocalcit*. — Hexagonal rhomboedrisch-hemiedrisch; isomorph mit Kalkspat. Härte 3. BREITHAUPT; DUFRENOY; KENNGOTT. Rhomboederwinkel etwa 75° . LACROIX. D. 2.824, JOHNSTON; 2.772, KENNGOTT; 2.746 bis 2.748, DES CLOIZEAUX; 2.72 bis 2.74. Milchweiß bis gelb. LACROIX.

Gehalt an PbCO_3 : aus Bleiberg (Kärnten) Kristalle 23.75%, ihre Rinde (D. 2.92) 14.13. SCHÖFFEL (*N. Jahrb. Miner.* 1871, 80); aus Leadhills 2.34, DELESSE (*Berz. J. B.* 20, (1847) 576), 7.74, v. HAUER (*Ber. Wien. Akad.* 12, (1854) 701), 1.5 bis 5.2, COLLIE bei C. F. RAMMELSBERG (*Handb. Mineralchem.*, 2. Aufl., *Ergänz. II*, Leipzig 1895, 92); aus Wanlockhead (Schottland) 7.8, JOHNSTON (*Edinb. J. Sci.* [2] 6, (1832) 79; *Pogg.* 25, (1832) 312); 2.7 bis 9.5. A. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* 8, (1885) 36). — Undnrchsichtige Kalkspatkristalle von Leadhills enthalten bis 9.5% PbCO_3 , durchsichtige weniger. N. COLLIE (*J. Chem. Soc.* 55, (1889) 91).

β) *Plumboaragonit*. — Aragonit von Leadhills, D. 2.9, enthält bis 1.3% PbCO_3 . COLLIE.

b) $2\text{CaCO}_3, \text{Pb}(\text{OH})_2$ [2]. — Eine Adsorptionsverb. von annähernd dieser Zus. entsteht bei anhaltendem Schütteln von stark überschüssiger basischer Bleiacetatlg. mit gefällttem CaCO_3 oder Schlammkreide. — Als Farbstoff wegen der mangelhaften Deckkraft wertlos. NH_4Cl -Lsg. entzieht das $\text{Pb}(\text{OH})_2$, Rohrzuckerlg. nicht. E. EUSTON (*J. Ind. Eng. Chem.* 6, (1914) 383).

C. *Calciumbleicyanid* (?). — $\text{Pb}(\text{CN})_2$ löst sich nicht in wss. $\text{Ca}(\text{CN})_2$. SCHEELK.

VI. Blei-Calcium mit andern Metallen. A. *Mit Kalium und Natrium*. — Wie Pb-Ba-K oder -Na [S. 583]. HANEMANN u. STOCKMEYER.

B. *Mit Baryum*. a) *Allein*. a¹) *Das System*. — Pb wird durch 2 oder 3 Erdalkalimetalle vielfach härter als durch die gleiche Menge von einem. Legierungen mit selbst 99 bis nahe an 100% Pb sind härter als Pb-Sb. F. C. FRARY u. ST. N. TEMPLE (*Chem. Met. Engng.* 19, (1918) 523).

a²) *Einzelne Legierungen*. — Wie Pb-Ba-Na [S. 583]. — Durch Elektrolyse von geschm. CaCl_2 und BaCl_2 mit geschm. Pb als Kathode werden 1% Ca und 2 Ba in das Pb eingeführt. FRARY u. TEMPLE (*Am. P.* 1158671/4); BUR. STAND. (*Chem. Ztg.* 46, (1922) 27). Dieses *Ulco Hard Metal* sieht wie Pb aus; hat praktisch dasselbe spez. Gew. und denselben Schmp.; ist wie dieses bearbeitbar. Die Härte ist verschieden; eine von 13 bis 16 Brinell (Pb-Sb 17) wird nach 15 Tagen 20.7, nach eintägigem Erhitzen auf 100° 25.4. FRARY u. TEMPLE. Wird für Schrapnelle, BUR. STAND., als Ersatz für Babbittmetall (*Met.* 1919, 299) benutzt. — Legierungen mit 1.66% Ca + 1.05 Ba, 0.1 Ca + 0.75 Ba vollkommen luftbeständig. METALLBANK u. METTALL. GES. A.-G. (*D. R.-P.* 301380, 19. 1. 1917). Lagermetall besteht aus Pb mit 3% Ca und 1 bis 2 Ba. W. MATHESIUS (*Engl. P.* 156552, 5. 1. 1921). Hartbleiersatz hat wenigstens 97% Pb und $1\frac{1}{2}$ bis 8 mal so viel Ba wie Ca, TH. F. WETTSTEIN für UNITED LEAD CO. (*Am. P.* 1360339, 2. 10. 1918); enthält weniger als 2% mehrerer Erdkalimetalle. UNITED LEAD CO. (*D. R.-P.* 323852, 10. 2. 1917, *Prior.* 31. 7. 1915; *Norw. P.* 31901, 5. 3. 1920). *Ferry-[Frary?]-Metall* mit 96.75% Pb, 2 Ba, 1 Ca. Festigkeit etwa wie Duraluminium. Die Härte nimmt bis 150° wenig ab. Schmp. 445° . Das erstarrte wird mit der Zeit härter: Kugeldruckhärte 1 Stde. nach Erkalten 22.6, nach 7 Tagen 24.4, nach 28 Tagen 25.7. O greift nicht an (*Chem. Ztg.* 46, (1922) 951).

b) *Calciumsulfat und -fluorid mit Baryum- und Bleisulfat.* — 4 T. CaFl_2 , 5 BaSO_4 , 6 geglühtes CaSO_4 und 5 PbSO_4 schm. bei beginnender Weißglut vollständig und dünn. Die erstarrte weiße dicke M. hat nnebenen Bruch. BERTHIER.

c) *Bleicalciumbaryumnatrium.* — Eine Legierung mit 2.05% Ba, 0.8 Ca, 0.25 Na hat 2.8 kg Brinellhärte, 820 kg/qcm Streckgrenze und 2270 kg/qcm Bruchlast (normales Weißmetall mit 70% Sn um 400 kg niedrigere Bruchlast). METALLBANK U. METALL. GES. A.-G. (D. R.-P. 301380, 19. 1. 1917).

D. *Bleicalciumstrontium.* a) *Allein.* — Eigenschaften und Verwendbarkeit wie bei Pb-Ba-Na [S. 583].

b) *Mit Baryum.* — Lagermetall aus Pb mit 3% Ca, 1 Sr, 1 Ba. MATHESIUS.

Blei und Magnesium.

A. *Bleimagnesium.* a) *Allgemeines und Verschiedenes.* α) *Darstellung.* — 1. Durch Zusammenschm. bei dunkler Rotglut mit Durchmischen unter einer Decke. E. A. ASHCROFT (*Trans. Faraday Soc.* 14, (1919) 271; *Chem. Met. Engng.* 20, (1919) 594). Man schm. ein sorgfältig entwässertes Gemisch gleicher Teile KCl und MgCl_2 in einem Graphittiegel über dem Gebläse, fügt allmählich Mg zu, rührt vorsichtig mit einem eisernen Draht und trägt das Pb auf einmal ein. Legierungen mit 10 bis 15 At.-% Mg auch durch Zusammenschmelzen von Pb mit 6 bis 7%ig. (gewichtsproz.) Mg-Legierung bei 300° bis 350° im Eisentiegel unter Paraffin. N. S. KURNAKOW u. N. J. STEPANOW (*J. russ. phys. Ges.* 34, (1902) 520; 37, (1905) 668; *Z. anorg. Chem.* 46, (1905) 179). Der Abbrand kann nur in H-Atm. verringert werden. PARKINSON (*J. Chem. Soc.* [2] 5, (1857) 117; *J. prakt. Chem.* 101, (1867) 375); G. GRUBE (*Z. anorg. Chem.* 44, (1905) 117). — 2. Durch Zusammenpressen der fein zerteilten Bestandteile unter hohem Druck. Dabei entsteht eine Verb. in geringerer Menge. G. MASING (*Z. anorg. Chem.* 62, (1909) 275). — [3. Sollte sich nicht eine Legierung beim Erhitzen von PbO mit Mg neben Pb bilden? P.] Die Rk. verläuft mit gefährlicher Heftigkeit, Fenerscheinung, lautem Knall und Rancheiw. unter kräftigem Fortschleudern der Masse. CL. WINKLER (*Ber.* 24, (1891) 873). — 4. Elektrolyse von geschm. MgCl_2 über einer Kathode aus geschm. Pb. Besser als 1. Für 1 t 15%ig. Legierung sind 2000 Kw-Stdn. nötig. ASHCROFT. Trägt man MgO in ein Gemenge aus Karnallit und CaFl_2 ein, so ist die Ausbeute an Legierung schlecht, weil bei der notwendigen hohen Temp. Mg sich wieder mit Cl vereinigt, emporsteigt und verbrennt. Auch mischen sich Mg und Pb wegen des großen Unterschieds der spez. Geww. schwierig. E. BECK (*Metall.* 5, (1908) 509). — Eine etwas Cu enthaltende Legierung gibt die UNITED LEAD Co. (D. R.-P. 323855, 10. 2. 1917, Prior. 13. 8. 1915) an.

β) *Das System.* — Schmp.-Erniedrigung beim Lösen von 1 At. Mg in 100 At. Pb 4.6° [4.4°, KURNAKOW u. STEPANOW (187)], sodaß, da die ber. mol. Erniedrigung 6.5° beträgt, Mg in Pb teils als 1- teils als 2-atomiges Mol. gel. ist. C. T. HEYCOCK u. F. H. NEVILLE (*Proc. Chem. Soc.* 6, (1890) 158; *Chem. N.* 62, (1890) 280; *J. Chem. Soc.* 61, (1892) 888). — Die Schmp.-Kurve hat einen der Verb. PbMg_2 entsprechenden Höchstpunkt bei 79 bis 81% Pb, GRUBE, 66.67 At.-% Mg, KURNAKOW u. STEPANOW (183), und 550° + 2°, sowie zwei Eutektika bei 67 bzw. 97% Pb und 459.2° bzw. 246.9°, GRUBE; bei 15.73 bzw. 80.0 At.-% Mg und 253° bzw. 475°. KURNAKOW u. STEPANOW. [Benutzt von A. v. VEGESACK (*Z. anorg. Chem.* 54, (1907) 391, 394, 398, 403); s. unter Pb, Sn und Mg.] Die Ergebnisse der thermischen Analyse werden durch synthetische und andere Prüfungen, GRUBE, sowie durch

das mkr. Bild der Schliche, GRUBE, KURNAKOW u. STEPANOW, bestätigt. So treten in dem Mikrogramm der Legierung mit 80 At.-% Mg die härteren Kristalle von PbMg_2 reliefartig in dem Eutektikum von PbMg_2 und dem dunklern Mg hervor. KURNAKOW u. STEPANOW (191). — Mischkristalle sind weder thermometrisch noch mkr. nachzuweisen. Indessen steigt die Kurve der elektrischen Leitfähigkeit [vgl. unter γ], die im übrigen dem Schmelzdiagramm entspricht (Tiefpunkt bei 66.66 At.-% Mg), bei 95.5 At.-% Mg stärker an und verläuft bis 100% so steil, daß feste Lsgg. von Pb in Mg vorliegen müssen. N. J. STEPANOW (*J. russ. phys. Ges.* 39, (1907) 1151; 40, (1908) 1448; *Ber. Berginst.* 1, (1908) 263; *Ann. Inst. Mines Imp. Catherine II.* 3, (1911); *Z. anorg. Chem.* 60, (1908) 209 [I]; 78, (1912) 11 [II]). Auch der Temp.-Koeffizient des el. Widerstandes, der sich bei PbMg_2 mit 0.00250 dem des Pb nähert, spricht für die Verb., der bedeutend kleinere (0.00065) der Legierung mit 95 At.-% Mg für die in ihr vorliegende feste Lsg. STEPANOW (II, 29).

γ) *Physikalische Eigenschaften.* — Kristallinisch und sehr spröde. [Gilt wohl hauptsächlich für die Legierung mit 10% Mg.] PARKINSON. Mg härtet Pb viel mehr als Bi, Sn, Sb, Cd, Ag; schon 0.5% Mg verdreifacht die Härte des Pb. Erhitzen auf 220° schwächt sie etwas. Im einzelnen wird die Kegel-druckhärte des Pb (5) durch 0.5% Mg 13.5 bis 15.5 abgeschreckt (13.8 bis 13.9 gegläht), 1% 17.9 bis 19.6 (16.3 bis 16.4), 2% 22.3 bis 22.6 (19.8 bis 20.9). P. LUDWIK mit K. SCHIMMER (*Z. angew. Chem.* 94, (1916) 175, 168). Pb mit 0.5% Mg ist so hart wie Pb mit 10% Sb, mit 1 bis 4% Mg härter als mit 14% Sb (Hartbleiersatz). [S. a. Pb, Sb, Mg.] Die Legierungen sind zäher als die Sb-Legierungen. H. HANEMANN u. W. STOCKMEYER (*D. R.-P.* 305 087, 27. 2. 1915). Pb mit 0.01 bis 0.1% Mg ist hart, dehnbar und zugfest. Für Kabelbekleidungen u. ä. brauchbar. D. STENQUIST (*Am. P.* 1 360 045, 16. 10. 1919). Pb-Mg wird durch wenig Cu sehr zähe. UNITED LEAD CO. (*D. R.-P.* 323 855, 10. 2. 1917; Priorität 13. 8. 1915). 2% oder weniger Hg macht Pb mit 2% oder weniger Mg geeigneter als Lagermetall. G. H. WORRALL für UNITED LEAD CO. (*Am. P.* 1 360 347, 11. 8. 1919). — In hoher Leere bei 680° dest. hauptsächlich Mg mit nur Spuren Blei. A. J. BERRY (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* 17, (1913) 33). — Elektrischer Widerstand (W) und Temp.-Koeffizient (α) nach STEPANOW (I):

| | | | | | | | | |
|--------------------------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|
| At.-% Mg | 0.00 | 12.13 | 19.37 | 32.65 | 43.59 | 50.32 | 60.00 | 65.40 |
| $W \times 10^6$ bei 25° | 21.07 | 30.70 | 36.70 | 46.50 | 55.00 | 73.50 | 121.00 | 149.00 |
| $W \times 10^6$ bei 100° | 27.19 | 37.80 | 43.97 | 55.85 | 66.15 | 86.55 | 140.30 | 172.00 |
| $\alpha \times 10^6$ | 429 | 335 | 280 | 284 | 290 | 253 | 220 | 220 |
| At.-% Mg | 70.42 | 75.13 | 80.71 | 90.42 | 96.97 | 98.24 | 99.25 | 100.00 |
| $W \times 10^6$ bei 25° | 129.00 | 107.00 | 46.00 | 28.00 | 16.60 | 9.00 | 9.00 | 4.40 |
| $W \times 10^6$ bei 100° | 144.50 | 115.00 | 50.00 | 29.45 | 17.60 | 9.86 | 9.86 | 5.63 |
| $\alpha \times 10^6$ | 180 | 95 | 123 | 65 | 80 | 170 | 170 | 410 |

Die proz. Abnahme der Leitfähigkeit von 0° bis 100° ($P = [\lambda_0 - \lambda_{100}] : \lambda_0 \times 100$) fällt von 30% bei Pb auf 20% für PbMg_2 , dann schneller weiter auf 6% für die Legierung mit 90 At.-% Mg und steigt schließlich sehr schnell, wobei die steil aufwärts gehende Kurve der prozentischen Aenderung derjenigen der Leitfähigkeit folgt. Der Temp.-Koeffizient sinkt nicht erheblich bis PbMg_2 , hierauf schnell. [S. a. die Kurven im Original.] STEPANOW (II, 13). Legierungen aus PbMg_2 und Pb sind (Messungen in n.- MgSO_4 -Lsg. gegen Ag in gesättigter AgNO_3 -Lsg., n. Na_2SO_4 Zwischenelektrolyt) nur 0.1 Volt edler als die Mg-haltigen. (Nicht völlig sicher.) W. JENGE (*Z. anorg. Chem.* 118, (1921) 119).

δ) *Chemisches Verhalten.* — Luft und W. greifen Legierungen mit weniger als 4% Mg nicht, Säuren langsam an. HANEMANN u. STOCKMEYER. Legierungen mit weniger als 80% Pb sind an der Luft ver-

hältnismäßig beständig. GRUBE. An Mg arme Legierungen (z. B. 15 % Mg) oxydieren sich an der Luft schnell und vollständig zu einem schwarzen Pulver von Pb(OH) [S. 182] oder einem Gemenge der Hydroxyde mit Pb_2O , dann zu Pb(OH)_2 unter H-Entw. Sie können [s. a. unter b)] dazu dienen, einer abgeschlossenen Luftmenge den O zu entziehen [auch ASHCROFT (*Engl. P.* 125714, 15. 4. 1918)]. Legierungen mit 35 % bis 50 % Mg oxydieren sich in der Kälte nicht schnell. Zur Darst. von H durch Kochen mit W. sind an Mg reiche Legierungen (z. B. 35 %) vorzuziehen. Zur vollständigen und schnellen Oxydation des Pb ist ein Dampfdruck von etwa 7 kg/qcm (150°) nötig. ASHCROFT (1; *Chem. Trade J.* 65, (1919) 224 [II]). Legierungen aus PbMg_2 und Pb bedecken sich in W. unter Erhitzung und starker Gasentw. mit einem grauen Pulver und zerfallen nach kurzer Zeit völlig. JENGE (120). — Die Legierung mit 15 % Mg ist vielleicht zur Entfernung von Spuren O aus Gasgemischen in der Kälte oder zur Gewinnung von N allein oder im Gemisch mit H aus Luft geeignet. ASHCROFT (II). — Beim Einblasen von N in eine geschm. Legierung mit 46 % Mg werden 11 % zur B. von Magnesiumnitrid verbraucht. BECK (505). — Glas wird von geschm. Pb-Mg angegriffen. PARKINSON; GRUBE.

b) PbMg_2 . — S. a. unter a). — Durch Schm. von 80.94 T. Pb und 19.06 Mg unter Luftabschluß bei 700° . Die Temp. steigt um 30° . — Auf dem Bruch stahlblau, auf frischer Schlißfläche glänzend grau. D. 5.5416. Spez. Vol. 0.1805. Spröde. Schmp. 551.3° (gegen Mg 650.9° und Pb 326.9°). GRUBE. Dissoziiert beim Schm. wahrscheinlich in die Bestandteile, sodaß es sich in der Leere bei 680° nicht als Verb. überdest. läßt. BERRY. Zerfällt an feuchter Luft, PARKINSON, unter Aufnahme von W. und Oxydation leicht unter anhaltender Erhitzung (stundenlang 33°) und wahrscheinlicher B. von $2\text{MgO}, \text{PbO}, 3\text{H}_2\text{O}$, GRUBE; leichter als SnMg_2 zu einem schwarzen Pulver, KURNAKOW u. STEPANOW (187), einem Gemenge von Pb mit $\text{MgO}, x\text{H}_2\text{O}$. STEPANOW (II, 11).

B. Blei, Magnesium und Sauerstoff. a) $2\text{MgO}, \text{PbO}, 3\text{H}_2\text{O}$. — S. unter A, b).

b) *Magnesiumplumbate*. — 4- bis 6stündiges Erhitzen von aeq. Mengen PbO und MgO bei Luftzutritt auf etwa 800° . Kontaktstoff zur Oxydation von NH_3 . C. JONES, A. MORTON, N. TERZIEV u. SEMET—SOLVAY Co. (*Am. P.* 1037261 (1911); *Chem. Ztg.* 37, (1913), II, 32). — Magnesiumplumbat bildet sich aus einem Gemenge von 1 Mol. MgO (oder 2 Mol.): 1 Mol. PbO bei schwacher Rotglut nicht. Die Farbe wird nur von schmutzig gelb schön hellgelb. SEIDEL. — Die Verb. entsteht (anscheinend frei von Alkaliplumbat) beim Eintragen von Pb, das dabei schm., in die Lsg. von MgO in geschm. Alkalihydroxyd. ST. MEUNIER (*Compt. rend.* 60, (1865) 1234). — Beim Kochen von alkal. K_2PbO_2 -Lsg. mit etwas überschüssigem MgO bindet 1 Mol. MgO annähernd 1 Mol. PbO_2 , ohne daß die braune Verb. rein ist. — Braunes Pulver. — Gibt den wirksamen O bei schwacher Rotglut ab. O. SEIDEL (*Ueber einige Verbb. des Bleihyperoxyds (der Bleisäure)*, *Dissert., Breslau* 1878, 28, 18, 29; *J. prakt. Chem.* [2] 20, (1879) 203).

C. Blei, Magnesium und Halogene. a) *Magnesiumbleichlorid*. a¹) *Das System*. — Aus den gemischten Schmelzen von MgCl_2 und PbCl_2 scheidet sich das Eutektikum bei 455° und 91 % PbCl_2 ab. In diesem Punkte schneiden sich auch der Ast der primären MgCl_2 -Ausscheidung, der sich über den größten Teil des Diagramms erstreckt, und der sehr kurze des PbCl_2 . — Mit O bis 70 % PbCl_2 blättrig, dem MgCl_2 ähnlich; mit zunehmendem PbCl_2 -Gehalt feinkörnig. Im Schliß mit 90 % PbCl_2 u. Mk. parallele Lamellen, abwechselnd anisotrop durchsichtig mit hoher Interferenz-

farbe (jedenfalls $MgCl_2$) und undurchsichtig ($PbCl_2$ mit mech. Einschlüssen). In Schliften mit 92.5 bis 98% $PbCl_2$ statt des primär tafelig ausgeschiedenen $MgCl_2$ schwächer doppelbrechende Polygone, bei 92.5 bis 95% $PbCl_2$ dendritisch angeordnet. O. MENGE (*Z. anorg. Chem.* 72, (1911) 186).

a²) Mg_2PbCl_6, xH_2O . α) *Wasserfrei*. — Aus β) bei 200°. — Grauweiß, porös. Erhitzt sich mit W. außerordentlich stark. R. OTTO u. D. DREWES (*Arch. Pharm.* 228, (1890) 498 [I]).

β) *Mit 13 Mol. H₂O*. — 1. Man löst 17 g trocknes $PbCl_2$ (durch Füllen von $Pb(C_2H_3O_2)_2$ mit HCl) in h. 32%ig. $MgCl_2$ -Lsg. (Endlaugung der HCl-Erzeugung aus Carnallit mit noch 3% $MgSO_4$ und 1.0% HCl), filtriert h., läßt erkalten, saugt ab, preßt wiederholt zwischen Fließpapier und trocknet über H_2SO_4 . OTTO u. DREWES (I, 497). — 2. Beim Erkalten der Lsg. von 50 g PbO oder von $PbSO_4$ in 1 l sd. konz. $MgCl_2$ -Lsg., D. 1.32. H. HOF (*Chem. Ztg.* 33, (1909) 1078; *Z. anorg. Chem.* 81, (1913) 42); H. HOF u. B. RINCK (*D. R.-P.* 227389, 13. 10. 1909). [Vgl. a. S. 194, 303, 444.]

Kristallinisches Pulver, OTTO u. DREWES; Kristalle, HOF; nach J. KLOOS glasglänzende tetragonale oder [wahrscheinlicher, KLOOS bei OTTO u. DREWES (II, 181)] hexagonale Blättchen. Wird an der Luft bald feucht [auch HOF] und zerfließt schließlich zu einer dicken $MgCl_2$ -Lsg., in der $PbCl_2$ mech. aufgeschwemmt ist. W., auch A., zers. [auch HOF] sofort in $MgCl_2$ und $PbCl_2$. Trockener H_2S verändert nicht, feuchter schwärzt schnell. In $(NH_4)_2S$ -Atm. sofort schwarz. OTTO u. DREWES.

| | | OTTO u. DREWES. | | | | | |
|----------------------|-----|-----------------|------|------|------|------|--|
| 2Mg | 48 | 6.9 | 6.9 | 7.2 | 7.6 | 6.9 | |
| Pb | 207 | 29.6 | 29.5 | 29.4 | 29.5 | 29.5 | |
| 6Cl | 213 | 30.2 | 30.2 | 29.8 | 29.5 | 30.2 | |
| 13H ₂ O | 234 | 33.3 | 33.3 | 33.3 | 33.3 | 33.3 | |
| $Mg_2PbCl_6, 13H_2O$ | 702 | 100.0 | 99.9 | 99.7 | 99.9 | 99.9 | |

b) *Magnesiumbleioxychlorid* (?). — Konnte wie die Sr- und Ca-Verb. [S. 584 und 593] aus wss. $MgCl_2$ und PbO nicht dargestellt werden. [S. a. S. 194 und Nachtrag dazu.] ANDRÉ (360).

c) *Magnesiumbleibromid*. $Mg_2PbBr_6, 16H_2O$. — Man sättigt die auf dem Wasserbade bis fast zur Salzhaut eingedampfte Lsg. von $MgCO_3$ in w. wss. HBr in der Siedehitze mit $PbBr_2$, filtriert, läßt stehen, nutsch ab und preßt wiederholt schnell zwischen Fließpapier. — Große halbdurchsichtige Kristalle, nach BRUGNATELLI wahrscheinlich monoklin mit Basis und Prisma. Bei 100° bis 140° wasserfrei; gibt in höherer Temp. Br ab. Außerordentlich hygroskopisch. W. und A. zers. L. in stark essigsäurehaltigem W. H_2S verändert die feste Verb. sofort (wie die J-Verb., entgegen der Cl-Verb.). R. OTTO u. D. DREWES (*Arch. Pharm.* 229, (1891) 586 [II]).

| | | OTTO u. DREWES. | | | |
|----------------------|--------|-----------------|-------|--|--|
| 2Mg | 48 | 4.7 | 4.97 | | |
| Pb | 206.5 | 20.1 | 19.97 | | |
| 6Br | 480 | 47.0 | 47.07 | | |
| 16H ₂ O | 288 | 28.1 | 28.1 | | |
| $Mg_2PbBr_6, 16H_2O$ | 1022.5 | 99.9 | | | |

[Die Zahlen für Mg, Pb und Br Mittel aus je 3, die für H_2O aus 2 Bestl.]

d) *Magnesiumbleijodid*. Mg_2PbJ_6, xH_2O . α) *Wasserfrei*. — 1. Aus mit PbJ_2 gesättigter sd. konz. MgJ_2 -Lsg. durch viertägiges Eindunsten in der Leere über H_2SO_4 und einem Gemenge von CaO und KOH. Bildungswärme + 8.52 WE. A. MOSNIER (*Compt. rend.* 120, (1895) 446; *Ann. Chim. Phys.*

[7] 12, (1897) 402). — 2. Aus β) bei 140° . OTTO u. DREWES (II, 180). — Topasgelbe Kristalle. MOSNIER. Zitronengelb. OTTO u. DREWES. Verändert bei 100° die Farbe nicht. W. und A. scheiden PbJ_2 ab. Lösungswärme in 40 T. W. bei $15^\circ + 110.52$ WE. Ae., der $(C_2H_5)_4O_3$ enthält (durch O_3 beim Stehen an der Luft), färbt sich beim Schütteln durch J rot. MOSNIER.

| | MOSNIER. | | |
|-------------|----------|-------|-------|
| Mg | 4.71 | 4.78 | 4.76 |
| Pb | 20.35 | 20.30 | 20.33 |
| J | 74.95 | 74.75 | 74.80 |
| Mg_3PbJ_6 | 100.01 | 99.83 | 99.89 |

β) Mit 16 Mol. H_2O . — Man sättigt die bis zur beginnenden Salzhaut eingedampfte Lsg. von $MgCO_3$ in wss. HJ sd. mit trockenem PbJ_2 , filtriert sd., läßt erkalten, nutsch ab und preßt wiederholt schnell zwischen Fließpapier. OTTO u. DREWES (II, 179). Aus der Lsg. nach α) sind ohne weiteres an der Luft keine Kristalle zu erhalten. MOSNIER. — Honiggelbe Rhomboeder, nach J. H. KLOOS entweder mit im Gleichgew. ausgebildeten Flächen oder dicktafelig, wahrscheinlich hexagonal-rhomboedrisch und isomorph mit a); mit fettartigem Glasglanz. Bei 140° wasserfrei; über 150° unter Abspaltung von J zers. Außerordentlich hygroskopisch. W. zers. sofort. H_2S bildet sofort Sulfidjodid, dann PbS. OTTO u. DREWES (II, 180).

| | OTTO u. DREWES. | | | | |
|---------------------|-----------------|-------|-------|------|------|
| 2Mg | 48 | 3.7 | 3.7 | 3.7 | 3.6 |
| Pb | 206.5 | 15.8 | 15.8 | 15.8 | 15.8 |
| 6J | 762 | 58.4 | 58.4 | 58.3 | 58.4 |
| $16H_2O$ | 288 | 22.1 | 21.1 | 22.1 | |
| $Mg_3PbJ_6, 16H_2O$ | 1304.5 | 100.0 | 100.0 | 99.9 | |

[Jede senkrechte Reihe entspricht einer Darst. Die einzelnen Zahlen (außer Mg und Pb) aus verschiedenen Proben der betr. Darst.]

D. Blei, Magnesium und Kohlenstoff. $Mg(C_2H_3O_2)_2, Pb(OH)_2$ [?]. — Ist [?] in dem durch Kochen von $Mg(C_2H_3O_2)_2$ -Lsg. mit PbO [s. KUBEL auf S. 194 u. 464] gewonnenen Magnesiumbleisig enthalten. KOSSMANN (Arch. Pharm. 230, (1892) 352).

E. Blei, Magnesium und andere Metalle. a) Bleimagnesiumkalium. — Wie Pb-Ba-K [S. 583]. HANEMANN u. STOCKMEYER.

b) Bleimagnesiumnatrium. — Wie Pb-Ba-Na [S. 583]. — Durch weniger als 1% Mg wird die Härte einer Bleilegierung mit weniger als 1.5% Na erheblich erhöht. W. STOCKMEYER u. H. HANEMANN (D. R.-P. 309 758, 11. 4. 1916).

c) Bleimagnesiumbaryum. c¹) Allein. — Mg kann zu Pb-Ba zur Erzielung bestimmter Eigenschaften gesetzt werden. METALLBANK u. METALL. GES. A.-G. (D. R.-P. 301 380, 19. 1. 1917).

c²) Mit Kalium oder Natrium. — Wie Pb-Ba-K(Na) [S. 583]. HANEMANN u. STOCKMEYER.

d) Bleimagnesiumstrontiumkalium(-natrium). — Wie Pb-Ba-K(Na) [S. 583]. HANEMANN u. STOCKMEYER.

e) Bleimagnesiumcalciumstrontiumbaryum. — Das Pb überwiegt bedeutend. — Von großer Härte, D. und Widerstandsfähigkeit gegen Druck. — Auch andere härtende Metalle (Al, Cu) können eingeführt werden. UNITED LEAD CO. (Schweiz. P. 88 411, 8. 3. 1920, Prior. 13. 8. 1915).

Blei und Beryllium.

Berylliumbleijodid. BePbJ₄·3 $\frac{1}{3}$ H₂O. — Aus der mit PbJ₂ gesättigten sd. [konz.] Lsg. von BeCO₃ in konz. HJ. — Gelbliche Nadeln. W. zers. A. MOSNIER. (*Ann. Chim. Phys.* [7] 12, (1897) 415).

| | MOSNIER. | | |
|--|----------|-------|-------|
| Be | 1.17 | 1.19 | 1.20 |
| Pb | 26.39 | 26.30 | 26.28 |
| J | 64.77 | 64.65 | 64.67 |
| H ₂ O | 7.65 | 7.66 | 7.67 |
| BePbJ ₄ ·3 $\frac{1}{3}$ H ₂ O | 99.98 | 99.80 | 99.82 |

MOSNIER nimmt Be^{III} = 13.8 und schreibt Be₂Pb₃J₁₂·10H₂O.

Blei und Aluminium.

A. *Bleialuminium.* a) *Darstellung und Natur.* — 1. Zusammenschm. der beiden Metalle (auch in H) oder Eintragen von Pb in geschm. Al. [Allgemein bekannt.] — 2. Elektrolyse von geschm. Kryolith und NaAlCl₄ mit Pb-Kathode. A. J. ROGERS (*Chem. N.* 60, (1889) 228, 237). — 3. Al red. PbO beim Erhitzen unter Explosion. TISSIER (*Compt. rend.* 43, (1856) 1187).

Eigentliche Legierungen sind nicht zu erhalten. DEVILLE; HIRZEL (*Programm d. Handelslehranstalt zu Leipzig* 1858; *J. B.* 1858, 138). Al mischt sich nicht in allen Verhältnissen mit Blei. R. A. WRIGHT (*J. Soc. Chem. Ind.* 11, (1892) 492; 13, (1894) 1014); W. CAMPBELL u. J. A. MATHEWS (*J. Am. Chem. Soc.* 24, (1902) 255). Die Legierbarkeit der beiden Metalle ist so beschränkt, daß die Legierungen schon bei etwa 4% Pb stark seigern. H. SCHIRMEISTER (*Beiträge z. Kenntnis der binären Al-Leg. hinsichtlich ihrer techn. Eigensch., Dissert., Aachen* (Düsseldorf) 1914; *St. u. Eisen* 35, (1915) 877). Durchaus gleichförmige Legierungen lassen sich mit 2 bis 7% Pb erhalten, wenn schnell abgekühlt wird. Die Schmelzen mit mehr als 10% Pb trennen sich beim Erstarren in 3 Schichten, eine untere aus Pb, eine mittlere mit 90 bis 97% Al und eine obere aus Al. H. PÉCHEUX (*Compt. rend.* 138, (1904) 1042 [I]). Es entstehen zwei Schichten, unten Pb mit etwas [0.07%, WRIGHT] Al, oben Al mit etwas [1.92%, WRIGHT] Blei. CAMPBELL u. MATHEWS. — Fl. Pb und fl. Al lösen sich gegenseitig nicht merklich, weil bei der Abkühlung der Schmelzen immer zwei Haltepunkte bei den Schmp. des Al und des Pb auftreten, und weil die Zeitdauer der Krist. bei den Haltepunkten von reinem Pb an regelmäßig abnimmt. Die Legierungen mit 5 bis 99.5% Pb sondern sich vor dem Anfang der Krist. in zwei Schichten, sodaß die erstarrten Könige unten fast reines Pb, oben Al mit einem mkr. wahrnehmbaren Pb-Gehalt zeigen. Dagegen beginnt bei den Schmelzen mit 1 bis 5% Pb die Krist. in einer Emulsion von Pb in Al ohne B. von Schichten. Auf den Schnittflächen der erstarrten Legierungen sind primär ausgeschiedene Al-Kristalle umgeben von sekundär gebildetem Blei. A. G. C. GWYER (*Z. anorg. Chem.* 57, (1908) 147). Auch die Legierungen mit 2 bis 7% Pb sind nur durch Aneinanderlagerung der beiden Metalle gebildet, da beim Umschmelzen 1 bis 2% Al ausseigern. PÉCHEUX (I). — Das Lunkern des Al wird durch Zusatz von Pb kaum vermindert. Al wird durch wenig Pb nicht beeinträchtigt, aber auch techn. nicht wertvoller. SCHIRMEISTER. — Pb-Al dient als Zusatz zu andern Bleilegierungen. E. DE CAMPI für UNITED LEAD Co. (*Am. P.* 1360272, 30. 7. 1919).

b) *Eigenschaften.* — Mit 2 bis 7% Pb von fast der Farbe des Al, auf dem Schnitt silberweiß. D. bei 2% Pb 2.600, 4% 2.671, 5% 2.674, 6% 2.691, 7% 2.745, 8% 2.765. Weniger hart als Al. Leicht auszuplatten, mit dem Stichel zu schneiden und zu biegen. Bruch grobkörnig und ziemlich fest. PÉCHEUX (I). — Das Bruchgefüge des Al (strahlig-grobkristallinisch) wird auf Zusatz von Pb sehr bald fast feinkristallinisch. Die Zugfestigkeit sinkt von 10.5 kg/qmm bei 0% Pb auf 10.0 bei 4%. Die Dehnung nimmt von 34% bei 0% Pb schnell auf 40% bei 0.5% Pb zu und sinkt dann langsam wieder auf die des Al. SCHIRMEISTER. — Nicht ohne Aenderung der Zus. umschmelzbar. PÉCHEUX (I). — Thermo-EMK. (in Mikrovolt) gegen Cu nach H. PÉCHEUX (*Compt. rend.* 139, (1904) 1203) zwischen 17.50° und t°:

| % Al | 0 | 92 | 94 | 96 | 100 |
|----------|--------|--------|--------|--------|--------|
| t° /100° | 211.96 | 94.63 | 113.55 | 151.40 | 162.75 |
| 180° | 416.35 | 181.68 | 219.53 | 363.36 | 359.08 |

An der Luft (bis 4% Pb) gut haltbar. SCHIRMEISTER. Mit 2 bis 7% Pb an feuchter Luft weder fest noch geschm. oxydiert. W. wirkt bis 100° nicht; konz. KOH schon in der Kälte lebhaft. K. konz. HNO₃ und die andern verd. h. Säuren greifen wenig an. Von konz. entw. H₂SO₄ und HCl bei 13° schon H, HNO₃ in der Hitze N, H₂SO₄ SO₂. Königswasser wirkt schon in der Kälte lebhaft. H₂S schwärzt bei 7 bis 8% Pb schwach. PÉCHEUX (I).

B. *Blei-aluminate.* — Der Dampfdruck ist hoch. Im Gasmnfelofen lassen sich wechselnde Gemenge von PbO und Al₂O₃ nicht schm., im el. Ofen nach LEIPELT kann, weil das PbO aus ihnen sehr stark verdampft. E. J. KOHLMAYER (*Met. Erz* 10, (1913) 449). — Leuchten im Kathodenlicht blau. A. STAVENHAGEN u. E. SCHUCHARDT (*Ber.* 35, (1902) 911).

C. *Aluminiumbleisulfat.* Al₂Pb₂(SO₄)₅·20H₂O. — Aus den gemischten Lsgg. von Alaun, Pb(NO₃)₂ und Pb(C₂H₃O₂)₂ bei Winterkälte. — Undurchsichtige reguläre Oktaeder. Luftbeständig. G. H. BAILEY (*J. Soc. Chem Ind.* 6, (1887) 415).

D. *Blei, Aluminium und Halogene.* a) *Aluminiumbleifluorid.* Oder *Blei-fluoraluminat.* — *In Lösung.* — Man löst Al(OH)₃ in überschüssiger HF l. nnter guter Kühlung, trägt in die klare Lsg. allmählich PbCO₃ ein, filtriert von PbSO₄ und PbF₂ ab, und neutralisiert weiter mit PbCO₃. — Trübt sich beim Stehen an der Luft; der Nd. enthält Al, Pb und Fl. Bei der Elektrolyse entw. sich reichlich H, wohl weil wenig Pb in Lsg. ist, und fällt teils festes, teils lockeres Pb. Glas wird stark angegriffen. F. FISCHER u. K. THIELE (*Z. anorg. Chem.* 67, (1910) 306).

b) *Aluminiumbleijodid.* Al₂Pb₃J₁₂·xH₂O. α) *Wasserfrei.* — [Aus β) bei 100°.] Bildungswärme 2AlJ₃ + 3PbJ₂ = +42 WE. — Lösungswärme in 40 T. W. von 15° + 220 WE. A. MOSNIER (*Ann. Chim. Phys.* [7] 12, (1897) 414).

β) *Mit 10 Mol. H₂O.* — Aus der Lsg. von PbJ₂ in sd. konz. AlJ₃-Lsg. (rein ans Al-Pulver und J im CO₂-Strom) beim Eindampfen in der Leere. Bildungswärme mit H₂O fl. + 205, fest + 190.7 WE. — Kristalle. W. zers. Lösungswärme + 15 WE. MOSNIER.

| | Berechnet von | | MOSNIER. | |
|---|---------------|---------|----------|--------|
| | MOSNIER. | PETERS. | | |
| Al | 1.85 | 2.27 | 1.87 | 1.88 |
| Pb | 26.85 | 26.10 | 26.60 | 26.75 |
| J | 64.33 | 64.06 | 64.30 | 64.28 |
| H ₂ O | 7.59 | 7.57 | 7.50 | 7.52 |
| Al ₂ Pb ₃ J ₁₂ ·10H ₂ O | 100.62 [?] | 100.00 | 100.27 | 100.43 |

Ber. für Al = 27, Pb = 207, J = 127. PETERS.

E. *Aluminiumbleiphosphate*. E¹. *Allein*. a) $3Al_2O_3, 2PbO, 2P_2O_5, xH_2O$.

α) *Mit 7 Mol. H₂O*. — Natürlich als *Bleigummi* oder *Plumbogummit* und als *Hitchcockit*. — Zus. nach G. T. PRIOR (*Miner. Mag.* 12, (1899) 249; *N. Jahrb. Miner.* 1901, I, 360). [Andere Formeln unter E¹, b), E¹, c), E² und F, b).] — Hexagonal-rhomboedrisch. PRIOR. — *Bleigummi*: Meist derb; Tranben, Nieren und Stalaktiten von schaliger Struktur, mit muscheligem und splittrigem Bruch; oder sphärolithisch durch Zusammenhäufung hexagonaler Einzelkörper. — D. 6,421, BREITHAUP, BERZELIUS (*Schw.* 27, (1819) 65; *Ann. Min.* 5, (1820) 245; *Berz. J.-B.* 21, (1842) 214); 4,88. DUPRÉNOY (*Ann. Chim. Phys.* 59, (1835) 440; *Ann. Min.* [3] 8, (1835) 243; *J. prakt. Chem.* 7, (1836) 163). Härte etwa 4. — Gelblichweiß mit Tönungen in grün, gelb, gelbbraun und rötlichbrann; fettglänzend; durchscheinend. — Verknüpfert stark beim Erhitzen, gibt W. ab, wird weiß, schwillt an und schm. bei starkem Blasen. L. in HNO₃. Glühen mit Co(NO₃)₂ färbt blan. ROMÉ DE LISLE (*Cristallogr.* 1783, II, 399); BERZELIUS.

| | BERZELIUS. | DUPRÉNOY. |
|--------------------------------|------------|-----------|
| Al ₂ O ₃ | 37.00 | 34.23 |
| PbO | 40.14 | 43.42 |
| P ₂ O ₅ | | 1.89 |
| H ₂ O | 18.80 | 16.14 |
| | 98.54 | 97.79 |

Aus Huelgoat bei Ponllaouen (Bretagne); Summe mit 1,80% CaO + MnO + Fe₂O₃, 0,20 SO₃, 0,60 SiO₂. BERZELIUS. Mit dem Al₂O₃ wurde P₂O₅ gewogen. DAMOUR. — Aus Nuissière bei Beaujeu (Dep. Rhône); Summe mit 2,11 SiO₂. DUPRÉNOY. P₂O₅ wurde als Verunreinigung betrachtet und wohl nicht genau genug von Al₂O₃ getrennt. HARTLEY (II, 114).

β) *Mit 10 Mol. H₂O*. — *Bleiphosphatfavas* aus den diamantführenden Sanden Brasiliens. — Weiß bis hellgelb; wahrscheinlich hexagonal; Härte 5; D. 3,626; optisch einachsig, positiv doppelbrechend. — Gef. von FLORENCE 24,92% Al₂O₃, 35,50 PbO, 22,50 P₂O₅, 16,30 H₂O; außerdem 0,62 CaO, 0,16 Ce₂O₃, 0,70 SiO₂. E. HUSSAK (*Miner. Mitt.* 25, (1906) 335).

b) $12Al(OH)_3, Pb_3(PO_4)_2$. — Diese Formel wurde früher dem *Bleigummi* gegeben. — Ber. 35,21% Al₂O₃, 38,19 PbO, 8,11 P₂O₅, 18,49 H₂O. (*ds. Handb.*, 6. Aufl., 3, (1871) 272).

c) $2Al_2O_3, PbO, P_2O_5, 9H_2O$. Oder $8Al(OH)_3, 4AlPO_4, Pb_3(PO_4)_2, 15H_2O$. — Zns. des *Hitchcockits* nach GENTH. — Hitchcockit ist bei starker Vergrößerung kristallinisch. D. 4,014, Härte 4,5. GENTH (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] 23, (1857) 424; 24, 133); DANA (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] 24, (1857) 125). Glühverlust 27%. SHEPARD (*Rep. Canton Min., Ga.*, 1856; *Treat. on Min.*, 3. Aufl., 401). — Gef. (aus den Canton-Gruben, Georgia) 25,12% Al₂O₃, 29,01 PbO, 18,74 P₂O₅, 21,25 H₂O; mit 1,47 CaO, 0,79 Fe₂O₃, 0,04 Cl, 1,98 CO₂, 1,30 Unl. Summe 99,73 (ber. 28,07, 30,44, 19,38, 22,11). GENTH.

E². *Mit Sulfat*. $3Al_2O_3, 2PbO, 2SO_3, P_2O_5, 6H_2O$. — Natürlich als *Hinsdalit*. — Schwach grünliche, durch Einschlüsse oft dunkle grobkristallinische Krusten oder würfelförmliche Rhomboeder (c=1,2677) mit meist ranhen Flächen; kleinere Kristalle tafelförmig; nach den optischen Eigenschaften pseudorhomboedrisch. D. 3,65, Härte 4,5. Das H₂O entweicht erst bei 400° bis 600°, ist also Konstitutions-W. Unschmelzbar. Unl. in Säuren. — Gef. (aus Colorado) 26,47% Al₂O₃, 31,75 PbO, 14,13 SO₃, 14,50 P₂O₅, 10,25 H₂O. In der Summe (100,21) anch 3,11 SrO (Spnr CaO), sodaß ein Gemenge mit 17,44% der Sr-Verb. (Svanbergit) vorlag. E. S. LARSEN jr. n. W. T. SCHALLER (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 32, (1911) 251).

E³. *Mit Chlorid*. — *Bleigummi* ist ein viel Al(OH)₃ enthaltender Pyromorphit [S. 423], der anch mit weniger Al(OH)₃ vorkommt. DAMOUR (*Ann. Min.* [3] 17, (1840) 191; *J. prakt. Chem.* 21, (1840) 126).

| | DAMOUR. | | |
|--------------------------------|-----------|-----------------------------|-------|
| | Bleigummi | Al enthaltender Pyromorphit | |
| | 1. | 2. | 3. |
| Al ₂ O ₃ | 34.32 | 11.05 | 2.88 |
| PbO | 35.10 | 62.15 | 70.85 |
| PbCl ₂ | 2.27 | 8.24 | 9.18 |
| P ₂ O ₅ | 8.06 | 12.05 | 15.18 |
| H ₂ O | 18.70 | 6.18 | 1.24 |
| | 99.75 | 99.92 | 99.73 |

Sämtlich aus Huelgoat. — In den Summen bei 1. noch 0.80% CaO, 0.20 Fe₂O₃, 0.30 SO₃; bei 2. und 3. 0.25 und 0.40 SO₃. DAMOUR. — Das Verf. zur Trennung von Al₂O₃ und P₂O₅ war vielleicht nicht genügend. Die Mineralien sind wohl etwas unreine Gemische von Pyromorphit mit Hitchcockit [s. unter F, b)]. HARTLEY (II, 115, 123).

F. *Aluminiumbleicarbonate*. a) *Allein*. 2Al(OH)₃, Pb(HCO₃)₂. — Natürlich als *Dundasit*. — Solcher aus Dundas [oder der Hercules-Grube, Mt. Read, Tasmanien?], nach PASCOE mit 26.06% Al₂O₃, (5.50 Fe₂O₃), 41.86 PbO, 28.08 CO₂ + H₂O, Summe 101.50. W. F. PETTERD (*Pap. Proc. Soc. Tasman.* 1902, 18; *Z. Kryst.* 42, (1907) 393). — Der aus der Nähe von Trefriw, Carnarvonshire, Nord-Wales, bildet weiße kuglige Haufwerke oder Büschel von Nadeln. D. 3.25; Härte 2; Glasglanz. Physikalisch und chem. dem Dawsonit verwandt. — Gef. 21.39% Al₂O₃, 43.20 PbO (1.61 Fe₂O₃), 16.45 CO₂, 13.60 H₂O über 100°, 1.41 H₂O bis 100°, 1.80 Unl., Summe 99.46. G. T. PRIOR (*Miner. Mag.* 14, (1904) 167; *N. Jahrb. Miner.* 1907, II, 357).

b) *Mit Phosphat*. 9Al₂O₃, 5PbO, 4P₂O₅, 2CO₂, 24H₂O. Oder 6[2Al(OH)₃, AlPO₄, H₂O], Pb₃(PO₄)₂, 2PbCO₃. — Natürlich als *Hitchcockit* und im Gemenge mit Pyromorphit als *Bleigummi*. E. G. J. HARTLEY (*Miner. Mag.* 12, (1900) 152, 223; *Bull. soc. franç. minér.* 23, (1901) 233; *Z. Kryst.* 34, (1901) 117 [II]). — Farblose, auch smalte- oder lavendelblaue Kruste aus mkr. radialstrahligen Nadeln. Brechungsvermögen und Doppelbrechung kleiner als bei Pyromorphit. H. A. MIERS (*Z. Kryst.* 34, (1901) 128 [II]). Positiv einachsig, E. BERTRAND (*Bull. soc. franç. minér.* 4, (1881) 37); oder zweiachsig. MIERS.

HARTLEY.

| | I. | | II. |
|--|--------|-------|--------|
| Al ₂ O ₃ | 29.41 | 29.47 | 28.74 |
| PbO | 35.73 | 34.36 | 37.03 |
| P ₂ O ₅ | 18.20 | 17.58 | 18.64 |
| CO ₂ | 2.82 | 2.77 | 3.12 |
| H ₂ O | 13.84 | 14.71 | 12.73 |
| 9Al ₂ O ₃ , 5PbO, 4P ₂ O ₅ , 2CO ₂ , 24H ₂ O | 100.00 | 98.89 | 100.26 |

I. Hitchcockit von der Canton-Grube, Georgia; sehr dünne weißliche Kruste, mit kleinen schwarzen Einschlüssen; außer obigem gef. 0.82% unl. Rückstand. — II. Mineral aus den alten Bonghten-Bleigruben bei Caldbeck, Cumberland; lavendel- bis smalteblaue (wohl durch etwas Cn) Gangfüllung von Quarzadern oder manchmal als dünne Kruste darauf. Verliert an trockner Luft und bei 100° kein H₂O. Die gef. Zahlen (auch Spuren von Cu und Al₂O₃) Mittel aus 4 unvollständigen Analysen. HARTLEY (II, 118, 117).

Ein äußerlich dem Plumbogummit ähnliches dunkelbrannes gummiartiges durchscheinendes Mineral aus Huelgoat (Gemenge) [Beschreibung auch bei H. A. MIERS (*Miner. Mag.* 11, (1898) 272; *Z. Kryst.* 31, (1899) 192)] ergab 19.04 (20.98)% Al₂O₃, 43.24 (38.91) PbO, — (0.96) SO₃, 0.29 (0.16) Cl, 18.37 (19.14) P₂O₅, 4.59 (4.66) CO₂, 14.50 (10.64) H₂O, davon 5.13 (4.80) bei 100°, Summe 100.03 (100.25). Ein viel hellerer kristallinischer Ueberzug und hexagonale Kriställchen mit Winkeln wie bei Pyromorphit [s. a. MIERS (II, 130)] im Mittel mit 2.78 Al₂O₃, 68.62 PbO, 9.11 PbCl₂, 16.81 P₂O₅, 1.96 H₂O, Summe 99.72. HARTLEY (II, 118).

G. *Blei und Aluminium mit anderen Metallen*. G¹. *Mit Calcium*.

a) *Legierung*. — Pb mit etwas Al und Ca wie Pb-Mg-Ca-Sr-Ba [S. 599]. UNITED LEAD CO. (*D. R.-P.* 323856, 10. 2. 1917; Prior. 26. 7. 1915).

b) (Ca,Pb)₃Al₂O₆. — Natürliches im Gemenge mit Pyromorphit s. S. 425.

G². *Mit Magnesium*. — Der Hartbleiersatz aus Pb-Mg [S. 596] wird durch etwas Al noch härter. HANBMANN u. STOCKMEYER.

Blei und Titan.

A. *Titanbleihydroxyd*. — Alkaliplumbate fällen Ti als Ubertitansäure mit veränderlichem (gewöhnlich nicht 1/12 des Gesamtgew.) Gehalt an PbO. L. LEVY (*Compt. rend.* 108, (1889) 294).

B. Titanbleifluoride. Bleifluortitanate. a) Normal. $\text{PbTiFl}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. — Krist. aus Lsg. nur, wenn sie möglichst wenig freie HFl , aber überschüssige H_2TiFl_6 enthält. Man versetzt die filtrierte Lsg. von 5 g TiO_2 in wenig h. HFl nach dem Erkalten mit frisch gefälltem PbCO_3 , filtriert von reichlichen Mengen PbFl_2 ab, dampft auf dem Wasserbad fast vollständig ein, läßt unter Rühren erkalten, filtriert, preßt zwischen Fließpapier, wäscht mit A. und Ae. und läßt einen Tag im CaCl_2 -Exsikkator liegen. P. ENGELSKIRCHEN (*Beiträge z. Kenntnis der Salze d. Kiesel- u. Titanfluorwasserstoffsäure, Dissert., Berlin [Techn. Hochsch.] 1903, 27*). — Sd. Lsgg. von H_2TiFl_6 und $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ oder $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ scheiden nichts ab, bei etwa 50° Kristalle von PbFl_2 , aus dem Filtrat beim Eindampfen erst gegen Schluß die Verb., aber stark mit PbFl_2 durchsetzt. Auch CoTiFl_6 fällt den größten Teil des Pb als PbFl_2 . ENGELSKIRCHEN (26). — Farblose Kriställchen von saurem, nachher süßem Geschmack. L. in W. ohne Zers. BERZELIUS (*Pogg. 4, (1825) 5*). Beim Lösen in W. fällt etwas PbFl_2 aus. ENGELSKIRCHEN (27). Die annähernd neutrale Lsg. verhält sich bei der Elektrolyse wie b), scheidet aber auf der Bleianode basische Salze ab, während die Anode in b) blank bleibt. In länger gebrauchten Lsgg. wird der Ueberzug lilä. F. FISCHER u. K. THIELE (*Z. anorg. Chem. 67, (1910) 309*). — Gef. 48.95% Pb, 11.91 Ti, 26.45 Fl (ber. 48.91, 11.37, 26.94). ENGELSKIRCHEN (28).

b) Sauer. — Bisher nur in Lsg. bekannt. — PbCO_3 löst sich ohne Rückstand in reiner H_2TiFl_6 (durch Lösen von $\text{Ti}(\text{OH})_3$ in überschüssiger HFl , Fällung der Verunreinigungen mit überschüssigem PbCO_3 , Zers. des PbTiFl_6 in der Lsg. durch H_2S , Filtrieren, Verjagen des H_2S durch einen starken Luftstrom) bis 84 g Pb/l. — Elektrolyse gibt auf Platinblechkathoden feste, zusammenhängende Pb-Ndd., aber weniger als ber., weil etwas Ti^{IV} reduziert wird (Grünfärbung der Lsg.). Greift Glas schwach an. FISCHER u. THIELE (308).

c) Basisch. — S. unter a).

Blei und Silicium.

A. Bleisilicide. — Pb und Si schm. vor dem Lötrohr zu einer geschmeidigen Legierung zusammen. BERZELIUS (*Pogg. 1, (1824) 220*). Pb scheint mit Si keine Legierung zu geben. H. ST.-CL. DEVILLE u. H. CARON (*J. prakt. Chem. 72, (1857) 208*). Rotglühen von fein gekörntem Pb mit Si unter einer Kryolithdecke oder Schm. von Pb mit Si in H liefert keine Legierung. In letzterem Falle schwamm das Si selbst nach langem Schmelzen unverbunden auf dem Blei. WINKLER (*J. prakt. Chem. 91, (1864) 193*). Pb verbindet sich bis zu seinem Sdp. nicht mit Si (auch nicht mit entstehendem), sondern löst es einfach und scheidet es beim Erkalten krist. aus, wenn im Kohlentiegel des el. Ofens mit 350 Amp. und 60 Volt erhitzt worden war. E. VIGOUROUX (*Compt. rend. 123, (1896) 115; Ann. Chim. Phys. [7] 12, (1897) 166*). Fl. Pb und Si sind nicht mischbar und erniedrigen ihren Schmp. nicht. Beim Erkalten sondert sich die Schmelze in zwei Schichten, deren untere Pb mit mkr. Si-Kristallen ist. S. TAMARU (*Z. anorg. Chem. 61, (1909) 44*). [S. a. PORTEVIN (*Rev. Mét. 9, (1909) 961*.) Pb nimmt erst gegen 1200° Si auf; bei 1250° lösen sich 0.024% Si, bei 1550° 0.780. H. MOISSAN u. F. SIEMENS (*Compt. rend. 138, (1904) 657; Bull. soc. chim. [3] 31, (1904) 1008; Ber. 37, (1904) 2087*). — Red. von PbO mit überschüssigem Si liefert einen spröden König von Bleisilicid. H. N. WARREN (*Chem. N. 64, (1891) 75*). — Beim Erhitzen von 121 T. SiC (3 Mol.) mit 462 Pb_3O_4 (1 Mol.) und 10 $\text{CaO} + \text{MgO}$ auf 1200° 15 Min. entsteht Pb unter einem durchsichtigen Ca-Mg-Pb-Silikatglas, das überschüssiges Si einschließt. L. BARADUC-MULLER (*Rev. Mét. 7, (1910) 690*).

B. Bleisilikate. B¹. Allgemeines und Verschiedenes. a) Vorkommen und Darstellung. — Natürlich finden sich $3\text{PbO}_2 \cdot 2\text{SiO}_2$ (Barysilit) und $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ (Alamosit). Im

Hüttenbetriebe treten die verschiedensten Silikate als Schlacken und als Zwischenerzeugnisse auf. Ein krist. hatte die Zus. $7\text{PbO}\cdot 4\text{SiO}_2$ [s. unter B², g]. Ein unter der Erde im alten Hüttenwerk bei Doe Run, Missouri, gef. ist wahrscheinlich eine komplexe feste Lsg. von Pb- und anderen Silikaten. COOPER, KRAUS u. KLEIN. Die durchsichtigen bilden die *Bleigläser*. [S. a. unter Pb, Si und Alkalimetalle.]

1. Geschm. PbO greift SiO_2 sehr leicht an. HOGG. [S. a. S. 196.] Schon eine Spur SiO_2 macht die Schmelze von PbO glasig. BIEWEND (*J. prakt. Chem.* 23, (1841) 250). PbO und SiO_2 schm. in den verschiedensten Verhältnissen zusammen, zu einem gelben Glase [alte Angabe], zu Silikaten, die nach denen der Alkalien am leichtesten fl. sind, L. GRÜNER (*Abh. über Metallurgie* 1, 196; deutsch von F. KUPPELWIESER (1877); bilden bei 700° bis 750° Lsgg., die Glas enthalten. Dieses ist bei $2\text{PbO}:\text{SiO}_2$ dunkel bernsteinfarben (Pulver gräulich weiß), bei $4\text{PbO}:3\text{SiO}_2$ hellgelb, stark lichtbrechend und irisierend (Pulver weiß), bei $\text{PbO}:\text{SiO}_2$ farblos, in dicker Schicht schwach zitronengelb (Pulver schneeweiß). Das Glas löst PbO , weniger mit abnehmender Temp., sodaß sich PbO mit wachsender Wärmeentw. ausscheidet. M. MOSTOWITSCH (*Metall.* 4, (1907) 652, 653). Größere Stücke SiO_2 lösen sich selbst bei starker Temp.-Erhöhung sehr schwer. HILPERS u. NACKEN. Die B. erfolgt dadurch, daß SiO_2 dampfförmiges PbO aufnimmt, oder daß die festen Stoffe zunächst an der Oberfläche das leichtest fl. Silikat bilden, in das dadurch klebrig gewordene Gemisch SiO_2 diffundiert und bei Erhöhung der Temp. sich der Vorgang wiederholt. HILPERT (535). Bei 1000° verflüchtigt sich wenig PbO , wenn seine Menge nicht über die in $2\text{PbO}\cdot 3\text{SiO}_2$ steigt. Bei 930° tritt merbliche Verdampfung nur noch bei $2\text{PbO}\cdot \text{SiO}_2$ ein, fast unmerkliche bei $\text{PbO}\cdot \text{SiO}_2$. HILPERT (539). — Irdene Tiegel werden von schm. PbO zerfressen. [Alte Angabe.] — 2. Pb_3O_4 wird mit SiO_2 im hessischen Tiegel verschmolzen. So entstanden aus reiner Mennige und geschlämmt reinen Quarzsand verschiedenfarbige Gläser (ein wachsgelbes von D¹⁸. 4.7304, ein karneolfarbenes von D¹⁸. 4.6841 und ein schwarzes von D¹⁸. 4.6709) mit 0.65 PbO und 0.35 SiO_2 . ELSNER (*Pogg.* 115, (1862) 508). — 3. Aus PbS und SiO_2 beim Verhütten. [S. a. PbSiO_3 , S. 611.] — 4. Aus PbSO_4 und SiO_2 [s. a. S. 306] (im N-Strom), wenn der Teildruck des PbO unter demjenigen bleibt, der dem Dissoziationsgleichgew. des PbSO_4 bei der betreffenden Temp. entspricht. Die Rk. wird ($1\text{PbSO}_4:2\text{SiO}_2$) erst über 720° merklich, ist bei 750° gering, steigt dann schneller und von 860° an sehr schnell. Das Silikat bildet sich ohne Schm. und ohne Verflüchtigung von PbO . Der Einfluß der Menge SiO_2 (1 Mol. auf 2, 1, $\frac{2}{3}$, $\frac{1}{2}$ PbSO_4) tritt bei 930° nicht sehr hervor (bei $1:\frac{1}{2}$ etwas). Bei 1000° verläuft die Zers. von $1:\frac{1}{2}$ schnell fast bis zum Ende ohne Verflüssigung; die von $1:\frac{2}{3}$ und $1:1$ verlangsamt sich in steigendem Maße unter teilweiser Verflüssigung des Gemisches bei eintretender Verzögerung; die von $1:2$ erfolgt am langsamsten unter baldigem Schm. SiO_2 beschleunigt die Zers. des PbSO_4 dadurch, daß es das entstandene PbO aufnimmt, und daß es bei Überschuß das Zusammenschm. und dadurch die Abnahme der Rk.-Geschwindigkeit verhindert. S. HILPERT (*Metall.* 5, (1908) 536). — 5. Aus basischem Bleisulfat [„sublimiertem Bleiweiß“, S. 291] oder Bleioxichlorid und einem l. Silikat entsteht eine basische Verb. W. E. B. BLENKINSOP u. F. M. LYTE (*Engl. P.* 11926, 17. 8. 1888). — 6. Aus PbSiF_6 durch NH_3 als Nd. [Alte Angabe.] — 7. Auf einer Colloidiumscheide wand, die $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ von K_2SiO_3 -Lsg. trennt, durch elektrokapillare Wrkg. in Kristallen. BECQUEREL (*Compt. rend.* 78, (1874) 1081). — 8. Man elektrol. wie bei Bleiweiß [S. 450] 1 bis 2% ige Lsg. von 95% $\text{Na}_2\text{H}_3\text{O}_2$ oder NaNO_3 und 5 Natriumsilikat und führt während der Elektrolyse Natronwasserglas, Essigsäure oder HNO_3 und W. zu. Ähnlich wird der Bleiweißersatz „Bleischnee“ mit 95% NaClO_3 , $4\text{Na}_2\text{SO}_4$ und 1 Natriumsilikat erhalten. B. HUICK (*D. R.-P.* 229 249, 23. 7. 1908)

b) *Das System $\text{PbO}\text{-SiO}_2$.* — Die Silikate sind Lsgg. von PbO (mehr mit steigender Temp.) in einem Bleiglase von nicht festgestellter Zus.,

deren Schmelzen beim Abkühlen Verzögerungen und beträchtliche Steigerung der Temp. bei der beginnenden sowie vollendeten Abscheidung von festem PbO (in letzterem Falle oft mit Aufglühen) zeigen. MOSTOWITSCH (652). Die Feststellung der Abkühlungskurven ergibt mit Sicherheit die Verb. PbO, SiO_2 , mit Wahrscheinlichkeit ein saures Silikat, während $2\text{PbO}, \text{SiO}_2$ und noch stärker basische Verbb. fehlen. Das Silikat $[\text{PbSiO}_3?]$ scheint mit PbO in geringem Maße Mischkristalle zu bilden. P. WEILLER (*Die Bleisilikate, Dissert., Berlin* [Techn. Hochsch.] (Halle a. S.) 1909, 9); S. HILPERT u. P. WEILLER (*Ber.* 42, (1909) 2972). Die Abkühlungskurven haben [von 8% SiO_2 ab, HILPERT u. WEILLER (2973)] wegen der starken Unterkühlungen geringen Wert. Die Erhitzungskurven zeigen gut ausgeprägte Knicke bei den Verbb. $2\text{PbO}, \text{SiO}_2$ (Orthosilikat) und PbO, SiO_2 (Metasilikat) sowie bei den eutektischen Punkten. H. C. COOPER, L. J. SHAW u. N. E. LOOMIS (*Ber.* 42, (1909) 3993; *Am. Chem. J.* 42, (1909) 461). Eutektikum wahrscheinlich bei 58 Mol.-% PbO nach Struktur und geringem Kristallisationsvermögen. Für $3\text{PbO}, \text{SiO}_2$ tritt kein Maximum auf; aber der Schmp. ist der schärfste, konstanteste und am leichtesten reproduzierbare des Systems. Die Schmelze $3\text{PbO}, 2\text{SiO}_2$ kann nicht gleichförmig erhalten werden. Etwas unter dem Schmp. scheint ein kristallographischer Umwandlungspunkt zu liegen. H. C. COOPER, E. H. KRAUS u. A. A. KLEIN (*Am. Chem. J.* 47, (1912) 278, 284). Außer dem o- und m-Silikat machen die Abkühlungskurven $3\text{PbO}, 2\text{SiO}_2$ und $3\text{PbO}, \text{SiO}_2$ als Verbb. wahrscheinlich. S. HILPERT u. R. NACKEN (*Ber.* 43, (1910) 2565). Abkühlungsverzögerungen, die noch nach völligem Erstarren eintreten, weisen auf einen Umwandlungspunkt hin, der etwas unter dem Krist.-Punkt liegt und dessen Wärmetönung teilweise mit der eigentlichen Krist.-Wärme zusammentrifft. HILPERT u. WEILLER (2972). Optische Unterss. deuten auf das Bestehen von Verbb. in den Schmelzen von 1 und $1\frac{1}{2}$ Mol. PbO :1 Mol. SiO_2 und wahrscheinlich von 2:1 und 3:1. COOPER, KRAUS u. KLEIN (276, 280, 281, 282); KRAUS, COOPER u. KLEIN (*C.-B. Miner.* 1912, 289). Weitere Anhaltspunkte für das Bestehen von PbSiO_3 geben die D.D. und Brechungsexponenten [s. unter c)], sowie die Temp. der Reduktion durch H s. unter d)]. WEILLER (10).

Der Schmp. des PbO (776°) wird durch SiO_2 stark erniedrigt. Primär krist. PbO , sekundär ein Eutektikum bei 675° bis 685° , dessen Haltezeiten bis 8% SiO_2 (24 Mol.-%) zunehmen, wobei die primäre Ausscheidung verschwindet. Bis hierher tritt keine Unterkühlung auf. Auf den Planschliffen läßt sich neben dem gelbgrünen sehr feinkörnigen Eutektikum das blaugrüne PbO erkennen. Hält man bei den Schmelzen mit 10 und 12% SiO_2 (*Orthosilikat*), die bei normaler Abkühlung schon bedeutende Unterkühlung zeigen, die Temp. der eutektischen Krist. einige Zeit konstant, so erstarrt allmählich die ganze M. vollkommen kristallinisch und zeigt zuletzt 2 scharf getrennte Schichten, von denen die obere aus Metasilikat und die untere aus dem bleireichen Eutektikum besteht. Erhitzt man das Kristallgemenge, so schm. zunächst das Eutektikum bei 670° bis 690° , die M. sintert zusammen, und später verflüssigt sich auch allmählich das Metasilikat. Setzt man den Schmelzen weiter SiO_2 zu, so werden sie immer zäher fl., und die Menge des Eutektikums nimmt ständig ab, bis bei 21.3% SiO_2 (50 Mol.-%) die Schmelztemp. am höchsten wird (770°) und das Eutektikum verschwindet (*Metasilikat*). Durch weiteren Zusatz von SiO_2 sinkt die Kristallisationsfähigkeit (bei 52 Mol.-% SiO_2 noch teilweise vorhanden) und der Schmp., ohne daß ein Eutektikum auftritt, während die Viskosität stark steigt. Das Gebiet ist als eine *Glaszone* zu betrachten, die sich bis zu $2\text{PbO}, 3\text{SiO}_2$ erstreckt. Dünnpfässigkeit ist erst über 1000° , für die Schmelze $\text{PbO}, 2\text{SiO}_2$ erst bei 1300° bis 1400° zu erreichen. Diese hoch schm. Sili-

kate werden beim Abkühlen milchig trübe und emailähnlich. Die Trübungen rühren vielleicht von Kristallen eines sauren Silikats her. HILPERT u. WEILLER (2972). [S. a. bei den einzelnen Verb.]

Die *mkr. Unters.* der Dünnschliffe führt zu ähnlichen Ergebnissen. Das Eutektikum, das makroskopisch eine sehr feine faserige Struktur aufweist, zeigt sich auch im Dünnschliff als eine Nebeneinanderlagerung von feinen und strahligen Kristallen aus sicher zwei Bestandteilen. Das Metasilikat krist. durchaus einheitlich. HILPERT u. WEILLER (2974). Der Dünnschliff der an SiO_2 reichen Schmelzen (z. B. 33.3 %) zeigt in einer glasigen Grundmasse zu Sternen vereinigte plattenförmige Kristalle mit sehr schwacher Polarisation, die vielleicht ein saureres Silikat als PbO_2SiO_2 sind. WEILLER (9).

c) *Physikalische Eigenschaften.* — *Aussehen:* Bis 11.94 % $\text{SiO}_2(2\text{PbO}_2\text{SiO}_2)$ amorphe, teilweise wachsartige M.M., in Stückform dunkelbraun bis (bei $2\frac{1}{2}\text{PbO}_2\text{SiO}_2$) hellgelb, mit etwas Glas. Von 11.94 % SiO_2 ab ausgeprägte Gläser. [S. a. S. 605, 606.] MOSTOWITSCH (651). Die bleireichsten Schmelzen ähneln dem eben erstarrten PbO ; sie sind blättrig, beinahe metallglänzend. Auf dem Planschliff [s. a. unter b)] erscheint das PbO dunkelblaugrün, das Eutektikum gelbgrün. Die Schmelzen mit mehr als 8 % SiO_2 scheiden sich im Tiegel in eine honiggelbe glasige und in eine entgaste Schicht. Die mit 12 bis 32.5 % SiO_2 erstarren bei schneller Abkühlung an freier Luft leicht zu vollkommenen Gläsern. WEILLER (9). — Die *spez. Geww.* sind (bis 33.3 % SiO_2) bedeutend kleiner als die ber. Sie ergeben in Abhängigkeit von der Zus. zwei gerade Linien, die sich beim Metasilikat in einem stumpfen Winkel schneiden. Im einzelnen (in Xylol bestimmt):

| | | | | | | | | | | | | | |
|-------------------------------|------|-------|---------|-------|------|------|-------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|
| % PbO | 81.8 | 81.4 | o-Verb. | 87.0 | 84.0 | 82.2 | 79.72 | m-Verb. | 75.91 | 72.44 | 71.00 | 67.66 | 66.22 |
| D. ₄ ²⁰ | 8.06 | 8.124 | | 7.005 | 6.94 | 6.45 | 6.14 | | 5.74 | 5.28 | 5.20 | 4.87 | 4.73 |

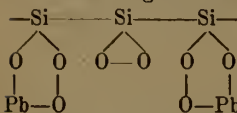
Wahrscheinlich ist noch ein Knickpunkt bei PbO_3SiO_2 vorhanden. WEILLER (10). Bei dieser Verb. wird auch ein Knickpunkt der spez. Vol. liegen. Er zeigt sich nicht beim Metasilikat, wenn dieses in glasigem Zustande untersucht wird. HILPERT u. WEILLER (2976). — *Optisch* zeigen auch die sehr schnell abgekühlten Gläser keine Doppelbrechung. HILPERT u. WEILLER (2976). Die Refraktionsindices sind sehr hoch (etwa 2). COOPER, KRAUS u. KLEIN (274). Die Dispersion ist bei den bleireichsten Schmelzen sehr groß und nimmt bei den bleiärmeren außerordentlich stark ab. Brechungskoeffizienten (Na-Linie):

| | | | | | | | |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| % PbO | 87.0 | 84.0 | 82.2 | 79.72 | 75.91 | 72.44 | 71.00 |
| | 2.078 | 2.028 | 1.979 | 1.960 | 1.930 | 1.864 | 1.773 |

Die Absorptionsspektren zeigen vollständige Auslöschung im Violett und Ultraviolett. WEILLER (13). Die Farbe ist bei Schmelzen nach $2\text{PbO}_2\text{SiO}_2$ dunkelgelb und wird mit wachsendem SiO_2 -Gehalt heller. Die hellgelbe Färbung des fast weiß kristallisierenden Metasilikats, die wohl auf geringe Dissoziation zurückzuführen ist, verschwindet bei mehr SiO_2 (29 %) fast völlig. Mit steigender Temp. dunkelgelb, bis auf die Schmelzen mit sehr viel SiO_2 . HILPERT u. WEILLER (2976); WEILLER (9). — *Wärmewirkung:* [S. a. unter b.)] Erweichungstemp. für PO_2SiO_2 480°; PbO_2SiO_2 570°; PbO_3SiO_2 620°; PbO_4SiO_2 650°; bei Zusatz von 5 % Borsäure oder Borax niedriger, von CaO oder Al_2O_3 höher. K. BECK, LÖWE u. STEGMÜLLER (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 33, (1910) 203).

d) *Chemisches Verhalten.* — Laufen an der Luft schnell an, HILPERT u. WEILLER (2976); Gläser aus gleichen Teilen PbO und SiO_2 in der

Stadtluft nicht, auch nicht, wenn zu 8 T. des Glases noch 3 T. PbO gefügt werden, wohl aber nach Zusammenschm. mit 1 T. K₂O. FARADAY (*Pogg.* 18, (1830) 568). — Ueber *Verflüchtigung* von PbO oder Pb beim Erhitzen s. unter a) [S. 605] und den Alkalibleisilikaten [S. 614]. [Bei letzteren sind die Angaben über alle „Bleigläser“ vereinigt.] — *Reduktion* durch H färbt die hellgelben bis weißen Silikate tief braun. Sie beginnt (anfängende Verfärbung nach 30 Min. langer Einw. des H) für die bleireichen unter 21% SiO₂, wie beim PbO, mit merkbarer Geschwindigkeit bei 240°; für das Metasilikat und die sauren Verb. bei 285°, WEILLER (11); über 300° und verläuft, ohne Halt bei einer bestimmten Verb., bis zum Pb, wenn die Silikate fein gepulvert sind. HILPERT u. WEILLER (2977). Die Red. von 2PbO₃SiO₂ und PbO₃SiO₂ beginnt bei 350°. (Dunkelfärbung durch Pb₂O.) Tiefschwarz bei 500° bis 550°. Bis 650° vollständig zu Pb reduziert, das sich in Kügelchen in einem schwarzen Schwamme ausscheidet. MOSTOWITSCH (653). Bei Rotglut im H-Strom gibt das Mol. in der Regel so viel At. H ab, wie es At. Pb enthält, sodaß PbSiO₃ in PbSiO₂, PbSi₂O₆ in PbSi₂O₄, Pb₂Si₂O₆ in Pb₂Si₂O₆ usw. übergeht. C. SIMMONDS (*Proc. Chem. Soc.* 19, (1903) 218 [I]; 20, (1904) 91 [II]; *J. Chem. Soc.* 85, (1904) 681). Die Beobachtungen können nicht bestätigt werden. W. MANCHOT u. A. KIESER (*Ann.* 342, (1905) 363). Aus den Verss. folgt die Struktur als offene oder geschlossene Kette nach



SIMMONDS (I). Als Rückstände bleiben „*Silicite*“, in denen das

Pb mit SiO₂ ebenso verbunden ist wie in den ursprünglichen Silikaten PbO mit SiO₂. Beim o-Silikat und den basischen Silikaten mengt sich Pb bei. Die *Silicite* sind im allgemeinen widerstandsfähiger als die Ausgangs-Silikate; werden durch saure und oxydierende Agentien wenig angegriffen. HfI und schm. Alkalicarbonat zers. SIMMONDS (II). Leuchtgas red. (~ 500°) leicht. Die schwarze M. geht beim Ueberleiten von Luft leicht wieder in das ursprüngliche weiße Pulver über. MOSTOWITSCH (654). — *Wasser* greift an. WEILLER (10). Die Aufschwemmungen in k. W. werden durch H₂S und (NH₄)₂S schwarz (PbS). KOH und NaOH (h. verd.) lösen die stärker saueren (PbSiO₃) glatt zu Alkalisilikaten und Plumbaten. HNO₃ fällt aus den Lsgg. amorphes SiO₂, HCl kristallinisches PbCl₂ und SiO₂. MOSTOWITSCH (653). — *Säuren* (Mineralsäuren und Essigsäure) lösen die bleireichen bis PbSiO₃ leicht unter Abscheidung von SiO₂. Mit wachsendem Gehalt an SiO₂ werden die Silikate immer beständiger, sodaß PbSi₂O₆ durch HfI aufgeschlossen werden muß. HILPERT u. WEILLER (2977). H. verd. HNO₃, HCl und Essigsäure lösen von 6PbO₃SiO₂ bis PbO₃SiO₂ die Pulver sehr leicht, Stücke schwächer. MOSTOWITSCH (652). Die Widerstandsfähigkeit gegen 4% ig. Essigsäure wächst mit zunehmendem SiO₂-Gehalt bis PbO₃2,5SiO₂, nimmt dann stetig ab bis PbO₃3,75SiO₂ und wächst schließlich wieder. Sie wird mitunter begünstigt bei teilweisem Ersatz des PbO durch CaO, BaO, MgO, ZnO oder Al₂O₃. P. BARTEL (*Keram. Rdsch.* 1918, 247, 251; 1919, 5, 9; *Chem. Ztg.* 43, (1919) II, 154; *C.-B.* 1919, II, 407). [S. a. S. 153.] In 4% ig. Essigsäure und 1% ig. HNO₃ ist PbSiO₃ ll., PbSi₂O₆ schon wl. Geringe Mengen Pb geben aber auch die saueren Silikate noch ab. Aehnlich verhalten sich Glasuren. Borax, Borsäure und CaO vermehren, Al₂O₃ vermindert die Pb-Abgabe. BECK, LÖWE u. STEGMÜLLER.

B². *Einzelne Verbindungen und Schmelzen.* — Die von MOSTOWITSCH angegebenen „B-Temp.“ sind keine im eigentlichen Sinne des Wortes. Die gewichtsproz. Zus. der Verb. liegt teilweise nahe beieinander. Die unvermeidbare Verdampfung des PbO kann zu Fehlern führen, die mol.-proz. stark hervortreten. HILPERT u. NACKEN.

a) 6PbO₃SiO₂. — Aus den Bestandteilen (4,32% SiO₂) bei 709° bis 794°. Das Gemisch wird bei 709° weich und klebrig, bei 749° breiig und beginnt zu schmelzen.

Bei 794° wasserdünne Fl. — Dunkelbraun, hart und spröde, gepulvert dunkelgelb. Das Schm. beginnt bei 740° und ist bei 789° vollständig. Die auf 860° überhitzte Schmelze beginnt unter langsamem Rühren bei 796° eine Kruste abzuschneiden und erstarrt bei 719°. Die Temp. sinkt weiter bis 679°, steigt nach 60 bis 75 Sek. auf 681° und sinkt nach kurzer Zeit schnell. MOSTOWITSCH (649, 653).

b) 5PbO, SiO₂. — Das Gemisch (5.14 % SiO₂) wird bei 727° klebrig, bei 759° beginnendes Schm., bei 798° wasserdünne Fl. — Wachsartig, heller als a), mit mehr Glas. Schmp. 736° bis 796°. Die bis ~840° überhitzte Schmelze scheidet bei 789° einen festen Körper aus unter Verzögerung der Abkühlung und wird bei 700° fest. MOSTOWITSCH (649, 653).

c) 4PbO, SiO₂. *Bleisubsilikat*. [?] — Das Gemisch (6.34 % SiO₂) wird bei 709° klebrig, fängt bei 724° an zu schm. und wird bei 726° zur wasserdünnen Fl. — Bernsteinfarben, hart, spröde; gepulvert heller als PbO. Schmp. 719° bis 729°. Erstarrung der bis ~820° überhitzten Schmelze bei 726° bis 700°. Die Temp. steigt nun bis 710° und sinkt dann schnell. MOSTOWITSCH (649, 653).

d) 3PbO, SiO₂. — S. a. unter B¹, b) u. B¹, c). — Schm. man PbSiO₃ mit wachsenden Mengen SiO₂, so vermindern sich im Dünnschliff die zunächst neben Blättchen auftretenden Nadeln stark und verschwinden bei der Zus. der Verb. vollständig. HILPERT u. NACKEN. — Das Gemisch (8.51 % SiO₂) sintert bei 700° und wird klebrig, beginnt bei 725° zu schm. und schm. vollständig bei 722°. — Wachsartige harte M. Schmp. 714° bis 725°. Die bis 780° überhitzte Schmelze erstarrt sehr schnell bei 680° bis 685° unter Ansteigen der Temp. bis 706° und darauf folgendem sehr langsamem Sinken. MOSTOWITSCH (650, 653). — Von säuliger Struktur mit starken Querspalten. Einachsigt negativ. Anomale blaue Interferenzfarbe. Mit sehr wenig oder keinem freien PbO. Dies tritt in zunehmendem Maße in den bleireichen Schmelzen auf. COOPER, KRAUS u. KLEIN (281).

e) 5PbO, 2SiO₂. — Aus den Bestandteilen (9.78 % SiO₂) bei 708° bis 729°. — Hellgelbe spröde M. mit viel Glas; Pulver grauweiß. Schmp. 728° bis 740°. Die bis ~800° überhitzte Schmelze scheidet bei 688° einen festen Körper aus, wonach die Temp. schnell bis 705° steigt, und erstarrt vollständig bei 694°. MOSTOWITSCH (650).

f) 2PbO, SiO₂. *Bleiortho- oder -singulosilikat*. Pb₂SiO₄. — S. a. unter B¹, b). — Bei 720° bis 755°. Das Gemisch (11.94 % SiO₂) sintert bei 718° und wird klebrig, beginnt bei 732° zu schm. und ist bei 760° eine zähe Fl., deren Viskosität mit steigender Temp. abnimmt. MOSTOWITSCH (650). Die Schmelze bleibt beim schnellen Abkühlen ohne Rühren und Impfen glasig; krist. beim langsamen Abkühlen (24° in der Minute) von selbst bei 630° unter kleiner Temp.-Erhöhung (Wärmemenge ziemlich bedeutend). Impfen macht sich, wenn nicht gerührt wird, erst mit dem Eintritt der höchsten Krist.-Geschwindigkeit bemerkbar (720°). Diese bewirkt lediglich eine Verringerung der Abkühlungsgeschwindigkeit auf etwa 16° in der Minute, die bei 610° anhält. Bei kräftigem Rühren krist. die Schmelze unter gleicher Abkühlungsgeschwindigkeit bei 644°, worauf die Temp. um 70°, aber nicht bis zur Schmelztemp. steigt. Diese wird erst durch vereinigttes Impfen und Rühren erreicht. Die Kurve ergibt dann bei der Schmelztemp. eine lange Haltezeit. Die Krist. erfolgt unter starkem Zusammenziehen. HILPERT u. NACKEN.

Dunkelbernsteinfarbenes Glas; Pulver heller als e). MOSTOWITSCH (653). D. des amorphen 7.08, des krist. 7.50. HILPERT u. NACKEN. Farblose hexagonale Tafeln. COOPER, SHAW u. LOOMIS. Nicht hexagonal. Faserig oder säulig, mit Querspalten. Stark brechend und doppelbrechend. Optisch negativ, zweiachsig. So auch der Hauptteil in den Schmelzen mit 65 und 69 Mol.-% PbO. COOPER, KRAUS u. KLEIN (280). Brechungsvermögen gegen 2; Schmp. 746°. COOPER, SHAW u. LOOMIS. — Fängt bei 730° an zu erweichen und ist bei 765° eine viskose, bei 850° eine dünne Fl. Die bis 850° überhitzte Schmelze fängt an zu erstarren bei 680° und wird bei derselben Temp. plötzlich fest. Die Temp. steigt dann schnell bis 698° unter Aufglühen (etwas schwächer auch bei d) und e) bis Rotglut. MOSTOWITSCH (650). Die Krist.-Geschwindigkeit wird erst etwa 20° unter dem Schmp. bemerkbar, steigt dann schnell auf den Höchstwert von 120 mm/Stde., der lange derselbe bleibt, und sinkt 340° unter dem Schmp. auf 1 mm. Die B. von Kristallkeimen tritt plötzlich bis 630° auf, wird bei etwa 500° am größten, nimmt dann stark ab und wird bei 400° sehr gering. Aber noch unter dieser Temp. lassen sich bei längerem Exponieren u. Mk. unvollkommen ausgebildete doppelbrechende Kristalle erkennen. HILPERT u. NACKEN.

g) $7\text{PbO}, 4\text{SiO}_2$ [?]. — Wohl eine komplexe und unbestimmte feste Lsg. COOPER, KRAUS u. KLEIN (280). Beim Verhütten gebildet. — Nach WHERLER die Verb. k). — Hexagonal. Prisma $\{10\bar{1}0\}$ mit Basis $\{0001\}$ und undeutlichen Pyramidenflächen. $(10\bar{1}1)$: $(0001) = \text{etwa } 50^\circ$; $c = 1.03$. E. S. DANA u. S. L. PENFIELD (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 30, (1885) 138; *Z. Kryst.* 11, (1886) 310). Unter einem alten Bleiofen Prismen, dihexagonal-bipyramidal, $a:c = 1:1.0246$; vorherrschend $c\{0001\}$ und $m\{10\bar{1}0\}$, klein $p\{10\bar{1}1\}$ und $a\{11\bar{2}0\}$. Bruch muschlig. Bräunlich, in dickern Schnitten pleochroitisch (dunkelorange bis hellgelb). Glasglanz. COOPER, KRAUS u. KLEIN (278); KRAUS, COOPER u. KLEIN.

h) $3\text{PbO}, 2\text{SiO}_2$. *Bleipyro- oder -mesosilikat*. $\text{Pb}_3\text{Si}_2\text{O}_7$. — Natürlich als *Barysilit*. — S. a. unter B¹, b). — Die Abweichungen von der normalen Kurve eines Eutektikums sind bei dieser Schmelze am stärksten. Die nicht übereinstimmenden Kurven zeigen im allgemeinen 2 Knicke und einen Haltepunkt. Es tritt wohl eine leicht dissoziierbare Verb. als kleines Maximum auf, das thermisch wegen der geringen Temp.-Unterschiede nicht nachweisbar ist. HILPERT u. NACKEN.

Barysilit ist hexagonal, dem Muscovit ähnlich, sehr deutlich spaltbar nach OP; Härte 3; D. 6.11 bis 6.55; weiß, auf OP perlmutterglänzend, optisch negativ. Schm. schon in der Kerzendamme zu einem etwas bräunlichen durchsichtigen Glase. Läuft an feuchter Luft etwas an. HNO_3 und HCl zers. leicht. A. SJÖGREN u. C. H. LUNDSTRÖM (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 1888, 7; *Z. Kryst.* 17, (1890) 428). Tafeln oder weiße oder rötliche diamantglänzende blättrige M.M. D. 6.72. H. SJÖGREN (*Geol. Fören.* 27, (1905) 458; *N. Jahrb. Miner.* 1907, II, 27). — Gef. in dem aus Pajsberg 77.81% PbO, 16.98 SiO₂; mit 0.41 CaO, 0.58 MgO, 3.49 MnO, 0.16 FeO, Spur Cl und 0.66 Glühverlust Summe 100.12, SJÖGREN u. LUNDSTRÖM; in dem aus Långban 79.51 PbO, 16.42 SiO₂, mit 3.34 MnO und geringen Mengen anderer Verunreinigungen Summe 100.04. MAUZELIUS bei SJÖGREN. Säulenartige Struktur mit Spaltrissen senkrecht zur Länge der Fasern; glasglänzend; einachsig mit mittlerer negativer Doppelbrechung. COOPER, KRAUS u. KLEIN (277).

Farblose Fasern mit quer gerichteten Spaltrissen. Aehnlich auch die Schmelzen mit 59, 61 und 62 Mol.-% PbO. COOPER, KRAUS u. KLEIN. D₃₀ des künstlichen 6.89. HILPERT u. NACKEN. Optisch negativ; sehr stark brechend. Optisch tritt ein Eutektikum mit $2\text{PbO}, \text{SiO}_2$ nicht auf. COOPER, KRAUS u. KLEIN. — Die Schmelze entspricht in ihrem Verhalten am meisten dem Metasilikat. Die höchste Krist.-Geschwindigkeit von 20 mm/Stde. tritt dicht unter dem Schmp. bei 690° auf, während sich die Keimbildung schon

bei 680° stark bemerkbar macht. Beim Erwärmen der glasig erstarrten Schmelze beginnt sie bei 450° zu schmelzen. U. Mk. erweisen sich die Kerne als sphärolithische Aggregate. Die Doppelbrechung hat gegen die Längserstreckung entgegengesetzten Charakter wie bei Pb_2SiO_4 und $PbSiO_3$. HILPERT u. NACKEN.

i) $4PbO, 3SiO_2$. — Das Gemenge der Bestandteile (16.89% SiO_2) sintert bei 709° und wird klebrig, beginnt bei 719° zu schm. und wird bei 750° zu einem sehr viskosen Glase. — Hellgelbes irisierendes und stark lichtbrechendes Glas; Pulver weiß. Erweicht bei 740° bis 850°. Das bis ~ 880° überhitzte scheidet beim Abkühlen nichts aus. MOSTOWITSCH (650, 653).

k) PbO, SiO_2 . *Bleimetasilikat*. $PbSiO_3$. — S. a. unter B¹, b), c) und d). — Natürlich als *Alamosit*. — Beim Rösten von PbS unter Zuschlag von SiO_2 bis zum Schm. unter dem Herd des Flammofens in der Nähe der Feuerbrücke. DANA u. PENFIELD [s. unter g), S. 610]; H. A. WHEELER (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 32, (1886) 272; *Z. Kryst.* 12, (1887) 508). — Die Schmelze gleicher Mol. PbO und SiO_2 wird schwer gleichförmig, weil SiO_2 oben schwimmt, und liefert (unter Rotglut) Kristalle in einem Glase. L. BOURGEOIS (*Ann. Chim. Phys.* [5] 29, (1883) 445). Bei 709° bis 724°. Die Mischung (21.32% SiO_2) sintert bei 709° und wird klebrig, schm. dann bei 724° zu einem sehr zähen Glase, das erst gegen 940° so dünn wird, daß gerührt werden kann. MOSTOWITSCH (651). Bei 770°, vollständig krist. nach langem Erhitzen auf 700° bis 740°. Die bei 650° einsetzende und bei 600° sehr starke Abnahme der Krist.-Geschwindigkeit und die kleine Anzahl der Krist.-Mittelpunkte begünstigen die glasige Erstarrung. HILPERT u. WEILLER (2974). Die Abkühlungskurven, die nur bei Impfen und starkem Rühren brauchbar werden, entsprechen im wesentlichen denen bei $2PbO, SiO_2$. Die Zähigkeit der Schmelzen ist stark vergrößert. Krist.-Geschwindigkeit und Selbst-Krist.-Vermögen sind erheblich herabgesetzt. Letzteres tritt nur bei sehr verminderter Abkühlungsgeschwindigkeit (60 statt 15 Min. bei $2PbO, SiO_2$) auf. HILPERT u. NACKEN. Die Schmelze gleicher Mol. ist gleichförmig. Die farblose Verb. macht auch den Hauptteil der erstarrten Schmelzen mit 43.48 und 52 Mol.-% PbO aus. COOPER, KRAUS u. KLEIN (275).

Alamosit bildet schneeweiße rundliche M.M. aus fast farblosen, durchsichtigen, diamantglänzenden, stark licht- und doppelbrechenden Fasern. Monoklin; 1.375 : 1 : 0.924; $\beta = 84^\circ 10'$. Formen: {001}, {100}, {010}, {110}, {101}, {011} {121}, {121}; vollkommen spaltbar parallel {010}, quer zur Faserrichtung. Ebene der optischen Achsen die Symmetrieebene. Wohl isomorph mit Wollastonit. Gleicht im Aussehen dem Barysilit [s. 610], hat aber andere optische Eigenschaften. Härte 4.5; D. 6.488 ± 0.003. Schm. leicht zu einer grüngelben Perle, k. farblos. L. in HNO_3 unter Abscheidung von SiO_2 -Gallerte. C. PALACHE u. H. E. MERWIN (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 27, (1909) 399; *Z. Kryst.* 46, (1909) 513). — Ueber das Hüttenprod. s. unter g) [S. 610].

Künstliches hellgelb, krist. fast weiß, HILPERT u. WEILLER (2976); farbloses Kristallglas, Pulver schneeweiß, MOSTOWITSCH (653); physikalisch und optisch [s. a. unter B¹, c), S. 607] wie natürliches, körnig, spaltbar nach einer Richtung, zweiachsig-positiv, stark brechend und doppelbrechend. COOPER, KRAUS u. KLEIN (275). Feine Krystalle mit Längsauslöschung und schwacher Polarisation; kleinste optische Elastizitätsachse die Längsachse. BOURGEOIS. Nach NACKEN zweiachsig, rhombisch oder monoklin. HILPERT u. WEILLER (2975). — D. des krist. 6.36, des amorphen 5.93. HILPERT u. WEILLER (2976). — Spez. Wärme zwischen 20° und 100° des krist. 0.07807, des amorphen 0.07886. K. SCHULZ (*C.-B. Miner.* 1911, 632). — Schmp. 766°. COOPER, SHAW u. LOOMIS (3993). Die Schmelze zeigt langsamere Steigerung

der linearen Krist.-Geschwindigkeit als die des o-Silikats. Sie ist am größten 100° unter dem Schmp. mit 18 mm Stde.; etwas tiefer beginnt auch schon die Keimbildung. Sie läßt sich noch bei 470° nachweisen. Hier ist jedoch die Krist.-Geschwindigkeit so gering, daß die Kerne in mkr. Ausmessungen bleiben und doppelbrechende Kristallite bilden. Ihr Entwickeln ist (wie beim o-Silikat) unmöglich. HILPERT u. NACKEN. — Bildet mit PbO ein wegen der zunehmenden Unterkühlung von 675° an gleitendes Eutektikum. WEILLER (9). — Physikalische Eigenschaften s. a. unter B¹, c) [S. 607]. — Red. durch H und Einw. von Säuren s. unter B¹, d) [S. 608]. HNO₃ greift stark an. BOURGEOIS. — Lösen von ZnO s. nnter Pb und Zn.

Gef. im Alamosit 78.13% PbO, 21.11 SiO₂, mit geringen Verunreinigungen Summe 99.94, PALACHE u. MERWIN; im Hüttenprod. außer Verunreinigungen, 73.66 (72.93) PbO 17.11 (18.51) SiO₂. WHEELER.

C. *Bleisulfosilikate*. a) *Allgemeines*. — Aus dem Gemisch von fein vertheiltem Pb und Si in H₂S bei 800° bis 1000°. Das System PbS-SiS₂ ergibt bei der thermischen Analyse 3 Verb. L. CAMBI (*Soc. chim. ital.*, 2. 12. 1911; *Chem. Ztg.* 36, (1912) 299).

b) 3PbS, SiS₂. — Durch Rk. zwischen den festen Bestandteilen bei 748°. — Braunrot. CAMBI.

c) 2PbS, SiS₂. — Braunrote große Kristalle. Schm. unter Zers. bei 767°. CAMBI.

d) 3PbS, 2SiS₂. — Ziegelrote glänzende Kristallmassen. Schm. unter Zers. bei 737°. CAMBI.

D. *Siliciumbleifluoride*. *Bleisilicofluoride*. *Bleifluorsilikate*. a) *Lösungen und Verschiedenes*. — S. a. S. 46, 125, 126. — Lösen — 1. von Pb, A. u. L. LEFRANC u. A. VIVIEN (*Engl. P.* 10331, 3. 7. 1890) [s. a. nnter b, a)], — 2. von PbO in H₂SiF₆. [Alte Angabe.] Die Lsg. des PbO in H₂SiF₆ trocknet zu einem durchscheinenden Gummi ein, das (vom Geschmack der übrigen Pb-Salze) sich wieder völlig in W. löst. BEZELIUS. Die Lsg. wird leicht übersättigt. Aus der richtig konz. krist. die normale Verb. in 2 Formen mit 2 oder 4 Mol. H₂O. Bisweilen scheint sich noch eine dritte Form zu bilden. Jedoch erstarrt die Mutterlange beim Herausnehmen dieser Kristalle ans ihr. CH. DE MARIIGNAC (*Ann. Min.* [5] 15, (1859) 251; *Oeuvres* I, 614; II, 27). Man fügt PbO oder Pb(OH)₂ zu h. H₂SiF₆, filtriert die schwach saure Lsg. ab, fügt Alkalinitrat als feines Pulver oder in Lsg. zu, filtriert, wäscht und trocknet. W. MILLS (*Engl. P.* 6143, 14. 3. 1904). — 3. Man versetzt H₂SiF₆ (dnrch Lösen von SiO₂ in 40 bis 50%ig. HF) allmählich mit PbCO₃, filtriert vom zuerst ausfallenden PbSO₄ und PbF₂ ab, und löst in der klaren Fl. weiter PbCO₃, bis in der Nähe des Neutralpunktes basische Salze fallen. — Die fast neutrale Lsg. zers. sich an der Luft langsam unter Abscheidung von SiO₂. Fällt man aus ihr das Pb dnrch H₂S und treibt diesen aus dem Filtrat durch einen starken Luftstrom sebnell wieder ans, so erhält man reine H₂SiF₆. F. FISCHER u. K. THIELE (*Z. anorg. Chem.* 67, (1910) 307). — 4. Aus Pb(C₂H₃O₂)₂ oder andern Bleisalzen (auch Oxyden) durch H₂SiF₆. TH. COBLEY (*Engl. P.* 1732, 8. 7. 1861 [I]). — 5. Aus Bleisilikat durch HF (Gas oder wss.), COBLEY (I); durch Dest. mit CaF₂ oder Kryolith und H₂SO₄, COBLEY (*Engl. P.* 1734, 9. 7. 1861); durch H₂SiF₆. LEFRANC u. VIVIEN. — El. Leitfähigkeit der Lsg.: F. A. PATTERSON (*Met. Chem. Engng.* 11, (1913) 670). Elektrolyse s. S. 126.

b) *Normal*. SiF₄, PbF₂, xH₂O. Oder vielmehr PbSiF₆, xH₂O. — Vgl. a. unter a).

a) *Mit 2 Mol. H₂O*. — Mit 1 Mol. H₂O. MERCK (*Index*, 2. Anfl. 1902, 203). —

1. Man elektrolysiert konz. (D. 1.30) oder sehr verd. H_2SiFl_6 zwischen Pb-Elektroden mit Diaphragma bei Zimmerwärme mit 1 bis 3 Amp./qdm (Anode). Es rollen stetig weiße Wolken der Verb. von der Anode ab. Diese löst sich glatt, entwickelt kein Gas und bedeckt sich nicht mit PbO_2 . Die Anodenfl. enthält wenig Pb und oxydiert nicht [Abwesenheit von Pb^{+++}]. Ohne Diaphragma tritt die B. des Nd. zurück und fällt viel Pb an der Kathode mit oder ohne Entw. von H. Bei mittlerer Konz. (17 bis 20%) [und Diaphragma] löst sich reichlich Pb von der Anode, bei 1 Amp. ohne B. eines Nd. und mit quantitativer Fällung von Pb an der Kathode. Auch gleichzeitige Anwendung einer unl. Anode (Kohle) führt nicht zur B. von $Pb(SiFl_6)_2$. K. ELBS u. R. NÜBLING (*Z. Elektrochem.* 9, (1903) 781). — 2. Aus der Lsg. von PbO in H_2SiFl_6 : MARIIGNAC. — Die nicht gut ausgebildeten Kristalle nach (2) sind monoklin prismatisch; 1.4220:1:1.4306; $\beta = 103^\circ 44'$. Prismen von $m\{110\}$ mit $c\{001\}$, seltener $a\{100\}$ und $\rho\{10\bar{1}\}$. (110):(110) = $*108^\circ 12'$; (001):(100) = $76^\circ 16'$; (001):(101) = $*52^\circ 5'$; (001):(110) = $*82^\circ 0'$; (110):(101) = $68^\circ 40'$. [Ber. von GOSSNER; vgl. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1906, I, 553).] Wird leicht feucht. Verliert das H_2O nur gleichzeitig mit $SiFl_4$. Noch unter 300° hinterbleibt $PbFl_2$ (gef. 64%, ber. 63.641). MARIIGNAC.

| | | | ELBS u. NÜBLING. | MARIIGNAC. |
|-------------------|-----|--------|------------------|------------|
| Pb | 207 | 53.77 | 53.47 | 53.33 |
| Si | 28 | 7.27 | } 37.2 | 6.30 |
| 6Fl | 114 | 29.61 | | 28.86 |
| $2H_2O$ | 36 | 9.35 | | |
| $PbSiFl_6, 2H_2O$ | 385 | 100.00 | | |

Ber. 53.70% Pb, 36.96 $SiFl_6$. ELBS u. NÜBLING.

β) Mit 4 Mol. H_2O . — 1. Man läßt den mit $PbSiFl_6$ gesättigten Elektrolyten α) einige Tage stehen. ELBS u. NÜBLING. — 2. Verdunsten der Lsg. von PbO in H_2SiFl_6 bei gewöhnlicher Temp. an der Luft. — Ziemlich große, nach $c\{001\}$ oder $a\{100\}$ dicktafelige Kristalle. Monoklin prismatisch. 1.5772:1:0.9735; $\beta = 91^\circ 30'$. Außer den genannten Flächen $o\{111\}$ und $\omega\{111\}$ untergeordnet, seltener $m\{110\}$, $n\{210\}$, $\zeta\{21\bar{1}\}$, $\sigma\{20\bar{1}\}$ und $b\{010\}$. (100):(210) = $*38^\circ 15'$; (100):(110) = $57^\circ 37'$; (001):(111) = $*48^\circ 36'$; (111):(111) = $78^\circ 37'$; (001):(111) = $49^\circ 31'$; (111):(111) = $79^\circ 58'$; (211):(211) = $63^\circ 38'$; (001):(100) = $*88^\circ 30'$; (001):(201) = $51^\circ 54'$; (100):(111) = $65^\circ 15'$; (100):(111) = $67^\circ 3'$. Vollkommen spaltbar nach c, unvollkommen nach b. MARIIGNAC. [Vgl. GROTH, 555.] Weißer voluminöser Nd. aus feinen Nadeln. Geht bei längerem Stehen oder gelindem Erwärmen in α) über. ELBS u. NÜBLING. Schm. unter 100° , verliert gleichzeitig H_2O und $SiFl_4$ und hinterläßt weit unter Rotglut nur $PbFl_2$ (gef. 58.2%, ber. 58.20). MARIIGNAC.

| | | | ELBS u. NÜBLING. | MARIIGNAC. |
|-------------------|-----|--------|------------------|------------|
| Pb | 207 | 49.17 | 48.87 | 48.67 |
| Si | 28 | 6.65 | } 34.09 | 5.64 |
| 6Fl | 114 | 27.08 | | 28.38 |
| $4H_2O$ | 72 | 17.10 | | |
| $PbSiFl_6, 4H_2O$ | 421 | 100.00 | | |

Ber. 49.11% Pb, 33.8 $SiFl_6$. ELBS u. NÜBLING.

c) Sauer. — Bisher nur in Lsg. erhalten. — S. unter a) und S. 126, 127. — Eignet sich etwas weniger gut als saures Bleifluorborat [S. 429, 125, 126] für ein Voltmeter. Die kathodische Abscheidung ist bis etwa 2 Amp./qdm schön weiß, ohne Kristalle, über 8 bis 11 Amp. grau mit abreibbaren Kristallen, bei 40° noch bei 14 Amp. brauchbar. F. FISCHER, K. THIELE u. E. B. MAXTED (*Z. anorg. Chem.* 67, (1910) 349).

d) Basisch. — Fällt durch A. aus a) oder bei der Elektrolyse einer fast neutralen Lsg. an der Bleianode. FISCHER u. THIELE (307, 309).

E. Bleiboratsilikate. — 112 T. PbO schm. mit 16 SiO_2 und 24 B_2O_3 zu einem blaßgelben Glase, D. 6.44, das schwieriger als Bleiborat, aber leichter als Flintglas schm.

und in H_2S stark anläuft. FARADAY (*Pogg.* 18, (1830) 568). — 5% Borsäure machen Bleisilikate leichter fl. (sodaß der Erweichungspunkt des Monosilikats 460° , des Disilikats 540° , des Trisilikats 600° wird) und erhöhen den Angriff durch 1%ige HNO_3 und 4%ige Essigsäure. K. BECK, LÖWK u. STEGMÜLLER (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 33, (1910) 203). — Zusatz von 0,25 Mol. B_2O_3 zu Gläsern mit 1,5 bis 4 Mol. SiO_2 auf 1 Mol. PbO begünstigt den Angriff durch 4%ige Essigsäure. P. BARTEL (*Keram. Rdsch.* 27, (1918) 5, 9).

F. Kaliumbleisilikate. Auch Natriumbleisilikate. F.¹ Allein. a) Gewöhnliche Bleigläser. — Flintglas, Bleiglasuren, Mainzer Fluß. — Normale Zus. des Glases $K_2O, PbO, 6SiO_2$ mit 13,3% K_2O , 32,7 PbO , 53,4 SiO_2 . — 1. Schm. von K_2CO_3 und PbO oder Pb_3O_4 mit SiO_2 . [Altes Verf.] — 2. Schm. von Pb_3O_4 mit Wasserglas. MERZ (*Bayer. Kunst-Gewerbebl.* 1860, 4; *J. B.* 1860, 697). — Weiß, bei größerem Gehalt an PbO gelb, bei Ggw. von Pb (oder Pb_2O) grün. Flintglas ist ausgezeichnet durch hohe D., starkes Lichtbrechungsvermögen, Weichheit und leichte Schmelzbarkeit. [Alte Angaben.] — D. 3.591 für Flintglas I. nach $2K_2O, 5PbO, 17SiO_2$ (8% K_2O , 0,5 Na_2O , 46,6 PbO , 44,5 SiO_2 , 0,4 MnO + As_2O_3); 3.495 für Flintglas II. nach $2K_2O, 5PbO, 22SiO_2$ (6,93 K_2O , 42,14 PbO , 0,41 Al_2O_3 + Fe_2O_3 , 50,5 SiO_2), A. GRAY u. J. J. DOBBIE (*Proc. Roy. Soc.* 63, (1898) 38; *Chem. N.* 77, (1898) 143); 4.701 für schweres Bleiglas (2.544 für Spiegelglas). W. BEETZ (*Pogg. Jubelbd.* 1874, 23). — Die beim Härten durch Kühlen auftretende Spannung ist am größten bei 40 bis 60% PbO . Stark gespannte Gläser zeigen bei Zimmertemp. einen allmählichen Ausgleich der Spannung, schwach gespannte eine geringe Zunahme. Glas mit etwa 76% PbO wird bei jeder beliebigen Kühlweise keine Doppelbrechung zeigen. E. ZSCHIMMER u. H. SCHULZ (*Ann. Phys.* [4] 42, (1913) 345). — Spez. Wärme von Flintglas mit 44,7% PbO 0.1234. P. SUBOFF (*J. russ. phys. Ges.* 28, 22; *J. B.* 1896, 69). Wärmeleitungskoeffizient des schweren Bleiglasses 0.04313 (Spiegelglas 0.04523). BEETZ. — DE. für Glas mit 45% Pb 7.44 (bleifrei 7.11), A. WINKELMANN (*Wied. Ann.* 38, (1889) 161); für Flintglas I. 7.991 bei 14° , II. 7.966 bei 15° , 7.630 bei 120° . GRAY u. DOBBIE. Schweres Bleiglas leitet bei gewöhnlicher Temp. statische Elektrizität sehr gut (Zeit der Entladung des Sinnspektrometers 0 gegen 152 bei Spiegelglas), den el. Strom sehr schlecht (Widerstand bei 300° 66010 Mill.-QE. gegen 17746 Mill. bei Spiegelglas). BEETZ. Der spez. Widerstand ist am höchsten beim Trisilikat, TH. GRAY (*Proc. Roy. Soc.* 33, (1882) 265; 34, (1883) 199). Er beträgt wahrscheinlich für Flintglas I. über 35000×10^{10} bei allen Temp. bis 135° , für II. über 18000×10^{10} bis 130° . Spez. Leitfähigkeit für Flintglas I. 7.991 bei 14° , II. 7.966 bei 15° , 7.630 bei 120° . GRAY u. DOBBIE.

Oxydierendes Erhitzen verändert nicht, reduzierendes zers. das Silikat und verflüchtigt Pb . Beim Einfritten der Bleigläser geht PbO verloren, umso mehr, je reicher das Glas daran ist, noch mehr beim reduzierenden Fritten. M. STOERMER (*Chem. Ztg.* 25, (1901) 818). Aus geschm. Bleigläsern verflüchtigt sich bei 900° bis 1400° etwa ebenso viel PbO in 15 Min. beim Nicht-Rühren wie in 1 Stde. beim Rühren. Die Verflüchtigung kann so klein gehalten werden, daß der Brechungsindex nicht beeinflusst wird. O. ANDERSON (*J. Am. Ceram. Soc.* 2, (1919) 784; *J. Soc. Chem. Ind.* 39, (1920) A. 24). Das Schwarzwerden in reduzierender Flamme beruht auf der B. eines Gemenges von Pb und [? P.] „Silicite“ [s. s. 608]. C. SIMMONDS (*J. Chem. Soc.* 85, (1903) 681). — S wird von schm. Bleikristallglas (13% $K_2O, 2Na_2O, 36PbO, 49SiO_2$) nicht aufgenommen. E. GRIESHAMMER (*Sprechsaal* 43, (1910) 153, 165). Das feste Glas läuft an H_2S -haltiger Luft an, umso leichter, je mehr PbO es enthält, und je feiner gepulvert es ist. [Alte Angabe.] K_2S_3 , Na_2S , ZnS , CdS , PbS und FeS lösen sich unter B. von PbS , das bei langsamem Erkalten der Schmelze krist. und schwarze Gläser erzeugt. GRIESHAMMER. — Na_2O_2 im Gemenge mit ZnS und etwas $K_2S_2O_8$ zers. Bleiglasuren und -schlacken beim Zünden mit brennendem Mg -Draht.

J. H. WALTON JR. u. H. A. SCHOLZ (*Am. Chem. J.* 39, (1908) 779). — Gegen verd. Säuren [1%ige HNO₃, 4%ige Essigsäure] sind Glasuren widerstandsfähig [s. a. S. 153 u. 608], wenn bei Ersatz des Al₂O₃ durch 1 Mol. PbO das Verhältnis der basischen zu den sauren Bestandteilen (Prozentgehalte durch Mol.-Geww. dividiert) nicht über 2, bei Ersatz durch 3 Mol. PbO nicht über 3 steigt. F. E. THORPE u. C. SIMMONDS (*Proc. Chem. Soc.* 17, (1901) 113; *J. Chem. Soc.* 79, (1901) 791). Die in der Glasur enthaltenen verschiedenen Pb-Verbb. werden verschieden leicht gel. Sd. 4%ige Essigsäure schließt weiter auf als solche von 25°. Die Abgabe von Pb ist geringer bei aufgebrannten gefritteten als bei gepulverten, bei lange gebrannten als bei kurz erhitzten. Ihr Verlauf hängt wesentlich von der Beschaffenheit der Oberfläche ab. K. BECK, LÖWE u. STEGMÜLLER (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 33, (1910) 203).

b) *Kaliumreiche Körper.* — Wasserglaslg. nimmt etwas PbO beim Schütteln, schneller in der Wärme, auf und verwandelt sich in eine steife Gallerte, die an der Luft zu einer opalartigen M. austrocknet. FUCHS (*Kastn. Arch.* 5, (1825) 401).

F.² *Mit Phosphat.* — P₂O₅ trübt die Alkalibleigläser nur bei Ggw. von Ca. Reine Alkalibleiphosphatsilikate sind selbst bei anormalem Alkalibleiverhältnis fast ebenso widerstandsfähig wie normale Natriumcalciumsilikate. O. INWALD (*Chem. Ind.* 22, (1899) 376).

F.³ *Mit Borat.* — 5% Borax setzt den Erweichungspunkt der Bleisilikate herab, beim Monosilikat auf 450°, Disilikat 510°, Trisilikat 600°, Tetrasilikat 590°. — 1%ige HNO₃ und 4%ige Essigsäure nehmen mehr Pb als aus den reinen Silikaten auf. BECK, LÖWE u. STEGMÜLLER.

G. *Calciumbleisilikate.* a) *Allein.* a¹) *Ganomalith.* CaPb₂Si₂O₇, oder Ca₂SiO₄, Pb₈Si₂O₇, oder Ca₄Pb₄(PbOH)₂(Si₂O₇)₃. *Mesosilikat.* — Name von *γάμμα* = Glasur. — Derb, farblos oder weißlich, stark fettglänzend, durchsichtig, stark doppelbrechend, optisch zweiachsig. D. 4.98. Härte 4. A. E. NORDENSKIÖLD (*Geol. Fören.* 3, (1877) 376; *Z. Kryst.* 2, (1878) 307). Farblose (bisweilen grau getönte) tetragonale Prismen. Deutlich spaltbar nach {110} und {001}. Sehr spröde. D. 5.722 (5.730, 5.762). Härte etwa 3. Fett- bis Glasglanz. Sehr stark lichtbrechend. Schm. leicht, in dünnen Splittern schon in der Kerzenflamme. L. in w. HNO₃. A. SJÖGREN (*Geol. Fören.* 6, (1883) 531; *Z. Kryst.* 8, (1889) 650).

| | | WIBORGH. | LINDSTRÖM. |
|----------------------------|--------|----------|------------|
| CaO | 9.01 | 9.90 | 9.34 |
| PbO | 71.70 | 69.42 | 68.80 |
| SiO ₂ | 19.29 | 20.40 | 18.33 |
| CaO,2PbO,2SiO ₂ | 100.00 | 99.72 | 100.03 |

Berechnet von C. F. RAMMELSBURG (*Handb. Mineralchem.*, 2. Aufl., Ergänzung, Leipzig 1886, 109). — Aus Långban, D. 4.98. WIBORGH (*Geol. Fören.* 6, (1883) 537). — Aus Jakobsberg, D. 5.72 bis 5.76. Summe mit kleinen Mengen vieler anderer Bestandteile, darunter 0.57% Glühverlust und als überwiegendem 2.29 MnO. G. LINDSTRÖM (*Geol. Fören.* 6, (1883) 662). — Auf 100% umger. ergibt sich 11.40 CaO, 69.46 PbO, 18.51 SiO₂, 0.63 H₂O (ber. für Ca₄Pb₄(PbOH)₂(Si₂O₇)₃ 11.55, 68.97, 18.56, 0.92). S. L. PENFIELD u. C. H. WARREN (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 8, (1899) 339 [I]; *Z. Kryst.* 32, (1900) 237 [II]). — Gef. ursprünglich in vorläufiger Analyse [Probe wohl stark verunreinigt] 1.86 (K,Na)₂O + Glühverlust, 4.89 CaO, 3.68 MgO, 20.01 MnO, 34.89 PbO, 34.55 SiO₂. LINDSTRÖM bei NORDENSKIÖLD.

a²) Ca₂Pb(SiO₃)₃. — *Margarosanit.* — S. Nachträge.

a³) *Glasuren.* — 2½% CaO erhöht den Erweichungspunkt des Bleimonosilikats auf 520°, den des Disilikats auf 590° und vermehrt die Abgabe von Pb an verd. Säuren. BECK, LÖWE u. STEGMÜLLER.

b) *Mit Sulfat. Röblingit.* $\text{Ca}_7\text{Pb}_2\text{H}_{10}\text{S}_2\text{Si}_5\text{O}_{23}$. Vielleicht $5\text{CaH}_2\text{SiO}_4$, $2(\text{Ca,Pb})\text{SO}_4$ (oder CaO.PbSO_4). — Weiße dichte und feste Anhäufungen von kleinen parallel auslöschenden und schwach doppelbrechenden Prismen. D. 3.433; Härte gegen 3. Verliert H_2O bei ziemlich hoher Temp. Schmelzbarkeit 3. Ll. in Säuren. — Gef. 25.91 (25.98) % CaO , 31.07 (30.99) PbO , 6.36 (6.35) H_2O , 9.01 (8.99) SO_3 , 23.51 (23.66) SiO_2 ; außerdem 0.16 (0.09) K_2O , 0.43 (0.36) Na_2O , 1.33 (1.46) SrO , 2.46 (2.51) MnO ; Summe im Mittel 100.32. SrO und MnO ersetzen einen Teil des CaO . S. L. PENFIELD u. H. W. FOOTE (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 3, (1897) 413).

c) *Mit Chlorid. Nasonit.* $\text{Ca}_4\text{Pb}_6\text{Cl}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_3$. — Weiße fett- bis diamantglänzende kristallinische M.M. (tetragonal?) von ziemlich starker positiver Doppelbrechung. D. 5.425. Härte 4. Schm. im geschlossenen Rohr unter Abgabe einer Spur H_2O und reichlichem Sublimieren von PbCl_2 zu einem amethystfarbigen Glase; vor dem Lötrohr (auch unter Verpuffen) zu einem halb durchscheinenden Kügelchen, wobei das Pb die Flamme färbt. Gibt in der Red.-Flamme ein Sublimat von PbCl_2 , etwas näher an der Probe eins von PbO und Kügelchen von Pb. Ll. in verd. HNO_3 . PENFIELD u. WARREN (I; II, 234).

| | WARREN. | | |
|----------------|---------|--------|--------|
| | | I. | II. |
| CaO | 11.33 | 11.59 | 11.20 |
| PbO | 67.68 | 67.32 | 65.68 |
| Cl | 3.59 | 3.57 | 2.81 |
| SiO_2 | 18.21 | 18.32 | 18.47 |
| | 100.81 | 100.80 | 100.17 |
| O = 2Cl | 0.81 | 0.80 | |
| | 100.00 | 100.00 | |

Die Summe unter II. (Mittel aus 2 Analysen) mit 0.83 % MnO , 0.82 ZnO , 0.10 FeO , 0.26 H_2O . Zieht man 2.16 % Klineödril ($\text{CaZnH}_2\text{SiO}_6$) ab, setzt für MnO und FeO die äq. Menge CaO , für die übrig bleibenden 0.09 H_2O eine äq. Menge Cl und rechnet auf 100 um, so ergibt sich I. PENFIELD u. WARREN.

d) *Mit Baryum. Hyalotekit.* $\text{CaO,BaO,PbO,4SiO}_2$ im wesentlichen. — Oder noch mit Bor und Fluor. $\text{RfI,3RB}_4\text{O}_7,12\text{R}(\text{SiO}_3)_2$. — Name von *yalos* = Glas. — Grobkristallinisch, derb. Spröde. Härte 5 bis 5.5. D. 3.81. Weiß- bis perlgrau; Glas- bis Fettglanz; halb durchsichtig. Schm. vor dem Lötrohr zu einem klaren Glase, das in der Reduktionsflamme durch Pb geschwärzt wird; mit Phosphorsalz unter Hinterlassung eines SiO_2 -Skeletts; mit wenig Na_2CO_3 zu einem farblosen Glase, mit mehr auf C in der Reduktionsflamme zu einem Bleikorn unter gelbem PbO -Beschlag. Unl. in H_2SO_4 und HCl . A. E. NORDENSKIÖLD (*Geol. Fören.* 3, (1877) 382; *Z. Kryst.* 2, (1878) 307).

| | NORDENSKIÖLD. | LINDSTRÖM. |
|----------------|---------------|------------|
| CaO | 7.00 | 7.91 |
| BaO | 20.66 | 20.08 |
| PbO | 25.30 | 25.11 |
| SiO_2 | 39.62 | 39.47 |
| | | 100.37 |

Aus Långban. — Unvollständige Analyse; außerdem 0.82 % Glühverlust. NORDENSKIÖLD. — Summe mit 0.99 % Fl , 3.73 B_2O_3 , sowie kleinen Mengen K, Na, Be, Al, Mn^{II} , Fe^{III} , Cu^{II} , Fl , Cl , Glühverlust. G. LINDSTRÖM (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 1887, 589; *N. Jahrb. Miner.* 1889, II, 277).

H. *Magnesiumbleisilikat.* $\text{MgPbSiO}_4, \text{H}_2\text{O}$. *Molybdophyllit.* — Blättrige M.M.; hexagonal; dünne Blätter undurchsichtig, dicke schwach grünlich; biegsam wie Glimmer; D. 4.715; Härte 3 bis 4; negative Doppelbrechung. — Gef. 11.71% MgO , 61.09 PbO , 18.15 SiO_2 , 6.32 H_2O ; mit 0.69 K_2O , 0.82 Na_2O , 0.46 Al_2O_3 Summe 99.24.

G. FLINK (*Bull. Geol. Inst. Ups.* 5, (1900) I, 91; *Bull. soc. franç. minér.* 24, (1901) 437; *Z. Kryst.* 36, (1902) 196).

J. *Aluminiumbleisilikate*. J¹. *Allein*. a) *Bleifeldspäte*. $\text{Al}_2\text{Pb}(\text{SiO}_4)_2$. — Die künstlichen sind isomorph mit den natürlichen. FOUQUÉ u. MICHEL-LÉVY (*Bull. soc. franç. minér.* 3, (1880) 124).

b) *Glasuren*. — 5% Al_2O_3 erhöhen den Erweichungspunkt von Bleimonosilikat auf 595°, von Disilikat auf 660°, von Trisilikat auf 700° und vermindern die Angreifbarkeit der Glasuren durch verd. Säuren. BECK, LÖWE u. STEGMÜLLER.

J². *Mit Natrium und Schwefel*. *Bleiultramarine*. a) *Abkömmlinge des Ultramarinblaus*. α) Erhitzen von grünem Na-Ultramarin mit $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. unter Druck. — Gef. 48.54% Pb, 8.62 Al, 4.21 S, 10.04 Si, 28.59 O; $\frac{1}{2}\text{Pb} : \text{Al} : \text{S} : \text{Si} : \text{O} = 3.586 : 2.420 : 1 : 2.725 : 10.525$ (gegen Na : Al : S : Si : O = 3.564 : 2.590 : 1 : 2.658 : 10.525 im Ausgangsprod.). J. SZILASI (*Ann.* 251, (1889) 97).

β) Erhitzen eines kieselarmen Ultramarinblaus (15.5% Na, 0.7 Ca, 29.18 Al_2O_3 , 9.33 S, 38.27 SiO_2) mit $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. im Schießrohr, das in Seesand in eine schmiedeiserne Bombe eingesetzt ist, auf 160°. — Bräunlichgelb. W.NaOH löst Pb und färbt langsam schwarz. Verd. HNO_3 scheidet sofort SiO_2 ab. NaNO_3 -Lsg. tauscht bei 190° im Schießrohr sein Na nicht aus. Natriumpolysulfid-Lsg. wirkt in 2 Monaten nicht ein. Alaun-Lsg. färbt sich in der Kälte schwarz, ohne daß Geruch nach H_2S auftritt. W.HCl färbt unter Zers. dunkel, dann unter H_2S -Entw. wieder hell. NaCl-Lsg. ändert in 2 Monaten die Farbe nicht wesentlich, nimmt aber etwas Pb auf. KJ- und $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lsg. wirken bei mehrstündigem Kochen nicht. — Gef. 19.72% SiO_2 (ber. im Ausgangsstoff, wenn sämtliches Na durch Pb ersetzt ist, fast genau 20%). L. WUNDER (*Z. anorg. Chem.* 77, (1912) 217 [I]). [Kurz erwähnt: L. WUNDER (*Chem. Ztg.* 37, (1913) 1017.)]

γ) Wie β), dessen Eigenschaften es teilt, bei 120° bis 150° aus kieselreichem Ultramarinblau (14.51% Na, 0.37 CaO, 24.54 Al_2O_3 , 13.28 S, 41.30 SiO_2). — Im Ausgangsstoff werden 12.03% Na durch Pb ersetzt. WUNDER (I).

b) *Bleiultramarinrot*. — Aus Ultramarinrot durch konz. $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. bei 180° im Einschmelzrohr quantitativ. — Bläulichgrau. Schm. auf Kohle zu einem gelblichen Glase. L. in schm. NaOH; W. scheidet aus der Schmelze PbS ab. Sd. NaOH greift nicht an. H_2S -W. schwärzt sofort. W. verd. HCl zers. unter vorübergehender Schwärzung zu einem weißen Brei. Die Schmelze mit NaCl ist am Rande blau. Schm. KJ liefert blaues K-Ultramarin 2. Ordnung und gelbes PbJ_2 . NaCl und KJ ersetzen bei 200° im Schießrohr nicht das Pb rückwärts. Sd. Lsgg. von NaCl und KJ greifen nicht an. L. WUNDER (*Z. anorg. Chem.* 79, (1913) 347 [II]).

c) *Vom Ultramarinviolett*. — Ultramarinviolett wird durch $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. bei 160° im Einschmelzrohr grau; diese Körper durch KJ und LiCl blau. WUNDER (II, 345).

Blei und Chrom.

I. *Blei und Chrom allein und mit Sauerstoff*. A. *Bleichrom*. — Erhitzen der Bestandteile bis 1600°. Verflüchtigung erheblicher Mengen Pb (bis 10% der Legierungen). — Im fl. Zustande Mischungslücke von etwa 10 (jedenfalls weniger als 25) bis etwa 73% Cr bei 1470°. Pb erniedrigt

den Schmp. des Cr beträchtlich, 27% auf etwa 1470°. Bei dieser Temp. geht die gesättigte Lsg. von fl. Pb in fl. Cr (73%) in eine mit weniger als 25% Cr über (Haltepunkt bei 325°). Aus ihr scheidet sich unter Sinken der Temp. sämtliches Cr aus, bis bei 325° reines Pb erstarrt. Die Zeitdauer dieses Haltepunkts bei 325° nimmt mit wachsendem Cr-Gehalt ab, wird erst bei 100% Null. Cr erniedrigt den Schmp. von Pb nicht, sodaß die eutektische Konz. praktisch bei reinem Pb liegt. — Sehr inhomogen und schwer zu schleifen. — Die Schliche haben Andeutungen der B. von Schichten und Tropfen. G. HINDRICHS (*Z. anorg. Chem.* 59, (1908) 429).

B. *Bleichromit*. PbCr_2O_4 . — Vermischen der alkal. Lsgg. beider Oxyde. — Grüner Nd. MARCEL (*Compt. rend.* 43, (1856) 927).

C. *Bleichromate*. Cr^{VI} -Verbb. Cr^{VI} . *Allgemeines*. a) *System* PbO-CrO_3 . — Schmelzgemische, die reich an CrO_3 sind, und solche mit viel PbCrO_4 zers. sich unter 200°, wodurch das System ternär wird, oder nach Abgabe des sämtlichen O in das Cr_2O_3 - PbCrO_4 übergeht. GERMS; JAEGER u. GERMS (153). — Im System $\text{PbO-CrO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ist bei 25° unter 0.00002 molar CrO_3 die Verb. 2PbO, CrO_3 möglich, PbCrO_4 beständig neben stärkern Lsgg. bis 6.87 molar, bei noch stärkern PbCr_2O_7 , Bodenkörper, das bis 10.8 molar mit der Lsg. und festem CrO_3 im Gleichgew. ist. A. J. COX (*Z. anorg. Chem.* 50, (1906) 226).

b) *System* PbO-PbCrO_4 . — Es bestehen die Verbb. Pb_5CrO_8 , $\text{Pb}_7\text{Cr}_2\text{O}_{18}$, Pb_2CrO_5 und PbCrO_4 . H. C. GERMS (*Dissert., Groningen* 1917); F. M. JAEGER u. H. C. GERMS (*Z. anorg. Chem.* 119, (1921) 154). [Näheres unter den einzelnen Verbb.] [S. a. Hicks im Nachtrage.]

Cr^{VI} . b. *Basisch*. a) *Verbb. nicht angegebener Zusammensetzung*. Meist wohl 2PbO, CrO_3 . — 1. Aus Pb oder PbO und Alkalichromaten elektrolytisch. Eine scharlachfarbene glänzende Verb. entsteht in Pb-Elementen mit K_2CrO_4 und etwas CaO. J. J. W. WATSON u. TH. SLATER (*Engl. P.* 595, 1. 11. 1852). Man elektrolysiert $1\frac{1}{2}$ - bis 2% ige wss. Lsg., die zu $\frac{2}{3}$ aus NaClO_3 , zu $\frac{1}{3}$ aus Na_2CrO_4 besteht, zwischen Anoden aus Bleistaub oder PbO in platinieren Hartbleigerüsten und Kathoden aus natürlichem PbCrO_4 oder $\text{Pb}_3\text{Cr}_2\text{O}_9$ in Weich- oder Hartbleigerüsten. C. LUCKOW (*D. R.-P.* 105 143, 4. 9. 1895). — Vorübergehend violette, wahrscheinlich stark basische Prodd. beschrieb PRINVAULT (*Dingl.* 220, (1875) 259). — 2. Aus PbSO_4 , MgO und K_2CrO_4 . S. GANELIN (*Engl. P.* 8981, 28. 4. 1896). — 3. Aus Blei-Lsgg. und K_2CrO_4 . Weiteres unter 2PbO, CrO_3 und 3PbO, 2CrO_3 . Kristalle aus Gelen: H. N. HOLMES (*J. Franklin Inst.* 184, (1917) 743). — 4. Aus PbCrO_4 und W. mehr oder weniger kristallinisch, wenn die feuchte Verb. auf einer Zn-Platte (in Glasstreifen zur Verhütung des Verdunstens eingekittet) einige Zeit liegen bleibt. Daneben entsteht ZnCrO_4 . BECQUEREL SEN. (*Compt. rend.* 76, (1873) 245). — 5. Aus PbCrO_4 -Paste und PbO. TOELLE u. VOM HOFE (*D. R.-P.* 186 972, 17. 5. 1905); J. KRONEN (*Engl. P.* 19 732, 4. 9. 1906).

b) 5PbO, CrO_3 ; 4PbO, PbCrO_4 ; Pb_5CrO_8 . — Aus Schmelzen von 89 bis 82.5 Mol.-% PbO mit PbCrO_4 unter 815°. Schmelzen mit mehr PbO setzen nur dieses fest ab. Neigung zur Unterkühlung nicht sehr groß. Kristallisationsgeschwindigkeit sehr gering. — Wahrer Schmp. fehlt. Ueber der Verflüssigungstemp. bald O-Abspaltung. Bei 815° Umsetzung in eine Fl. und festes $\beta\text{-Pb}_7\text{Cr}_2\text{O}_{18}$. GERMS; JAEGER u. GERMS (154).

c) $4\text{PbO, CrO}_3, \text{H}_2\text{O}$; $3\text{PbO, PbCrO}_4, \text{H}_2\text{O}$; $\text{Pb}_4\text{CrO}_7, \text{H}_2\text{O}$. — Schütteln von frisch gefälltem Bleihydroxyd mit sehr allmählich zugesetztem 0.05 n. K_2CrO_4 [vgl. $6\text{PbO, N}_2\text{O}_5, \text{H}_2\text{O}$, S. 269], bis ständige Prüfung ergibt, daß kein

Pb mehr in Lsg. geht und die farblose Lsg. schwach gelb geworden ist. Bei weiterem Zusatz entsteht 2PbO,CrO₃. — Unansehnlich ockerfarbene voluminöse M. aus sehr kleinen Nadeln. Nach dem Erhitzen häßlich braunrot. STRÖMHOLM (*Z. anorg. Chem.* 38, (1904) 443).

| | 88.32 | 88.02 |
|---|--------|-------|
| PbO | 88.32 | 88.02 |
| CrO ₃ | 9.90 | 9.86 |
| H ₂ O | 1.78 | 1.66 |
| 4PbO,CrO ₃ ,H ₂ O | 100.00 | 99.54 |

d) 7PbO,2CrO₃; 5PbO,2PbCrO₄; Pb₇Cr₂O₁₃. — Die Verb. liegt wahrscheinlich im *Melanochroit* von Beresowsky (Ural) vor. GERMS; JAEGER u. GERMS (157). — Aus Schmelzen von 82.5 bis 68 Mol.-% PbO mit PbCrO₄. Unterkühlung unbedeutend. — Schm. bei 854° unter ziemlich schwacher Dissoziation. Bei 744° geht die darunter beständige α- in die polymorphe β-Form reversibel über unter ansehnlicher Wärmeentw. (Auch beim *Melanochroit* von Beresowsky Effekt bei 745°.) Beimischung von Pb₂CrO₅ ändert daran nichts. Bildet mit Pb₂CrO₅ ein Eutektikum bei 841° und 68 Mol.-% PbO, mit Pb₅CrO₈ keins. GERMS; JAEGER u. GERMS (155). *Melanochroit* zers. sich bei 830°, wobei Pb frei wird. JAEGER u. GERMS (157).

e) 2PbO,CrO₃; PbO,PbCrO₄; Pb₂CrO₅. — *Chromrot*; auch *Chromzinnober*, *Chromgranat*, *Chromrubin*, *Oesterreicherrot*, *Wienerrot*, *Viktoriarot*, *Derbyrot*, *amerikanisches Vermillon*, *Rouge de Perse*. KERL u. MUSPRATT (*Techn. Chem.*, 4. Aufl., Braunsch. 1888, I, 1742); KALKOW bei F. ULLMANN (*Enzyklopädie d. Techn. Chem.*, Berlin u. Wien 1916, III, 533). — Vielleicht auch Pb(OH)₂PbCrO₄. Siehe K. JABLONZYNSKI (*Chem. Ind.* 31, (1908) 731). Die als Farben verwendeten Prodd. enthalten häufig auch etwas PbSO₄.

a) *Darstellung*. — 1. PbO oder PbCO₃ wird mit wss. K₂CrO₄ gekocht. DULONG (*Schw.* 5, (1812) 384). Oftmaliges Verreiben eines Gemenges von K₂CrO₄ und PbO (erhalten aus PbCrO₄ und wss. KOH) im Verhältnis 2PbO : K₂CrO₄ zu einem sehr feinen Pulver und Ueberschichten mit wenig W., noch schneller bei Verwendung des w. Gemenges. Bei Ueberschuß von K₂CrO₄ bildet sich PbCrO₄. M. ROSENFELD (*J. prakt. Chem.* [2] 15, (1877) 240). Aus PbCO₃ durch Schütteln mit verd. K₂CrO₄-Lsg. bei 18°. Die Lsg. kann auch Na₂CO₃ oder NaHCO₃ enthalten, z. B. bei 0.1 n.: 0.045 bis 0.06 n. ½Na₂CO₃, 0.05 oder 0.075 n. NaHCO₃: bei 0.05 n.: 0.0225 bis 0.03 n. ½Na₂CO₃, 0.0375 n. NaHCO₃. Gleichgew.-Konstante 1.95. F. AUERBACH u. H. PICK (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 45, (1913) 175, 177, 180, 183). Man verreibt Bleiweiß mit W. zu einem dicken Brei, kocht auf, setzt Alkalichromat und NaOH zu, kocht 1 bis 2 Stdn. gelinde und wäscht sehr gut aus. So im Großen. Nochmaliges Aufkochen mit etwas H₂SO₄ erhöht das Feuer des Farbstoffs (Avivieren). PbSO₄ wird durch Kochen mit Na₂CO₃ und etwas NaOH zunächst in Bleiweiß verwandelt. TH. GÖBEL (*Chem. Ztg.* 23, (1899) 544). Im Großen auch aus Bleioxychlorid. KALKOW. — 2. Bleihydroxyd wird mit K₂CrO₄-Lsg. gekocht, GENTELE [so im Großen, wobei das Hydroxyd aus Bleiweiß durch NaOH erhalten wird]; mit 0.05 n. K₂CrO₄ geschüttelt, bis die Alkalität der Lsg. bei weiterem Zusatz sinkt. Durch weniger K₂CrO₄ entsteht c). STRÖMHOLM (444). Man mischt sehr verd. Pb(NO₃)₂-Lsg. mit einer viel KOH enthaltenden K₂CrO₄-Lsg. und läßt an der Luft stehen. FARADAY (*Quart. J. Sc.* 19, (1826) 155). Die Kristalle sind diese Verb. WÖHLER u. LIEBIG. — 3. Die Lsg. von PbO in NaOH wird mit K₂CrO₄-Lsg. gemischt und in einer Schale unter eine Glocke gestellt, unter der langsam CO₂ entw. wird. In dem Maße, wie sich NaOH mit CO₂ sättigt, scheidet sich die Verb. ab. HAYES (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] 20, (1855) 409). — 4. Aus stark überschüssiger Bleilsg. durch Alkalichromat. Man tropft in eine Porzellanschale mit 40 ccm Pb(C₂H₃O₂)₂-Lsg. (10 ccm = 1.518 g PbSO₄) 10 ccm K₂CrO₄-Lsg. (in 1 l 50 g CrO₃)

ein, verteilt den hellgelben Nd. gleichförmig, dampft unter häufigem Rühren auf sd. Wasserbade zur Trockne (Entweichen von Essigsäure), zieht mit sd. W. aus, wäscht den Rückstand mit h. W. und trocknet bei 120°. Fällt man die Bleisg. mit einem kleinen Ueberschuß von K₂CrO₄ (19 mit 20 ccm), setzt zu dem orangegebenen kristallinischen Nd. (mit K₂CrO₄ verunreinigtes PbCrO₄) einen großen Ueberschuß von Bleisg. und dampft ein, so muß man den Rückstand wiederholt mit W. aufnehmen und von neuem eindampfen, um den Nd. völlig in die Verb. überzuführen. M. GRÖGER (*Z. anorg. Chem.* 109, (1920) 228). — Aus der Lsg. des PbSO₄ in Ammoniumtartrat [S. 305] beim Zutropfen von K₂CrO₄-Lsg. wohl zuerst. REICHARD. — 5. Aus den Schmelzen von PbCrO₄ mit 68 bis 15 [?] Mol.-% PbO. GERMS; JAEGER u. GERMS (156). — 6. Man schm. PbCrO₄ mit KNO₃ und wäscht aus. HAYES. Man trägt in schwach glühendes KNO₃ gepulvertes PbCrO₄ in kleinen Anteilen ein, bis das meiste KNO₃ zers. ist, wobei das Gemenge unter Aufbrausen schwarz wird, gießt einige Min. nach Entfernung der Flamme das noch fl. KNO₃ und K₂CrO₄ ab und wäscht den Rückstand im Tiegel schnell mit W. Bei längerem Stehen der Fl. über dem Pulver wird diese gelbrot. Bei zu starkem Glühen des KNO₃ wird die Verb. bräunlich. WÖHLER u. LIEBIG (*Pogg.* 21, (1830) 580). Mit wenig PbCrO₄ verunreinigt. M. GRÖGER (*Z. anorg. Chem.* 108, (1919) 271). Neben 2PbO, CrO₃ entstehen gelbe hexagonale Blättchen von Pb(CrO₄)₂, die dem Jodoform ähneln. ÉTARD bei L. BOURGEOIS (*Bull. soc. franç. minér.* 10, (1887) 188; *Bull. soc. chim.* [2] 47, (1887) 883; Fnßnoten). Diese sind, namentlich bei kurzem Schm., orangefarbene Prismen von 2PbO, K₂Pb(CrO₄)₂. Die drei Verb. sind durch wiederholtes Abschlämmen auf Grund ihrer verschiedenen D. und Textur zu trennen. 2PbO, CrO₃ ist leicht rein zu erhalten. KNO₃ kann durch NaNO₃ oder LiNO₃, vielleicht auch durch Erdalkalinitrate ersetzt werden. M. LACHAUD u. C. LEPIERRE (*Compt. rend.* 110, (1890) 1035 [I]). — 7. Aus PbCrO₄ und W. S. a. unter a) [S. 618]. — 8. Pulvriges PbCrO₄ wird mit verd. KOH gekocht. GROUVELLE (*Ann. Chim. Phys.* 17, (1821) 349). So auch im Großen unter Benutzung von KOH oder NaOH. HABICH (*Dingl.* 140, (1856) 126); ANTHON; auch bei KERL (*Muspratt* I, 1740). Aus der h. Lsg. von PbCrO₄ in 2 n. KOH (1 ccm = 0.112 g). Auch aus k. Lsg. und aus der in NaOH. M. LACHAUD u. C. LEPIERRE (*Bull. soc. chim.* [3] 6, (1891) 230 [II]). — 9. Wiederholtes Schütteln von PbCrO₄ mit stets frischer 0.1 n. $\frac{1}{2}$ Na₂CO₃-Lsg. bei 18°, schneller bei verdünnteren Lsgg. und bei höherer Temp. [S. a. bei PbCrO₄, S. 631.] AUERBACH u. PICK (169, 181). — 10. Man kocht pulvriges PbCrO₄ mit PbCO₃ und W., DULONG, oder mit $\frac{2}{3}$ T. PbO und W., BADAMS (*Ann. Phil.* 25, (1825) 303; *Pogg.* 3, (1825) 221), oder längere Zeit mit K₂CrO₄, das sich in K₂Cr₂O₇ verwandelt. BERZELIUS. — Trocknen an der Luft macht schon wasserfrei. Werden PbCrO₄ und PbO in Ggw. von W. miteinander vermischt, so vermehrt sich das Vol. der festen Körper beträchtlich, ohne Zweifel nach B. eines basischen Salzes. A. J. COX (*Z. anorg. Chem.* 50, (1906) 234 [I]; *J. Am. Chem. Soc.* 28, (1906) 1694).

β) *Eigenschaften.* — Karmesinrote kleine Kristalle, DULONG; nach (2) feurig rotes Pulver aus sehr kleinen Nadeln, STRÖMHOLM, rote kleine Kristalle, FARADAY; (3) pomeranzgelbe Nadeln, HAYES; (4) orangerot, GRÖGER; (6) rein zinnberrotes Pulver aus feinen glänzenden Kristallen, auf nassem Wege mehr gelbrot, WÖHLER u. LIEBIG, die dem Melanochroit [S. 621] nahe stehen und vielleicht isomorph mit Lanarkit [S. 293] sind, ÉTARD; (8) orangegelbe prismatische Nadeln oder seidige Büschel, LACHAUD u. LEPIERRE (II); (10) scharlachrot. BADAMS. Handelsmarken vom dunkelsten Zinnberrot bis zur matten Menuifarbe infolge der verschiedenen Größe der mkr. Kristalle. Zerreiben vernichtet die Farbtiefe. KERL (*Muspratt* I, 1740). Pulver gelb getüt. FUSS (*J. prakt. Chem.* 18, (1833) 230). In der Hitze schwarz. WÖHLER u. LIEBIG. Wird nicht polymorph umgewandelt. Schmp. 920°. JAEGER u. GERMS. — Unl. in Wasser. LACHAUD u. LEPIERRE (I, 1036). Löslichkeitsprod. bei 18° 6×10^{-35} . AUERBACH u. PICK (186). — 11 2 n. KOH löst bei 15° 10.1 g, 60° 13.5, 80° 21.9, 102° 32.1 g. LACHAUD u. LEPIERRE (II). Verd. Säuren verwandeln in PbCrO₄. LACHAUD u. LEPIERRE

(1). Verd. wss. NaHCO₃ führt beim Schütteln in PbCO₃ über, z. B. bei 18° ein Gemenge von 0.055 n. NaHCO₃ und 0.045 n. $\frac{1}{2}$ Na₂CO₃, auch Gemenge mit Na₂CrO₄, wobei aber das Gleichgew. früher erreicht wird als bei der umgekehrten Rk. [s. PbCrO₄, S. 631], z. B. bei 18° in 0.05 n. NaHCO₃ + 0.05 n. $\frac{1}{2}$ Na₂CrO₄ bei 35.5% Na₂CrO₄ in der Lsg.; in 0.025 + 0.025 n. bei 38.4. AUERBACH u. PICK (175, 173, 178). NaHCO₃ löst bei 37° wenig Pb (0.1 n. Lsg., auch mit CO₂ gesättigt. 0.8 mg/l, mit 0.1 n. NaCl versetzt 1.1 mg). AUERBACH u. PICK (194). — Essigsäure löst die Hälfte des Bleis. BADAMS. — Eutektikum mit PbCrO₄ bei 820° und vielleicht 15 Mol.-% PbO (wegen O-Entw. nur annähernd bestimmbar). Wird durch PbO beständiger. GERMS; JAEGER u. GERMS.

| | STRÖMHOLM. | | GRÖGER. | | LACHAUD
u. LEPIERRE. | | AUERBACH.
u. PICK. | BADAMS. |
|------------------------|------------|-------|---------|-------|-------------------------|-------|-----------------------|---------|
| | nach (2) | | (4) | (6) | (8) | | (9) | (10) |
| PbO | 81.68 | 81.56 | 81.55 | 81.08 | 82.01 | 81.85 | 82.08 | 80.98 |
| CrO ₃ | 18.32 | 17.88 | 18.20 | 18.85 | 17.95 | 18.02 | 18.67 | 19.02 |
| 2PbO, CrO ₃ | 100.00 | 99.44 | 99.75 | 99.93 | 99.96 | 99.87 | 100.75 | 100.00 |

Gef. nach (4) PbO : CrO₃ = 2.008 : 1; die obigen Zahlen nach (6) gewichtsanalytisch, außerdem durch Cl-Dest. 18.92 CrO₃, jodometrisch 19.06, 19.00, 19.00. GRÖGER. — LACHAUD u. LEPIERRE ber. 81.59% PbO, 18.41 CrO₃. — Nach (9) bei 18° mit 0.1 n. Na₂CO₃. AUERBACH u. PICK (169). — Ein Chromrot des Handels hatte 78.74 PbO, 19.63 CrO₃, 1.63 H₂O [also eine Zus. zwischen e) und f)]. RHEINGRUBER bei KERL (*Muspratt* I, 1742).

f) 3PbO, 2CrO₃; PbO, 2PbCrO₄; Pb₃Cr₂O₉. — Natürlich als *Melanochroit*, *Phönichroit*, *Phönicit*. — Diese Formel nach DAWSON (*Miner. Mag.* 6, (1885) 18). Andere s. unter d) [S. 619].

1. Durch allmähliches Diffundieren sehr verd. Lsgg. von K₂CrO₄ und Pb(NO₃)₂ in reines W. in Kristallen nach und nach neben und auf PbCrO₄. [Näheres S. 624.] A. DREVERMANN (*Ann.* 87, (1853) 121 [I]; 89, (1854) 38 [II]). Durch lange Einw. von K₂CrO₄-Lsg. auf Kreide, die vorher mit konz. Pb(NO₃)₂-Lsg. gekocht ist. BECQUEREL (*Compt. rend.* 63, (1866) 6 [I]). — 2. Aus Kaliumplumbit- und K₂Cr₂O₇-Lsg., die durch eine Collodium- oder Papierscheidewand getrennt sind, durch elektrokapillare Wrkg. BECQUEREL (*Compt. rend.* 79, (1874) 82). — 3. Auf Bleiglanzkrystallen in K₂Cr₂O₇-Lsg. in 6 Monaten. Natürlich auf Bleiglanz als amorpher pulveriger Ueberzug. ST. MEUNIER (*Compt. rend.* 87, (1878) 656). — 4. Aus konz. CrCl₃-Lsg. und Kaolin durch ein Pt-Pb-Paar in mehreren Jahren. BECQUEREL (I). — 5. Bildet sich ans trocknen Schmelzen von PbO und PbCrO₄ nicht. GERMS; JAEGER u. GERMS (157). [S. aber unter Pb₃Cr₂O₉, S. 619.] — 6. Wahrscheinlich durch Schm. von K₂CrO₄ mit PbCl₂ bei sehr starker Hitze. [S. Darst. (14) von PbCrO₄, S. 625.] MANROSS (*Ann.* 82, (1852) 359). — 7. Man trägt 10 bis 20 g amorphes PbCrO₄ in 200 g NaCl, die im Perrot-Ofen geschm. sind, ein, hält den Tiegel 2 Stdn. auf helle Rotglut und trennt die roten Kristalle der Verb. am Boden von den orangegelben der Verb. Pb₄Cr₅O₁₆ [S. 633]. LACHAUD u. C. LEPIERRE (*Bull. soc. chim.* [3] 6, (1891) 232). — 8. Aus der Lsg. von PbCrO₄ in konz. KOH in einigen Monaten an der Luft, bei stark überschüssigem KOH allein, sonst mit krist. PbCrO₄, von dem es durch Auslesen zu trennen ist. C. LUEDEKING (*Compt. rend.* 114, (1892) 544).

Melanochroit in kochenille- bis hyazinthroten rhombischen Säulen oder fächerartig angeordneten oder zellig durcheinander gewachsenen Tafeln oder derb; von ziegelrotem Pulver; diamant- bis schwach fettglänzend, an den Kanten durchscheinend; D. 5.75; Härte 3 bis 3.5. Knistert schwach beim Erhitzen und färbt sich dabei vorübergehend dunkler. Schm. auf der Kohle zu einer dnnklen, nach dem Erkalten kristallinischen Masse. HERRMANN (*Pogg.* 28, (1833) 162).

Nach (1) dunkelkochenillerote, im durchfallenden Lichte prächtig dunkelrote (fast wie K₃Fe(CN)₆), bei auffallendem glas- bis diamant-

glänzende rhombische Tafeln mit fast rechten Winkeln, meist lattenartig; stengelig zusammengewachsen, oft in drusen- oder netzförmigen Gruppen, DREVERMANN (II, 38); orangerote Nadeln. BECQUEREL. Nach (2) orange-gelbe doppelbrechende Nadelchen. BECQUEREL. Nach (3) grüngelber oder rötlicher (je nach Konz. der $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lsg.) Ueberzug. MEUNIER. Nach (6) tief rubinrote glänzende hexagonale Prismen. MANROSS. Nach (7) rote rhombische Kristalle; D. 5.81. LACHAUD u. LEPIERRE. — L. in KOH ohne Aenderung der Farbe, schwerer als PbCrO_4 . Stark verd. HNO_3 führt unter Beibehaltung der Form in Chromgelb über. DREVERMANN (II, 38). — Ueber die Verw. zu Glasuren s. A. BERGE, E. BÜTTNER, A. HEUBACH (*Sprechsaal* 44, (1911) 581, 669; 46, (1913) 597).

| | HERMANN.
Melanochroit | LACHAUD u. LEPIERRE.
(7) | LUEDEKING.
(8) |
|------------------------|--------------------------|-----------------------------|-----------------------|
| PbO | 76.98 | 77.20 | Pb 71.4 |
| CrO ₃ | 23.02 | 22.55 | CrO ₄ 28.4 |
| 3PbO,2CrO ₃ | 100.00 | 99.75 | 100.15 |
| | | | 99.8 |

Nach (8) neben PbCrO_4 entstanden. LUEDEKING.

g) *Gemenge von Pb_2CrO_5 und PbCrO_4 .* — Chromorange der Technik. — Aus PbCrO_4 oder $\text{Pb}_2(\text{SO}_4)(\text{CrO}_4)$ durch NaOH. — Aus basischem Bleisalz [Bleiweiß] durch Gemenge von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und K_2CrO_4 . KALKOW. — Auch aus Bleioxychlorid oder basischem Bleiacetat. K. O. WEBER (*Dingl.* 270, 210; C.-B. 1891, I, 1021); Th. GÖBEL (*Chem. Ztg.* 23, (1899) 544). Aus sehr konz. Lsg. von stark basischem Bleiacetat bei 50° durch K_2CrO_4 . GÖBEL.

C^{1.c}. Normales Blei(2)-chromat. PbCrO_4 . a) *Kristalloid.* — Chromgelb. — Natürlich als *Rotbleierz* oder *Krokoiit*. — Es sind wohl verschiedene Abarten des Chromgelbs anzunehmen, da die Ndd. bei der Darst. sich nach Farbe und Korngröße unterscheiden, und da das aus $2\text{PbO},\text{CrO}_3$ entstehende etwas weniger beständig und etwas löslicher ist als das gefällte. AUERBACH u. PICK (173). — Die hellen Chromgelbe schrumpfen und dunkeln beim Auswaschen nach (*Umschlagen* der Farbe), wenn nicht besondere Maßnahmen [s. Darst. 1.] getroffen werden.

α) *Darstellung.* — 1. Fälln von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ oder $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ mit K_2CrO_4 oder $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. BERZELIUS. Der Nd. aus $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ durch K_2CrO_4 ist in der Kälte blasser als in der Wärme, weil ersterer W. enthält. ANTHON (*Repert.* 76, (1836) 129). Die geringste Menge Alkali und höhere als gewöhnliche Temp. machen die Farbe des Nd. dunkler und schmutziger. VAUQUELIN (*Ann. Chim.* 70, (1809) 90). Ueberschuß von Pb in den Fällungsfll. scheint dem Umschlagen [s. dazu DULLO (*D. Ill. Gew.-Ztg.* 30, 1865) 272] der Farbe des Chromgelbs entgegenzuwirken. WEBER (*J. Soc. Chem. Ind.* 4, (1885) 671; 10, (1891) 710). [S. a. die Literatur bei E. E. FREE (*J. Phys. Chem.* 13, (1909) 120); ferner S. 164 unter VI, A, c), S. 165 u. 166 unter d), S. 168 unter VI, B, b), 11.] Völlig neutral und rein: Man fällt ziemlich verd. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. mit etwa 5%ig. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lsg. in schwachen Ueberschuß, filtriert und wäscht an der Pumpe mit wenig k. W., trocknet auf porösem Porzellan und dann bei 100°. Wärmetentw. 10.58 WE., daraus Bildungswärme [$\text{Pb},\text{Cr}_2\text{O}_3,\text{O}$] 15.23. H. GOLBLUM u. G. STOFFELLA (*J. Chim. Phys.* 8, (1910) 141, 150). In der Technik nimmt man auf 1 Mol. K_2CrO_4 1 Mol. Bleisalz, auf 1 Mol. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 2 Mol. und arbeitet in verd. Lsgg. Der von l. Salzen frei gewaschene und abgetropfte Nd. wird in mäßiger Wärme getrocknet. KERL (*Muspratt* I, 1736). Der Farbton wird umso reiner und feuriger, je größer die Verd. je niedriger die Temp., je heftiger das Rühren und je schneller das Auswaschen. Th. GÖBEL (*Chem. Ztg.* 23, (1899) 543). [S. a. GENTLE, *Lehrb. d. Farbenfabr.* II; ZERR u. RÜBENCAMP (*Handb. d. Farbenfabr.*)] Es wird, damit die Farbe beständig wird [vgl. unter β)], gleichzeitig etwas PbSO_4 gefällt, indem man H_2SO_4 [oder K_2SO_4 , J. MILBAUER u. K. KOHN (*Chem. Ztg.* 46, (1922) 1146 [II])] zum $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ fñgt. GENTLE (*Lehrb.* 1860, 188); FRAUDEL (*Dingl.* 214, (1874) 499). Dabei ist ein Ueberschuß von $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ zweckmäßig, damit nicht zurück bleibendes K_2CrO_4 das PbSO_4 ebenfalls in PbCrO_4 verwandeln kann. [Vgl. Darst. (12).] MILBAUER u. KOHN (I, 430). Man nimmt 5% Ueberschuß an $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ in starker Verd. bei höchstens 15° oder auch Bleiessig, fällt mit Alkalibromat und etwas (bei Bleiessig mehr) H_2SO_4 und wäscht schnell

durch mehrmaliges Dekantieren. Der kein PbSO₄ enthaltende Nd. ist feurig, aber nicht rein schwefelgelb, sondern orange getönt. TH. GÖBEL (*Chem. Ztg.* 23, (1899) 543). Der Nd. ist immer reicher an Cr^{VI} als die ursprüngliche Lsg. Seine Zus. ist, bei sonst gleichen Verhältnissen, unabhängig von der Menge des Fällungsmittels, abhängig von dem Verhältnis der Ionen CrO₄²⁻ (Cr₂O₇²⁻):SO₄²⁻ in der Lsg. Dieses Verhältnis ist infolge gegenseitiger Beeinflussung der dissoziierten Bestandteile bei verschiedenen Salzen verschieden. Das PbSO₄ wird nach der Fällung schnell gel., sodaß bei Darst. heller Farben der Nd. möglichst schnell von der Fl. getrennt werden muß. MILBAUER u. KOHN (II, 1147). Die Pb(C₂H₃O₂)₂- und Chromatlsgg. werden versprüht. F. G. KIDD u. WILKINSON, HEYWORD u. CLARK LTD. (*Engl. P.* 134313, 30. 10. 1918). Aus Bleisalzlsgg. durch CaCrO₄. J. MASSIGNON u. E. WATEL (*Engl. P.* 2224, 6. 2. 1891). — 2. Man tropft zu der Mischung oder Lsg. von 20 g Pb(NO₃)₂ in 500 ccm W. mit 500 ccm konz. HNO₃ auf dem Wasserbade die Lsg. von 8 g K₂Cr₂O₇ in 21 W., anfangs ziemlich schnell, nach Verbrauch von etwa 1 l 5 bis 6 Tropfen in 1 Min. und läßt 8 Tage stehen. Ausbeute 11 g Kristalle. A. DE SCHULTEN (*Compt. rend.* 136, (1903) 1444; *Bull. soc. franç. minér.* 27, (1904) 130). Quantitativ: Man setzt zu der sd. Lsg. von 0.5 g Pb(NO₃)₂ in 100 ccm W. und 2 ccm verd. HNO₃ sd. 10%ige K₂Cr₂O₇-Lsg., fügt unter Rühren 15 ccm verd. NH₃ (1:3) zu, erwärmt 15 bis 20 Min. auf dem Wasserbad, wäscht drei- bis viermal mit schwach amkal. und dann reinem Wasser. P. JANNASCH (*Ber.* 26, (1893) 500). Heißes Fällen eines Gemisches von 100 ccm 10%ig. Pb(C₂H₃O₂)₂-Lsg. und 30 ccm konz. HNO₃ mit 100 ccm 4%ig. K₂Cr₂O₇-Lsg. Der hellgelbe Nd. wird bald dunkler, setzt sich leicht ab und läßt sich gut filtrieren und waschen. FR. AUERBACH u. H. PRICK (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 45, (1913) 167). — 3. Aus Pb(NO₃)₂ und CrO₃. Waschen mit W., A. und Ae.; Trocknen im Vakuumexsikkator. J. MILBAUER u. K. KOHN (*Ber. Böhm. Ges.* 26, (1914); *Z. physik. Chem.* 91, (1916) 415 [I]). Aus Pb(C₂H₃O₂)₂ und CrO₃ in sd. salpetersaurer Lsg. Mit etwas PbCr₂O₄ gemengt. Bei längerem Erhitzen entsteht PbCr₂O₇ [S. 633]. O. MAYER (*Ber.* 36, (1903) 1743). Aus PbSiF₆ oder Pb(BF₄)₂ durch CrO₃. [S. S. 168 unter VI, B, c), 1.]

4. Man läßt in n. Pb(C₂H₃O₂)₂-Lsg. (10 ccm = 1.5158 g PbSO₄) unter Umschwenken das gleiche Vol. äq.-n. K₂CrO₄-Lsg. (in 1 l 50 g CrO₃) tropfen, läßt den hellgelben amorphen Nd. längere Zeit mit der Mutterlauge in Berührung, erhitzt das durch K verunreinigte basische Salz (nach andauerndem Waschen mit A. und Trocknen bei 120° mit 2.87% K₂O, 66.10 PbO, 29.87 CrO₃, 0.84 H₂O; K₂O:PbO:CrO₃=0.102:0.992:1 oder, nach Abzug von K₂CrO₄, PbO:CrO₃=1.104:1) mit der Mutterlauge, wäscht mit sd. W. und trocknet bei 120°. M. GRÖGER (*Z. anorg. Chem.* 109, (1920) 227, 230 [I]). — 5. Der aus 11 ccm Pb(C₂H₃O₂)₂ durch 10 ccm K₂CrO₄ gefällte hellgelbe Nd. wird andauernd gewaschen, wodurch er orangegelb und kristallinisch wird, und bei 120° getrocknet. Beim Waschen gibt K₂CrO₄ an das basische Bleichromat CrO₃ ab und geht in KOH über. GRÖGER (I, 231). — 6. Man verwendet 19 ccm Pb(C₂H₃O₂)₂ und 20 ccm K₂CrO₄, wobei der hellgelbe amorphe Nd. bald orangegelb, kristallinisch und viel voluminöser wird, und verfäht mit diesem durch K₂CrO₄ verunreinigten PbCrO₄ (gef. 1.44% K₂O, 66.99 PbO, 31.50 CrO₃; K₂O:PbO:CrO₃=0.049:0.953:1 oder, nach Abzug von K₂CrO₄, PbO:CrO₃=1.002:1) wie nach (4). GRÖGER (I, 227, 230). — 7. Man tropft in 10 ccm Pb(C₂H₃O₂)₂ 11 ccm Na₂CrO₄ (in 1 l 50 g CrO₃), läßt den hellgelben Nd. längere Zeit mit der Mutterlauge in Berührung, wodurch er orangegelb, kristallinisch wird, wäscht mit wenig k. W. und trocknet bei 120°. Bei dem umgekehrten Verhältnis der Lsgg. bleibt der Nd. amorph und ist schwach basisch (gef. nach dem Waschen mit A. und Trocknen bei 120° 69.31% PbO, 29.55 CrO₃, 0.92 H₂O; PbO:CrO₃=1.052:1; ein andermal nach dem Waschen mit W. 69.88 PbO, 20.92 CrO₃; PbO:CrO₃=1.047:1). Die Ndd. enthalten kein Na. GRÖGER (I, 230, 232). — 8. Ebenso aus 10 ccm Pb(C₂H₃O₂)₂ und 11 ccm (NH₄)₂CrO₄. Aus 11 ccm Pb(C₂H₃O₂)₂ und 10 ccm (NH₄)₂CrO₄ ein schwach basisches Chromat (gef. nach

Waschen mit A. und Trocknen bei 120° 0.61% (NH₄)₂O, 69.36 PbO, 29.83 CrO₃; (NH₄)₂O: PbO: CrO₃ = 0.039: 1.042: 1, oder, nach Abzug von (NH₄)₂CrO₄, PbO: CrO₃ = 1.083: 1; ein andermal nach dem Waschen mit W. 69.62 PbO, 29.11 CrO₃; PbO: CrO₃ = 1.072: 1). GRÖGER (I, 231, 232). — 9. Man läßt neutrale Pb(NO₃)₂-Lsg. in überschüssige K₂Cr₂O₇-Lsg. (nicht umgekehrt) fließen. P. BRETEAU u. P. FLEURY (*J. Pharm. Chim.* [7] 10, (1914) 265). — 10. Man fällt klare Pb(C₂H₃O₂)₂-Lsg. mit einem großen Ueberschuß von K₂Cr₂O₇, wäscht und trocknet bei 120°. M. GRÖGER (*Z. anorg. Chem.* 108, (1919) 270 [II]). Man schüttelt das PbCr₂O₇ ergebende Gemisch weiter mit W., preßt die feste Phase zwischen Tonplatten und trocknet. A. J. COX (*Z. anorg. Chem.* 50, (1906) 234; *J. Am. Chem. Soc.* 28, (1906) 1694). — 11. Durch allmähliches Difundieren sehr verd. Lsgg. von K₂CrO₄ und Pb(NO₃)₂ in reines W. Man füllt zwei gleich große hohe Glaszylinder, deren einer am Boden gepulvertes Pb(NO₃)₂, deren anderer K₂CrO₄ enthält, vorsichtig mit W., stellt die Zylinder nebeneinander in ein großes Becherglas, überdeckt sie in diesem reichlich mit W. und läßt stehen. (Ist das W. lufthaltig, so bildet sich im Becherglas ein Nd. von Chromgelb.) Ist nach einigen Monaten Pb(NO₃)₂ im Becherglas im Ueberschuß vorhanden, so entsteht am äußersten Ende des Randes des K₂CrO₄-Zylinders ein hell zitronengelber amorpher Absatz, der sich allmählich dendritenförmig nach der Mündung hin verbreitet und dabei dunkler wird. Auf ihm erscheinen nach und nach purpurrote Punkte, wachsen zu Warzen, diese zu einem Ring, der allmählich an der inneren Zylinderwand hinabrückt. Der übrige Teil des Zylinders bedeckt sich mit einem rötlichen Anflug, der nach einigen Tagen unter der Lupe aus morgenroten Kristallen der Verb. besteht, die ziemlich schnell, namentlich auf einem etwa 4 cm breiten Streifen unterhalb des Ringes wachsen und teilweise zu Boden fallen. Auf dem Ring und bei seinem Hinabrücken auch neben und auf den Kristallen der Verb. entstehen nach und nach dunkelcochenillrote Tafeln von 3PbO, 2CrO₃ [S. 621]. Diese sitzen nach einiger Zeit in einer Zone an der Mündung des Zylinders, deren Fl. neutral reagiert, allein auf, weiter nach unten neben PbCrO₄. In der untersten Zone, deren Fl. alkal. reagiert, findet sich nur Rotbleierz. Ist K₂CrO₄ mit K₂CO₃ verunreinigt, so setzen sich allmählich an der inneren Wand des Becherglases und den äußern der beiden Zylinder weiße bis durchscheinende Kristalle von PbCO₃ ab, auf der Fl. im Becherglase als Pulver; nach und nach auch Dendriten auf dem Rande des K₂CrO₄-Zylinders und fächerförmig gruppierte Kristalle in seinem Innern. Bei einem Gehalt des K₂CrO₄ an K₂SO₄ entstehen neben PbCO₃ noch Tafeln (meist in Drusen) von PbSO₄. Einige Monate nach dem Auftreten dieser verschiedenen Kristalle bilden sich im Innern des K₂CrO₄-Zylinders kleine stark schillernde Schuppen, die vielleicht PbCO₃, PbCrO₄ [S. 637] sind. A. DREVERMANN (*Ann.* 89, (1854) 36). Vgl. a. DREVERMANN (*Ann.* 87, (1853) 121); VOHL (*Ann.* 88, (1853) 114). Das Verf. ist langwierig und etwas unsicher: Neben den Kristallen der Verb. entsteht viel amorphe m. und krist. 3PbO, 2CrO₃. [S. dieses, S. 621.] L. BOURGEOIS (*Bull. soc. franc. minier* 10, (1887) 188; *Bull. soc. chim.* [2] 47, (1887) 883). Gießt man auf 1% ige Agar-Agar, das 0.1% Pb(C₂H₃O₂)₂ enthält, wenig 0.5% ige K₂Cr₂O₇-Lsg., so bildet sich nach Diffusion ein sehr feines Schichtensystem; nach dessen Eintrocknen durch eine weitere Menge Lsg. ein zweites, viel breiteres, in dessen Zwischenräumen das erste deutlich sichtbar bleibt. E. HATSCHKE (*Koll. Z.* 14, (1914) 115).

12. Aus gefällttem, noch feuchtem PbSO₄ (oder PbCl₂) und K₂CrO₄-Lsg. [25 T. K₂Cr₂O₇ auf 100 PbSO₄, 27 auf 100 PbCl₂, ANTHON] bei gewöhnlicher Temp. Wohlfeiler als nach (1). LIEBIG (*Mag. Pharm.* 35, (1831) 258); RIOT u. DECLISSE (*Dingl.* 128, (1853) 195). Aus gefällttem PbSO₄ und l. Cr-Verbb. B. LEGG (*Franz. P.* 429 895 (1911); *Chem. Ztg.* 36, (1912) II, 67). Das PbSO₄ muß sehr rein sein. Man nimmt z. B. 100 T. PbSO₄, 24 K₂Cr₂O₇, 8.75 Na₂CO₃, 1 NH₃ (24% ige.), 5 Essigsäure. K. O. WEBER (*Dingl.* 279, (1891) 210). Man verwendet Na₂CrO₄ oder (NH₄)₂CrO₄. Heller gelbe Farbstoffe, die etwa nach PbSO₄, PbCrO₄ und 2PbSO₄, PbCrO₄ zusammengesetzt sind, bei Anw. kleinerer Mengen Alkalichromat. H. HETHERINGTON u. W. A. ALLSEBROOK (*Engl. P.* 182 693, 13. 7. 1921). Die Rk. PbSO₄ + K₂CrO₄ ⇌ PbCrO₄ + K₂SO₄ verläuft von links nach rechts fast vollständig und ziemlich schnell, von rechts nach links sehr langsam. Die Rk.-Geschwindigkeit wächst mit der Temp. J. MILBAUER u. K. KOHN (*Ber. Böhm. Ges.* 26, (1914); *Z. physik. Chem.* 91, (1916) 420). — 13. Aus Bleiweiß und K₂CrO₄ oder K₂Cr₂O₇. KUHLMANN (*Ann.* 41, (1842) 228); KUHLMANN u. WINTERFELD (*Dingl.* 86, (1842) 438). In der Technik wird ge-

wöhnlich PbSO₄ mit gefällt [vgl. S. 622]. Man nimmt z. B. 100 T. Bleiweiß, 12HNO₃, 13K₂Cr₂O₇, 10 Al₂(SO₄)₃. WEBER. Aus PbCO₃ und wss. K₂CrO₄ bei 25°, 40° und 100°, auch durch dreitägiges Erhitzen von 9.721 g K₂CrO₄ in 90.21 ccm Lsg. mit 3.9363 g PbCO₃ auf 100° am Rückflußkühler. Amorph. GOLBLUM u. STOFFELLA (151, 183). Die Verb. muß sich theoretisch bilden unter Entw. von 4.98 cal., weil das Paar beständiger ist als PbCO₃ + K₂CrO₄. Das bei 0° bis 80° gebildete und gewaschene PbCrO₄ enthält immer eine gewisse Menge PbCO₃. GOLBLUM u. STOFFELLA (151). Die Unters. des Systems ergibt: Löslichkeit von K₂CrO₄ in Ggw. von PbCrO₄ bei 25° 39.6%, bei 40° 41.09; von [K₂CO₃ + PbCO₃] bei 25° 49.576 K₂CO₃ und 0.741 PbCO₃, bei 40° 50.429 und 8.8123; von [K₂CrO₄ + PbCrO₄ + K₂CO₃] bei 25° 47.005 K₂CO₃, 0.9448 K₂CrO₄ und 0.3272 PbCO₃, bei 40° 47.48, 1.118 und 0.5426; von [PbCO₃ + PbCrO₄ + K₂CO₃] bei 25° 47.6851 K₂CO₃, 0.567 K₂CrO₄ und 0.6079 PbCO₃, bei 40° 47.76, 0.9124 und 0.6413. Die Gleichgew.-Konstante $K = \frac{C_{K_2CO_3}}{C_{K_2CrO_4}}$ wächst bei Ggw. von PbCO₃ und PbCrO₄ mit der Konz. von K₂CO₃ und K₂CrO₄ und vermindert sich mit der Temp. Sie ist bei Sättigung an PbCrO₄, PbCO₃ und K₂CO₃ 118.23 für 25°, 73.58 für 40°. Die Rk. PbCO₃ + K₂CrO₄ → verläuft normal, PbCrO₄ + K₂CO₃ → unter B. der Zwischenverb. 2PbCO₃, 3PbO, 2CrO₃ [s. diese, S. 637]. Die Geschwindigkeit der erstern ist durch eine Hyperbel, die der letzteren durch eine sinusoide Kurve darstellbar. GOLBLUM u. STOFFELLA (154; C.-B. 1910, II, 788). — 14. Durch Schmelzen von PbCl₂ mit K₂CrO₄ in Kristallen, die durch Kochen mit W. von PbCl₂ getrennt werden. Man bringt den Tiegel mit der Mischung in den Ofen, der nach starkem Erhitzen sich auf schwache Rotglut abgekühlt hat, und verschließt ihn möglichst dicht. MANROSS (Ann. 82, (1852) 348). Die Ausbeute ist meist sehr klein, weil fast sämtliches K₂CrO₄ in PbCl₂, PbCrO₄ übergeht. Bessere, aber nicht völlig befriedigende Ergebnisse liefert überschüssiges K₂Cr₂O₇. BOURGEOIS. — 15. Aus Bleihydroxyd und Na₂CrO₄ oder Na₂Cr₂O₇ bei Ggw. von den Farbton beeinflussenden Verb. (Na₂SO₄, Essigsäure). B. REDLICH (D. R.-P. 117148, 21. 9. 1899; C.-B. 1901, I, 288). — 16. Rösten von Cr₂O₃ oder Chromeisenstein mit PbO. D. G. FITZ-GERALD u. R. C. MOLLOY (Engl. P. 2102, 13. 6. 1873). — 17. Man erwärmt die Lsg. oder Aufschwemmung von Cr₂O₃ in KOH gelinde mit PbO₂ und fällt das Filtrat mit Essigsäure. CHANCEL (Compt. rend. 43, (1856) 927). — 18. Beim Erhitzen von Cr₂O₇ mit Pb(NO₃)₂ im Porzellantiegel tritt bald eine bedeutende Rk. ein. Nachdem die Gas-Entw. aufgehört, schmilzt die M. bei stärkerm Erhitzen und erstarrt beim Erkalten strahlig-kristallinisch, dunkelrotbraun. VOHL (Ann. 106, (1858) 127). — 19. Aus PbCO₃ und Cr(OH)₃ in O bei einstündigem Erhitzen auf 460° unter 12 Atm. sehr leicht quantitativ. J. MILBAUER (Chem. Ztg. 40, (1916) 587). — 20. Aus 2PbO, CrO₃ und verd. wss. NaHCO₃ + Na₂CrO₄. [Näheres S. 621.] AUERBACH u. PICK (173). — 21. Aus K₂Pb(CrO₄)₂ durch Wasser. M. GRÖGER (Z. anorg. Chem. 54, (1907) 192).

22. Pb wird bei 60° bis 140° mit CrO₃-Lsg. und HNO₃ behandelt. K. TOABE (Am. P. 1225374 (1916); J. Soc. Chem. Ind. 36, (1917) 647). — 23. Man elektrolysiert 0.1%ige CrO₃-Lsg. (frei von H₂SO₄) bei 15° bis 20° mit Diaphragma zwischen Pb-Elektroden (Anode Halbzylinder, Kathode Blech) und hält die Konz. des Elektrolyten durch Zutropfen frischer Lsg. ungefähr aufrecht. Das PbCrO₄ rollt als gelbe Wolke von der Anode ab. Ausbeute fast quantitativ. Bei 1%ig. CrO₃-Lsg. bedeckt das PbCrO₄ als feste Schicht die Anode und hemmt bald den Stromdurchgang. Bei mehreren Proc. CrO₃ entstehen Pb(CrO₄)₂ und PbCr₂O₇ [s. diese]. K. ELBS u. R. NÜBLING (Z. Elektrochem. 9, (1903) 780). — 24. Elektrolyse 0.06%ig. K₂CrO₄-Lsg. zwischen Pb-Elektroden (an einzelnen Stellen fein durchlöchert) unter Zutropfen von CrO₃-Lsg. und mäßig starkem Rühren durch Luft mit 0.06 Amp./qdm. Das auf der Anode sich bildende PbCrO₄ fällt ab. Nach 4 Stdn. 2 Volt statt 1.4, etwas fest haftendes PbCrO₄ und aus ihm vereinzelt PbO₂ auf der Anode. Stromausbeute 63%. Sie wird kleiner bei höherer Stromdichte auch in verdünnteren Lsgg., wachsend kleiner mit der Konz. Bessere Ergebnisse, wenn durch indifferente [Lösungs-]Salze im Elektrolyten [s. Darst. 25.] die [CrO₄]²⁻-Ionen von den Pb²⁺-

Ionen fortgefangen werden, ehe sie zur Elektrode gelangen, der Nd. sich also nicht in deren unmittelbaren Nähe bildet. Etwa entstehendes PbO₂ muß durch den Elektrolyten sofort zerstört werden. M. LE BLANC u. E. BINDSCHEDLER (*Z. Elektrochem.* 8, (1902) 260). — 25. Elektrolyse einer 1.5%ig. (0.3 bis 3%ig.) Lsg. von NaClO₃ (80 T.) und Na₂CrO₄ (20 T.) zwischen Pb-Elektroden unter Zuführung von W. und CrO₃ bei neutraler Rk. mit 0.5 Amp./qdm. und 1.8 Volt Spannung (bei 1.5 cm Elektrodenentfernung). C. LUCKOW (*D. R.-P.* 91707, 4. 12. 1894). [Auch bei W. BORCHERS (*Z. Elektrochem.* 3, (1897) 484).] Das PbCrO₄ rollt von der Anode ab. Diese bleibt blank. Das Chromgelb wird nach 2- bis 3maligem Dekantieren möglichst schnell ausgewaschen, abgesaugt und bei 180° bis 150° getrocknet. LE BLANC u. BINDSCHEDLER (256, 257). Schon bei verhältnismäßig niedriger Chromatkonz. steigt das Potential von dem des reinen Pb (0.2 Volt) an, bis es zuletzt das des PbO₂ erreicht. Dieses bildet sich dann, zunächst noch gleichzeitig mit dem Lösen von Pb, später ausschließlich. G. JUST (*Z. Elektrochem.* 9, (1903) 548). Die Stromausbeute ist nahezu 100% (und das Prod. fein pulvrig) bei 1½% Gesamtkonz. und NaClO₃ : K₂CrO₄ = 80 : 20% und 70 : 30 (dagegen bei 50:50 nahezu Null) sowie bei 3 bis 12% Gesamtkonz., wenn der Gehalt an NaClO₃ vermehrt wird (von 80% bei 3% auf 90% bei 6 und 12%). LE BLANC u. BINDSCHEDLER (256, 258). Das NaClO₃ kann durch NaClO₄, NaNO₃, NaC₂H₃O₂ ersetzt werden. C. LUCKOW (*Engl. P.* 14801, 6. 8. 1895). Acetat ist eher günstiger als Chlorat, Butyrat ungünstiger. LE BLANC u. BINDSCHEDLER (259). Man elektrol. wie bei Bleiweiß [s. 450] 1½%ig. Lsg. von 95% NaClO₃ und 5% Na₂Cr₂O₇, führt während der Elektrolyse wss. Na₂Cr₂O₇ zu, zieht NaOH ab und ersetzt NaClO₃. HUICK.

β) *Physikalische Eigenschaften.* β¹) *Struktur und Aussehen.* — Trimorph: Beständig unter 707° die monokline α-Form, bei 707° bis 783° β, darüber γ. Umsetzung α ⇌ β unter äußerst geringer Wärmeentw., ausgeprägter in den Gemischen mit PbO oder PbMoO₄, durch Pb₂CrO₆ um 6° erniedrigt; bei 783° mit stärkerer Wärmeentw., durch Pb₂CrO₆ um 2° höher, mit größerer Verzögerung als bei der ersten Umwandlung. Krokoit von Dundas und Beresowsky zeigte nur eine Umwandlung bei 792°. GERMS; JAEGER u. GERMS (156). Kann außer monoklin sehr wahrscheinlich auch rhombisch krist. K. HAUSHOFER (*Mkr. Rkk., Braunsch.* 1885, 29); W. GRAHMANN (*Z. anorg. Chem.* 81, (1913) 306). Trimorphismus ist unwahrscheinlich. Natürliches monoklin, sonst höchst wahrscheinlich noch rhombisch, isomorph mit PbSO₄, dagegen nicht mit PbMoO₄. P. GROTH (*Z. Kryst.* 7, (1883) 592). — Das natürliche bildet hyacinth- bis morgenrote (Strich pomeranzengelb) durchsichtige, stark lichtbrechende monokline Kristalle, prismatisch nach m{110}, mit o{111} und l{401} als vorwaltenden Endflächen. a : b : c = 0.9603 : 1 : 0.9159; β = 102° 27'. D. 5.9 bis 6; Härte 2.5 bis 3. Siehe DAUBER (*Ber. Wien. Akad.* 32, (1858) 19; *Pogg.* 106, (1859) 150); HESSENBERG (*Abh. Senckenb. naturf. Ges.* 3, 281). Optische Achsenebene parallel der Symmetrieebene. Eine Mittellinie fast genau parallel der senkrechten Achse. Brechungsexponenten für Rot 2.203 und 2.667, Grün 2.437 und 2.935, C. BAERWALD (*Z. Kryst.* 7, (1883) 171); mittlerer für Gelb 2.42. DES CLOIZEAUX (*Bull. soc. franc. minér.* 5, (1882) 103). Künstlich aus dem Schmelzfluß nach (14) ebenfalls morgenrote Kristalle, D. 6.118. MANROSS. Tiefgelbe (kleine) bis rötlichgelbe bis 1.2 mm lauge und bis 0.4 mm dicke stark glänzende durchsichtige monoklin prismatische Kriställchen mit guten Reflexen, D.¹⁶ 6.123; m{110} mit a{100} und b{010}, am Ende q{011}, ω{111}, c{001}, e{101}, k{021}, ξ{112}, selten t{012} und o{111}. Die gemessenen Winkel stimmen sehr gut mit denen der natürlichen Kristalle: (110) : (110) = 86° 19'; (100) : (001) = 77° 33'; (011) : (011) = 83° 34'; (101) : (001) = 49° 32'; (111) : (110) = 40° 39'; (111) : (001) = 46° 58'. Deutlich spaltbar nach m. Starke positive Doppelbrechung. Achsenebene {010}. 1. Mittellinie um 5½° gegen die c-Achse im stumpfen Winkel β geucigt. 2V = 54°; β = 2.42 Na. ρ > ν schwach. DE SCHULTEN (133). Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1908, II, 392). Nach (11) morgenrote, zu Büscheln vereinigte monokline Nadeln und Spieße, gepulvert pomeranzengelb, also deutlich verschieden von Chromgelb. DREVERMANN (37). — Sonst aus Lsgg. amorph. [s. aber unten.] D. des ge-

fällen (amorphen) 5.44. MILBAUER u. KOHN (II, 1147). Das amorphe geht in Kristalle durch 3 bis 4 Min. langes Kochen von 5 g amorphem mit der Lsg. von 20 g CrO₃ in 70 g W. über. LACHAUD u. C. LEPIERRE (*Bull. soc. chim.* [3] 6, (1891) 231). Einfach, leicht und sicher: Man kocht gefälltes PbCrO₄ mit verd. HNO₃ (1:5 bis 6 Vol. W.), dekantiert oder filtriert h. über Glaswolle, läßt langsam erkalten, wäscht mit W. und trocknet. Noch bessere Kristalle im geschlossenen Rohr bei 150° ohne Chromatüberschuß bei langsamem Erkalten. Dunkel orangefarbene oder hyacinthrote, stark glänzende, durchsichtige monokline Prismen von mehreren mm. Pulver chromgelb. Vollständig wie die natürliche Verb. [Kristallographische Einzelheiten im Original.] D. 6.29. L. BOURGEOIS (*Bull. soc. franç. minér.* 10, (1887) 188; *Compt. rend.* 104, (1887) 130; *Bull. soc. chim.* [2] 47, (1887) 544, 883). Durch monatelanges Stehen einer Lsg. von PbCrO₄ in KOH an der Luft in flacher Schale (bei nicht überschüssigem PbCrO₄ zuweilen im Gemenge mit 3PbO,2CrO₃, von dem es durch Auslesen zu trennen ist) in hyacinthroten diamantglänzenden luftbeständigen schiefen rhombischen Prismen. C. LUEDEKING (*Compt. rend.* 114, (1892) 544). Aus alkal. Lsgg. durch CO₂ der Luft kleine, dem Krokoiit gleichende Kristallgruppen. G. CESARO (*Bull. Acad. Belg.* 1905, 327; *Z. Kryst.* 43, (1907) 503).

Die Ndd. (die aus Pb(NO₃)₂ und K₂CrO₄ unter den gleichen Bedingungen verschieden, weniger bei 90° als bei 20°, fallen) flocken sich erst aus kolloider Lsg. aus und sind wahrscheinlich immer kristallinisch, u. Mk. in den meisten Fällen eine M. verflochtener nadelähnlicher Prismen, die in kurze prismatische Stücke zerbrochen sind. Die kleinern Stücke zeigen starke Brown'sche Bewegung. Die Kristalle werden am größten aus h. und verd. Lsgg., am kleinsten bei Ggw. von Leim. Die aus konz. (molaren) und sehr verd. ($\frac{1}{256}$ mol.) Lsgg. sind am hellsten, die aus $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{32}$ mol. anscheinend am dunkelsten. Die größten und dunkelsten sind auch am rötlichsten und weniger glänzend. E. E. FREE (*J. Phys. Chem.* 13, (1909) 130, 126). Das aus Lsgg. fallende lebhaft hell-, schwefel- oder zitronengelbe Pulver wird noch vor dem Trockenwerden dunkelorange gelb bis rötlichgelb [und blautschig rot, W. GÜBEL (*Chem. Ztg.* 23, (1899) 543)], nach L. BOCK (*Farben-Ztg.* 25, (1920) 625) infolge teilweiser Umwandlung des kolloiden [fein dispersen] Zustandes in den grob dispersen oder kristallinischen. Dieser Uebergang der amorphen in die kristallinische Verb. (u. Mk. dünne kurze Nadelchen) scheint [unhaltbar, MILBAUER u. KOHN (II, 1147)] die eigentliche Ursache des Farbumschlages des Chromgelbs zu sein. Die Ndd. enthalten kleine Mengen K₂CrO₄ (5.92%) oder (NH₄)₂CrO₄ (1.78%) (die durch Na₂CrO₄ fallenden sind frei davon). Sie sind wahrscheinlich als K- oder (NH₄)-Bleichromat der überwiegenden Menge von freiem PbCrO₄ beigemengt. GRÖGER (I, 233). Die Farbtöne des Chromgelbs sind verschieden nach Temp., Zeit und Konz. bei der Darst. J. MILBAUER u. K. KOHN (*Ber. Böhm. Ges.* 26, (1914); *Z. physik. Chem.* 91, (1916) 430 [I]). Es gelingt nur selten, zwei unter den gleichen Bedingungen erzeugte Ndd. nach dem Trocknen in demselben Farbenton zu erhalten, weil durch Wärme und Feuchtigkeit überaus leicht basische Verbb. entstehen, die infolge ihrer gröbern kristallinischen Beschaffenheit dunkler gefärbt sind. Teilweise Nachrötung entsteht durch Niederschlagen von Feuchtigkeit auf fast trocknen Stücken oder durch ungenügendes Auswaschen der Ndd. G. ZERR (*Farben-Ztg.* 17, (1911) 132). Solche basische Verbb. [wie das rote PbO,PbCrO₄ oder Pb₂(OH)₂CrO₄] können schon bei der B. der Ndd. entstehen. [Aeltere Angabe]; K. O. WEBER (*Dingl.* 279, 139, 210, 232, 284; *C.-B.* 1891, I, 1020). Aber die aus wss. Pb(C₂H₃O₂)₂ bei gewöhnlicher Temp. gefällten hellgelben Ndd. sind stärker basisch als die dunklern. GRÖGER (I). Schutz gegen das Umschlagen bieten von

Pb-Verbb. nur die löslichen, die (z. B. Pb(C₂H₃O₂)₂) durch Auswaschen nicht vollständig entfernbar sein dürfen, sonst umso besser wirken, je löslicher sie sind. So schützt Pb₃(PO₄)₂ wegen zu geringer Löslichkeit nicht, wohl aber PbSO₄. Das in Lsg. gehende Pb erhöht die Konz. der Pb⁺⁺-Ionen, sodaß Hydrolyse des gel. PbCrO₄ nicht eintreten kann. K. JABLONCZYNSKI (*Chem. Ind.* **31**, 731; *C.-B.* 1909, I, 728). Letztere Theorie ist nicht haltbar. MILBAUER u. KOHN (II, 1147). Wird die Dispersität des Ndd. durch chemische Zusätze oder Mitfällungen beträchtlich erhöht, so wird die Farbe heller und besser deckend. Solche Ndd. quellen nach dem Auswaschen beim Stehen unter W. mehr als reines PbCrO₄. BOCK. Soll die Farbe hell werden, so ist feinste Verteilung (z. B. durch gleichzeitige Erzeugung von PbSO₄) und möglichst geringe Dichte Bedingung. Der Ton wird umso reiner und feuriger, je größer die Verd. der Lsg., je niedriger die Temp., je heftiger das Rühren und je schneller das Auswaschen sind. GÖBEL. Das Gelb wird umso heller, je größer der Pb-Ueberschuß ist. Er muß mindestens 5% Salz betragen, wenn die Farbe nicht umschlagen soll. Außerdem sind nötig verd. Lsg., nur wenig über die gewöhnliche erhöhte Temp., kräftiges Rühren nach der Fällung und Neutralisieren frei werdender Säure durch Na₂CO₃ (z. B. 105 T. Pb(C₂H₃O₂)₂, 38 K₂Cr₂O₇, 12 Na₂CO₃). Saure Fällungsgemische geben besonders helle und namentlich zum Drucken geeignete Ndd. Der Farbton ist bei Anw. von Pb(C₂H₃O₂)₂ anders wie bei der von Pb(NO₃)₂. Die frei werdende HNO₃ führt zu einem Quellen der Chromgelbe, am stärksten bei 1.5% freier HNO₃ in der Fl. Billiger als durch Pb-Ueberschuß sind helle Ndd. durch gleichzeitige Fällung von PbSO₄ (Bleisulfatchromat?) zu erzeugen. Beispiele: 100 Tl Pb(C₂H₃O₂)₂, 18 K₂Cr₂O₇, 12 H₂SO₄ (66° B.), 1000 W.; 76 PbO, 42 Essigsäure (30% ig.), 21.5 K₂Cr₂O₇, 21.5 H₂SO₄, 2000 bis 3000 W. WEBER. Von großer Bedeutung für die Technik ist die Adsorption der K₂CrO₄ durch PbCrO₄, die namentlich bei niedriger Temp. und größeren Konz. wirksam ist. MILBAUER u. KOHN (I, 424, 429). Die Beständigkeit der hellen Farbe der bei Ggw. von SO₄⁼⁼ entstandenen Ndd. wird verursacht durch das Entstehen fester Lsgg. von PbCrO₄ in PbSO₄. MILBAUER u. KOHN (II, 1148).

β²) Andere physikalische Eigenschaften. — Mittlerer Brechungsindex von Rotbleierz 2.730; Brechungsvermögen 1.075. H. C. SORBY (*Miner. Mag.* **2**, (1878) 1; *Z. Kryst.* **3**, (1879) 313). Das Spektrum zeigt im Funken, in dem sich Krokoit, namentlich nach Befeuchten mit HCl, unter Schwärzung verflüchtigt, neben den Linien des Pb die des Cr, namentlich die grüne 520.7. A. DE GRAMONT (*Bull. soc. franç. minér.* **18**, (1895) 363). — Diffusion der strahlenden Wärme durch Chromgelb: L. GODARD (*Compt. rend.* **106**, (1888) 547). Spez. (Mol.-)Wärme von geschm., zu einer morgenroten faserig-kristallinischen, mit Nadeln besetzten M. erstarrten (19° bis 50°) 0.0900 (29.0). H. KOPP (*Ann., Suppl.* **3**, (1864/5) 107, 296). Erhitzen färbt zunächst karmesinrot, BOURGEOIS, dann dunkelrot, MARCHAND (*J. prakt. Chem.* **19**, (1840) 65), dunkelpurpurn. BOURGEOIS. Beim Erkalten wird wieder die ursprüngliche Farbe erhalten. MARCHAND; BOURGEOIS. Schm. in der Glühhitze und erstarrt beim Erkalten zu einer dunkelbraunen M., die ein braungelbes Pulver liefert. Bleibt, wenn die Schmelze in k. W. gegossen wird, amorph und rot (auch Pulver rot). MARCHAND. Schm. bei 844° unter O-Abspaltung; Krokoit von Dundas bei 835°, von Beresowsk bei 839°. H. C. GERMS (*Dissert., Groningen* 1917); F. M. JAEGER u. H. C. GERMS (*Z. anorg. Chem.* **119**, (1920) 156, 157). Scheint bei längerem Schm. in einem porösen Tiegel über der Gasflamme W. aufzunehmen, das bei schnellem Abkühlen teilweise eingeschlossen bleibt und erst bei Rotglut frei wird. P. SCHUTZENBERGER (*Compt. rend.* **98**, (1884) 1522). [Ueber Zers. beim Erhitzen s. unter δ.)] — Die el. Leitfähigkeit des zu Stücken gepreßten Pulvers nimmt mit der Temp. zu (bei 208° L = 0.110, bei 331° 0.385), bei

dauerndem Erhitzen auf gleiche Temp. stark ab (durch mol. Umlagerungen oder andere Umsetzungen?), und zwar gefällt es viel schneller und stärker als vor dem Vers. geschm. und dann gepulvertes, das anfangs viel schlechter leitete als das gefällte. Beim Liegen an der Luft steigt die Leitfähigkeit wieder, ohne den ursprünglichen Wert zu erreichen, und nimmt dann von neuem mit der Zeit ab. J. ROSENTHAL (*Ueber die el. Leitföh. fester Elektrolyte bei versch. Temp., Dissert., Erlangen 1891; Wied. Ann. 43, (1891) 708.*)

γ) *Löslichkeit.* — Unl. in W., auch in NH₄Cl-haltigem [alte Angabe]; l. in mehr als 50000 Teilen. A. DREVERMANN (*Ann. 87, (1853) 122.*) Löslichkeit (RaD-Indikator) bei 25° 0.012 mg(1.2×10⁻⁵ g)/l, G. v. HEVESY u. F. PANETH (*Z. anorg. Chem. 82, (1913) 323*); bei 20° 2×10⁻⁷ Mol/l. G. v. HEVESY u. E. RÓNA (*Z. physik. Chem. 89, (1915) 304.*) Aus der el. Leitfähigkeit 0.1×10⁻⁶ (reciproke Ohm/ccm) der bei 18° gesättigten Lsg., F. KOHLRAUSCH (*Z. physik. Chem. 44, (1903) 197.*), ergibt sich die Löslichkeit 0.2 mg/l oder 0.001 Milliäq./l. F. KOHLRAUSCH u. F. ROSE (*Z. physik. Chem. 12, (1893) 241*); F. KOHLRAUSCH (*Z. physik. Chem. 50, (1904) 355.*) Sie beträgt bei 18° 0.1 mg/l oder 0.0008×10⁻⁹ g-Aeq./ccm (geschätzt), F. KOHLRAUSCH (*Z. physik. Chem. 64, (1908) 168, 159*); 3×10⁻⁷ Mol./l, bei 25° und 37° weniger als 0.5 mg/l. K. BECK u. PH. STEGMÜLLER (*Arb. Kais. Ges.-Amt 34, (1910) 449*; *Z. Elektrochem. 17, (1911) 846.*) Löslichkeitsprod. bei 18° 2×10⁻⁴, F. AUERBACH u. H. PICK (*Arb. Kais. Ges.-Amt 45, (1913) 186*); aus der Löslichkeit in HCl 1.77×10⁻¹⁴. BECK u. STEGMÜLLER. — Leitungswasser löst etwas mehr als dest. K. B. LEHMANN (*Arch. Hyg. 16, (1893) 315.*) — In Fl. aufgeschwemmtes wird von Geweben mol. angezogen. L. VIGNON (*Compt. rend. 148, (1909) 1195.*) — 1 l 2 n. KOH löst bei 16° 11.9 g PbCrO₄, bei 60° 16.2, 80° 26.1, 102° 38.5 als K₂Pb(CrO₄)₂. LACHAUD u. C. LEPIERRE (*Bull. soc. chim. [3] 6, (1891) 231 [II]*). — Unl. in NH₃. W. E. GARRIGUES (*J. Am. Chem. Soc. 20, (1898) 508.*) — L. in alkoh. KOH. R. EBERHARD (*D. R.-P. 245 165 (1910)*; *Chem. Ztg. 36, (1912) II, 225.*) — Unl. in Na₂S₂O₃ [S. 172 unter p]. CHANCEL.

HNO₃ löst, DREVERMANN; etwas. LIEBIG. [Siehe S. 172 unter f.]. Etwas l. in verd. HNO₃. A. BAUMANN (*Z. angew. Chem. 1891, 328.*) Löslichkeit in HNO₃ bei 18° und B. von Chromat (HCrO₄' und H₂CrO₄) (Gesamt-Pb mal x) sowie Dichromat (Cr₂O₇'', HCrO₇' und H₂Cr₂O₇) (y) nach BECK u. STEGMÜLLER:

| Normalität der HNO ₃ | Mol. Pb/l × 10 ⁴ | | Gehalt an Chromat u. Dichromat | |
|---------------------------------|-----------------------------|------|--------------------------------|---------------------------|
| | gef. | ber. | x | y |
| 0.1 | 1.29 | 1.27 | 2.046 × 10 ⁻¹² | 9.299 × 10 ⁻¹⁵ |
| 0.2 | 2.27 | 2.28 | 1.166 × 10 ⁻¹¹ | 1.368 × 10 ⁻¹³ |
| 0.3 | 3.12 | 3.20 | 3.212 × 10 ⁻¹¹ | 6.844 × 10 ⁻¹³ |
| 0.4 | 4.01 | 4.10 | 6.665 × 10 ⁻¹¹ | 2.382 × 10 ⁻¹² |
| 0.5 | 4.98 | 5.04 | 1.212 × 10 ⁻¹⁰ | 6.50 × 10 ⁻¹² |
| 0.6 | 5.98 | 5.95 | 1.962 × 10 ⁻¹⁰ | 1.452 × 10 ⁻¹¹ |

L. in HNO₃ + NH₄NO₃ (2 g NH₄NO₃ für 0.5 g PbCrO₄). C. MARIE (*Compt. rend. 130, (1900) 1032.*)

Löslichkeit in verd. HCl [s. a. unter δ)] (die eingeklammerten Zahlen ber.):

| Normalität
der HCl | 18° | | 25° | | 37° | |
|-----------------------|---------------------------|---|-------------------|-------------------------|-------------------|-------------------------|
| | mg Pb/
100 ccm
Lsg. | Mole/l | mg Pb/
100 ccm | Mole/l | mg Pb/
100 ccm | Mole/l |
| 0.1 | 3.86 | 1.86 (1.93) × 10 ⁻⁴ | 4.96 | 2.39 × 10 ⁻⁴ | 7.40 | 3.57 × 10 ⁻⁴ |
| 0.2 | 8.15 | 3.93 (4.17) × 10 ⁻⁴ | 10.06 | 4.85 × 10 ⁻⁴ | 15.40 | 7.44 × 10 ⁻⁴ |
| 0.3 | 13.56 | 6.54 (6.77) × 10 ⁻⁴ | 17.38 | 8.39 × 10 ⁻⁴ | 27.30 | 1.31 × 10 ⁻³ |
| 0.4 | 22.14 | 1.07 × 10 ⁻³
(9.59 × 10 ⁻⁴) | 27.78 | 1.34 × 10 ⁻³ | 43.60 | 2.10 × 10 ⁻³ |
| 0.5 | 32.30 | 1.56 (1.25) × 10 ⁻³ | 42.60 | 2.06 × 10 ⁻³ | 68.00 | 3.28 × 10 ⁻³ |
| 0.6 | 46.60 | 2.25 (1.56) × 10 ⁻³ | 61.06 | 2.95 × 10 ⁻³ | 97.20 | 4.69 × 10 ⁻³ |

Temp.-Koeffizienten bei 18° bis 37° für obige Normalitäten 1.035, 1.034, 1.037, 1.036, 1.040, 1.039. Mit zunehmender HCl-Konz. verläuft die Löslichkeit anfänglich nahezu proportional der Konz. der H⁺-Ionen, dann (von etwa 0.4 n. HCl ab) proportional ihrem Quadrat. [Ueber die Löslichkeit von Gemengen mit PbSO₄ s. unter II, B, b, β), S. 636.] In Oelfarben vorhandenes PbCrO₄ löst sich nicht, wie das reine, fast augenblicklich, sondern wesentlich langsamer, sodaß nach 24stündigem Schütteln Sättigung meist bei weitem noch nicht erreicht ist. BECK u. STEGMÜLLER. HCl löst stark, umso mehr, je konzentrierter sie ist; starke NaCl-Lsg. Spuren. LEHMANN.

Unl. in NaClO₃-Lsg. (1½% ig., 4 Stdn. bei Zimmertemp.). LE BLANC u. BINDSCHEDLER (261). — Verd. Na₂CO₃ löst ziemlich stark, LEHMANN; verd. wss. NaHCO₃ wenig (0.1 n. bei 37° gegen 1 mg Pb/l, 0.02 n. 0.30, bei Sättigung mit CO₂ oder Zugabe von 0.15 n. NaCl 0.36, bei beiden 0.29). AUERBACH u. PICK (194). [Ueber die Umsetzungen dabei s. unter δ).] — Konz. Essig löst sehr wenig, LEHMANN; Essigsäure nicht. BAUMANN. Speichel löst merkliche Mengen. J. B. CHARCOT u. P. YVON (*J. Pharm. Chim.* [6] 5, (1897) 379).

δ) *Chemisches Verhalten.* — Erhitzen dissoziiert von 600° ab, vollständig bei 1150°. W. HEMPEL u. C. SCHUBERT (*Z. Elektrochem.* 18, (1912) 729). Spaltet beim Schm. O ab. JAEGER u. GERMS. Zerfällt beim Erhitzen über den Schmp. unter Verlust von 4% O, bei heller Weißglut von 4.4% in ein Gemisch von Cr₂O₃ und Pb₂CrO₅, das bei gelindem Glühen in O nichts davon aufnimmt. MARCHAND. — H im Entstehungszustande (HCl + Zn, besonders in Ggw. von Pt) reduziert schnell und quantitativ. H. MENNICKE (*Z. öffentl. Chem.* 6, (1900) 245). Erhitzen in H bildet W., bringt zum Erglühen und schwärzt durch Ausscheidung von Pb. Verliert bis zu 11.8% O (ber. nach 2PbCrO₄ + 10H = 2Pb + Cr₂O₃ + 5H₂O: 12.4%). Der Rückstand nimmt beim Erhitzen im O-Strome unter lebhaftem Erglühen wieder 7% auf. MARCHAND.

W. zers. etwas, wenn es bei 25° unter 0.02 mg-Mol. H₂CrO₄ enthält. A. J. COX (*Z. anorg. Chem.* 50, (1906) 243). Der Nd. wird beim Erwärmen mit W. rot, beim Abkühlen wieder gelb. Die Erklärung von JABLONCZYNSKI ist unzutreffend. Die Erscheinung scheint allgemein den Chromaten zuzukommen. MILBAUER u. KOHN (II, 1147). — Schm. KOH bildet zunächst gelbe hexagonale Kristalle von K₂Pb(CrO₄)₂, dann PbO₂; konz. wss. KOH das basische Salz Pb₂CrO₅ oder (z. B. sd. 45% ig., D. 1.47) PbO in grünlichgrauen Blättern, D. 9.556; verd. wss. KOH oder NaOH (z. B. 2n.) nur die erstere Verb. LACHAUD u. LEPIERRE (II). Verd. wss. KOH erzeugt Pb₂CrO₅, das sich in mehr KOH völlig löst, VAUQUELIN, und sich aus der in der Hitze gesättigten Lsg. nach einigen Tagen in feinen gelbroten Blättchen abscheidet. WÖHLER u. LIEBIG. KOH macht die Kristalle undurchsichtig, bei auffallendem Licht dunkler, und löst nach einiger Zeit gelb. DREVERMANN (37). [S. a. die Löslichkeit, S. 629.] — Beschleunigt (auf einem unangreifbaren Träger, wie Knochenasche) die Oxydation des NH₃ durch Luft. C. L. PARSONS (*Am. P.*

1239 125 (1917); *J. Soc. Chem. Ind.* **36**, (1917) 1127). — HNO₃ (das doppelte Gew. sd. konz.) löst 98.79% CrO₃ und nur 1.21% PbO, während das übrige Pb kristallinisch als Pb(NO₃)₂ abgeschieden wird. Das gel. Pb geht auf Zusatz von W. wieder in PbCrO₄ über. E. DUVILLIER (*Compt. rend.* **76**, (1873) 1353; *Ann. Chim. Phys.* [4] **30**, (1873) 204). [S. a. die Löslichkeit in HNO₃, S. 629.] — Schm. KNO₃ führt in 2PbO, CrO₃ über, LIEBIG u. WÖHLER; auch in zitronengelbes K₂Pb(CrO₄)₂ und orangefarbiges 2PbO, K₂Pb(CrO₄)₂. Ähnlich verhalten sich NaNO₃ und LiNO₃. LACHAUD u. LEPIERRE (*Compt. rend.* **110**, (1890) 1035). — KNO₃ in sd. konz. Lsg. macht teilweise kolloid, sodaß das Filtrat rötlich und fluoreszierend ist. Läßt man es einige Min. stehen, so bleibt bei erneutem Filtrieren das PbCrO₄ auf dem Filter, und die durchlaufende Fl. ist farblos. NaNO₃ greift in sd. Lsg. nach 4½ Stdn. an. Es bildet sich allmählich eine Emulsion, die nach Beendigung des Kochens gewisse Zeit bestehen bleibt und schwärzlichblaues Licht durchläßt. Nach völliger Abkühlung scheidet sich PbCrO₄ allmählich im ursprünglichen Zustand aus. W. OECHSNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* **1909**, 665, 508).

S verändert beim Kochen mit W. nicht. J. B. SENDERENS (*Bull. soc. chim.* [3] **6**, (1891) 805). — H₂SO₄ zers. beim Erhitzen unter B. von PbSO₄. Zur völligen Zers. sind 5 bis 6 Mol. H₂SO₄ nötig. SCHWARZ (*Dingl.* **186**, (1867) 31). Die Zers. durch verd. H₂SO₄ bleibt selbst beim Kochen leicht unvollständig. M. GRÖGER (*Z. anorg. Chem.* **108**, (1919) 267). — HCl-Gas entw. rote Dämpfe von CrO₂Cl₂. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **98**, (1884) 1583). — Wss. HCl löst [s. a. S. 630] in der Wärme unter Entw. von Cl zu PbCl₂ und CrCl₃. Die grüne Lsg. entsteht bei Ggw. von A. unter B. von Aethylchlorid und Aldehyd. SCHWARZ. H. verd. HCl zers. völlig. Wird das PbCl₂ nicht abfiltriert, so bildet sich beim Verd. mit W. PbCrO₄ zurück. GRÖGER. — Schm. NaCl führt in Pb₃Cr₂O₉ und Pb₄Cr₅O₁₆ über. LACHAUD u. LEPIERRE (II, 232). — Die Rk. CrO₄²⁻ + 8H⁺ + 3J⁻ = Cr³⁺ + 4H₂O + 3J₂ ist überaus empfindlich. J. MILBAUER u. K. KOHN (*Z. physik. Chem.* **91**, (1916) 410). — SF₆ wird durch schm. PbCrO₄ nicht zers. H. MOISSAN u. P. LEBEAU (*Ann. Chim. Phys.* [7] **26**, (1902) 149).

C red. beim Glühen zu Pb und Cr₂O₃, MOSER; CaC₂ (bei 400°) zu Pb-Ca und Chrom. M. TARUGI (*Gazz. chim. ital.* **29**, (1899) I, 512). — K₂CO₃ in Lsg. verwandelt beim Kochen zunächst in zinnoberrotes Pb₂CrO₅, dann in PbCO₃. In Lsg. geht außer CrO₃ viel PbO. BRANDENBURG (*Scher. Ann.* **3**, (1820) 61). [Ueber das Gleichgew. PbCrO₄-K₂CO₃ s. S. 625; über die Löslichkeit von PbCrO₄ in Alkalicarbonat S. 630.] Na₂CO₃ in starker Lsg. (0.2 bis 1.0 n.) dürfte bei 18° NaPb₂(OH)(CO₃)₂ bilden. AUERBACH u. PICK (188). Verd. Na₂CO₃-Lsg. führt, wenn sie an Na 0.1 bis 0.01 n. ist, bei 18° in Pb₂CrO₅ über, wobei in Ggw. von überschüssigem PbCrO₄ Gleichgew. eintritt [vgl. a. bei 2PbO, CrO₃, S. 619], sobald die Lsg., je nach der Verd., 30 bis 41% Na₂CrO₄ und 32 bis 41% NaHCO₃ enthält. Das Gleichgew. stellt sich in 0.1 n. ½ Na₂CO₃ bei 37° statt bei 30 erst bei 40% Na₂CrO₄ ein. AUERBACH u. PICK (169, 181). Wird ein Teil des Na₂CO₃ durch steigende Mengen Na₂CrO₄ ersetzt, so wächst der Na₂CrO₄-Gehalt der Lsg. beim Gleichgew., z. B. von 45% bei 0.075 n. ½ Na₂CO₃ + 0.025 n. ½ Na₂CrO₄ auf 61 bis 63% bei 0.05 + 0.05 und auf 79% bei 0.025 + 0.075; von 34% bei 0.05 n. ½ Na₂CO₃ auf 65% bei (bis 81) 0.025 n. ½ Na₂CO₃ + 0.025 n. ½ Na₂CrO₄ und auf 81% bei 0.0125 + 0.0375. AUERBACH u. PICK (171, 177). Gleichgew.-Konstante (Na₂CrO₄)(NaHCO₃)₂ : (Na₂CO₃)₂ bei 18° = 0.057. AUERBACH u. PICK (183). PbCO₃ entsteht nur bei erheblichen Mengen NaHCO₃ in der Lsg., z. B. 0.075 n. gegen 0.025 n. ½ Na₂CO₃ oder 0.0325 n. gegen 0.0175 n. ½ Na₂CO₃ bei 18°. Gleichgew.-

Konstante (Na₂CrO₄):(Na₂CO₃) = 0.23 bei 18°. AUERBACH u. PICK (177, 179, 184). Im übrigen reagiert NaHCO₃ auf PbCrO₃ wie auf PbSO₄ [s. Darst. von PbCO₃, S. 454]. Das Gleichgew. der Rk. wird aber bei viel niedrigeren CO₂-Drucken erreicht. Konstante 10⁻⁵ Mol. CrO₄/l. AUERBACH u. PICK (188). — Citronensäure (konz. Lsg.) zers. Rotbleierz beim Kochen. H. C. BOLTON (*Ber.* 13, (1880) 733). — Natürliche Silikate geben bei starkem Erhitzen sämtliche SiO₂, andere Säuren und Halogene an das Pb ab. P. JANNASCH (*Ber.* 22, (1889) 221). Si₂N₃H reduziert bei höherer Temp. ein Gemenge aus 1 T. PbCrO₄ und 1 T. PbO leicht. E. LAY (*Ueber Silicium-Stickstoff-Wasserstoff-Verbb.*, *München* [Techn. Hochsch.] 1910, 58). — CrO₃-Lsg. veranlaßt Kristallisation, LACHAUD u. LEPIERRE (II, 231), oder verwandelt in PbCr₂O₇, PREIS u. RAYMAN; löst auch h. konz. nicht. W. AUTENRIETH (*Ber.* 35, (1902) 2063).

ε) *Zusammensetzung:*

| | | | PFAFF. | BERZELIUS. | BAERWALD. | LIVERSIDGE. |
|-----------------------|-------|-----|--------|------------|-----------|-------------|
| PbO | 223 | 69 | 67.91 | 68.5 | 68.82 | 66.86 |
| CrO ₃ | 100.2 | 31 | 31.74 | 31.5 | 31.16 | 30.99 |
| PbO, CrO ₃ | 323.2 | 100 | 99.65 | 100.0 | 99.98 | 98.87 |

Natürliches aus Sibirien, PFAFF (*Schw.* 18, (1816) 72); BERZELIUS (*Schw.* 22, (1818) 54); aus Berjösowsk (Ural), C. BAERWALD (*Z. Kryst.* 7, (1883) 170); aus Dundas (Tasmanien), D. 5.92, Härte 2.5, Summe mit 1.02% Fe₂O₃. A. LIVERSIDGE (*Roy. Soc. N. S. Wales; Chem. N.* 74, (1896) 113; *Z. Kryst.* 28, (1897) 220).

| | BERZELIUS. | | GOLBLUM u. STOFFELLA. | | GRÖGER. | | | | |
|-----------------------|----------------------|--------|-----------------------|-------|---------|--------|----------|-------|-----------|
| | (1) | (1) | (1) | (1) | (4) | (5) | (6) | (7) | (8) |
| PbO | 69.05 | 68.15 | 69.08 | 69.03 | | 69.25 | | 69.20 | |
| CrO ₃ | 30.95 | 31.85 | 30.01 | 30.97 | 31.16 | 30.26 | 30.83 | 31.01 | 30.62 |
| PbO, CrO ₃ | 100.00 | 100.00 | | | | 100.08 | | 99.82 | |
| | GRÖGER. | | | | COX. | | MANROSS. | | BOURGOIS. |
| | (10) | | | | (10) | | (14) | | krist. |
| PbO | | | | | | | 67.24 | 68.5 | |
| CrO ₃ | 30.88 | 30.85 | 31.06 | 31.01 | 31.00 | 30.81 | 30.85 | 32.76 | 30.9 |
| PbO, CrO ₃ | | | | | | | 100.00 | 99.4 | 30.5 |
| | LACHAUD u. LEPIERRE. | | LUEDEKING. | | | | | | |
| Pb | 64.01 | 64.21 | 63.95 | 63.9 | | | | | |
| CrO ₄ | 35.99 | 35.74 | 36.17 | 35.8 | | | | | |
| PbCrO ₄ | 100.00 | 99.95 | 100.12 | 99.7 | | | | | |

Die beiden ersten Zahlen unter (9) durch Cl-Dest., die anderen jodometrisch gef. GRÖGER. — Ber. 30.99% CrO₃. COX. — Kristalle aus wss. CrO₃, LACHAUD u. LEPIERRE, aus KOH, neben 3PbO, 2CrO₃ entstanden [S. 621]. LUEDEKING. — Gef. nach (3) (Gemenge mit etwas PbCr₂O₇) 61.8% Pb (ber. 64.06). MAYER. — Kristalle aus HNO₃ [S. 627]. Ber. 68.9 PbO, 31.1 CrO₃. BOURGOIS.

b) *Kolloides Bleichromat.* — 1. Bildet sich bei gewöhnlicher Temp. anscheinend immer zuerst aus 1/1 bis 1/256 mol. Lsgg. von Pb(NO₃)₂ und K₂CrO₄; bleibt in sehr verd. Lsgg. mehrere Tage kolloid (gelbe schillernde Lsg.), in Ggw. von Leim bei stärkern Verdd. als 1/86 mol. mehrere Monate. E. E. FREE (*J. Phys. Chem.* 13, (1909) 130, 135). Auch in Ggw. von K₂SO₄ aus Pb(NO₃)₂ und K₂CrO₄ erhaltene Ndd. liefern Filtrate, die sich sofort oder bald trüben. Die Lsgg. mit den grün-gelblich fluoreszierenden Trübungen bleiben manchmal einige Tage lang kolloid. Essigsäure oder kurzes Kochen fällt fein verteiltes PbCrO₄. J. MILBAUER u. K. KOHN (*Chem. Ztg.* 46, (1922) 1146). — 2. Man fällt 35 g 10% ig. Lsg. von protalbinsaurem Na (3.85% Na) mit etwa 15 g 20% ig. Bleiacetatlg.,

versetzt die Lsg. des Nd. in NaOH reichlich mit konz. K_2CrO_4 , fügt so lange Essigsäure hinzu, wie kein Nd. entsteht, dialysiert die im auffallenden Licht grünlich gelbe, im durchgehenden braune Lsg. gegen W., filtriert von $PbCrO_4$ ab, engt ein und trocknet. — 3. Aus 10 ccm 10% ig. Lsg. von lysalbinsaurem Na (5.04% Na) und 20% ig. Bleiacetatlg. wie nach (2). — Nach (2) spröde glasglänzende braune körnige M., nach (3) schwach glänzende grüngelbe Krusten und Lamellen. Lll. in W. gelb. W. LENZE (*Zur Kenntnis kolloidaler Metalle u. ihrer Verb., Dissert., Erlangen 1904*, 30). — 4. Ueber B. von kolloidem aus kristalloidem durch Alkalinitrat s. S. 631.

LENZE.

Gefunden

| | nach (2) | nach (3) |
|----|----------|----------|
| Pb | 10.37 | 10.12 |
| Cr | 3.79 | 6.10 |
| Na | 1.13 | 2.77 |

Nach (2) ber. 10.37% Pb = 2.6% Cr, 1.31% Na = 0.85% Cr. LENZE.

C¹.d. *Chromreichere Verbindungen.* a) $Pb_4Cr_5O_{16}$ [?]. — Zwischen $PbCrO_4$ und $PbCr_2O_7$ liegt keine Verb. Cox (235). — Aus $PbCrO_4$ und schm. NaCl neben $3PbO_2 \cdot 2CrO_3$ [S. 621], allein bei $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen. — Orangegeb. — Gef. 61.9% Pb, 19.2 Cr. LACHAUD u. LEPIERRE (II, 232).

b) $PbCrO_4, PbCr_2O_7$ (?). — Gemenge gleicher Mol. — Aus der Lsg. von $PbCl_2$ in sd. wss. CrO_3 . — Braunrote prismatische Nadelchen in Haufen. — Gef. 56.57% Pb (ber. 56.48). MAYER.

c) $PbCr_2O_7, xH_2O$. *Bleidichromat, Bleipyrochromat.* α) *Wasserfrei.* — 1. Schütteln von 1 g-Mol. PbO und $2\frac{1}{2}$ g-Mol. CrO_3 mit so viel gesättigter H_2CrO_4 -Lsg., daß sich die M. leicht verreiben läßt, bei 25°, Lösen und Auswaschen des überschüssigen CrO_3 mit 7 mol. H_2CrO_4 -Lsg., Pressen zwischen Tonplatten und längeres Stehen über $CaCl_2$ im Exsikkator. A. J. Cox (*Z. anorg. Chem.* 50, (1906) 2337; *J. Am. Chem. Soc.* 28, (1906) 1694). — 2. Man elektrolysiert [vgl. S. 625] zwischen Pb-Elektroden im Anodenraume bei 15° bis 20° 200 ccm 130% ige CrO_3 -Lsg. mit 2 bis 3 Amp./qdm 4 bis 6 Amp.-Std., läßt die schwarzrote klare Lsg. mehrere Tage stehen, gießt von dem sich unter langsamer O-Entw. ausscheidenden Nd. ab, wäscht mit Eisessig und trocknet auf Tontellern bei 30°. Die Anode überzieht sich unter spärlicher, später etwas zunehmender Entw. von stark ozonisiertem O mit einem braunroten Schlamm, aus dem W. reichlich CrO_3 aufnimmt unter Zurücklassen eines Gemisches aus viel $PbCrO_4$ mit wenig PbO_2 . Die Anodenfl. [$Pb(CrO_4)_2$ oder $Pb(Cr_2O_7)_2$] entwickelt O beim Schütteln, lebhaft mit Quarzsand, und scheidet gleichzeitig einen rotbraunen Nd. ab. Sie läßt beim allmählichen Verd. mit W. $PbCrO_4$ fallen, beim Eintropfen in k. W. überwiegend PbO_2 . ELBS u. NÜBLING (779). — 3. Man elektrolysiert nach LUCKOW [S. 626] $1\frac{1}{2}$ % ige wss. Lsg. von 80% $NaClO_3$ und 20% $Na_2Cr_2O_7$ zwischen Anoden aus Weich- und Kathoden aus Hartblei mit 0.5 Amp./qdm (1.5 Volt) unter vorsichtigem Zuführen von W. und CrO_3 , sodaß der Elektrolyt schwach sauer bleibt. W. B[ORCHERS] (*Z. Elektrochem.* 3, (1896/7) 484). — 4. Aus $Pb(NO_3)_2$ und $(NH_4)_2Cr_2O_7$. Kugelförmige Zusammenhäufungen entstehen in Gelatine oder Agar, wenn man mit $(NH_4)_2Cr_2O_7$ ähnlich wie bei $PbSO_4$ [S. 295] verfährt. HATSCHEK. — 5. Man erhitzt [wss.] $Pb(C_2H_3O_2)_2$ mit CrO_3 bei Ggw. konz. HNO_3 (D. 1.4) mehrere Std. unter Rückfluß. O. MAYER (*Ber.* 36, (1903) 1743). — 6. Aus $PbCrO_4$ und konz. wss. CrO_3 allmählich in der Kälte, schneller beim Erwärmen, am schnellsten beim Kochen. Dabei löst sich ein Teil des $PbCr_2O_7$ und krist. beim Erkalten der abgossenen h. Fl. K. PREIS u. B. RAYMAN (*Ber.* 13, (1880) 343). So nicht

zu erhalten. Frisch gefälltes PbCrO_4 ist fast unl. auch in h. konz. CrO_3 . Entsteht auch nicht beim Verrühren und längeren Stehenlassen oder bei einigem Erwärmen. W. AUTENRIETH (*Ber.* 35, (1902) 2063).

Ziegelrotes [glänzendes, Cox] Kristallpulver oder feine Nadeln. PREIS u. RAYMAN. Braunroter Nd. aus gut ausgebildeten Nadeln; aus sd. CrO_3 enthaltendem Eisessig tief braunrote stark glänzende Prismen mit stahlblauer Oberflächenfarbe. ELBS u. NÜBLING. Rotbraunes Mehl aus gerade auslöschenden Kristallen. MAYER. — W. zers. in PbCrO_4 und CrO_3 . PREIS u. RAYMAN; ELBS u. NÜBLING. [S. a. bei Darst. von PbCrO_4 , S. 625.] L. in NaOH . Beständig in mindestens 6.87 mol. H_2CrO_4 -Lsg. bei 25° , kurze Zeit auch bei Ggw. von W. [Ueber das Gleichgew. im System PbCr_2O_7 - CrO_3 s. Original.] COX.

| | | COX. | | PREIS u.
RAYMAN. | ELBS u.
NÜBLING. MAYER. | | |
|---------------------------|--------|-------|-------|---------------------|----------------------------|----------|-------|
| | | | | | Berechnet | Gefunden | |
| PbO | 52.67 | | | 51.55 | Pb 48.90 | 48.69 | 48.45 |
| CrO_3 | 47.33 | 47.14 | 47.09 | 48.40 | Cr 24.63 | 24.88 | 25.91 |
| PbCr_2O_7 | 100.00 | | | 99.95 | | | |

Anßerdem gef. 0.86% H_2O von anhaftender Mutterlauge. PREIS u. RAYMAN. — Anßer obigen Zahlen aus 0.2201 g durch Kochen mit HCl 0.1113 g Cl (ber. 0.1106). ELBS u. NÜBLING.

β) Mit etwa 2 Mol. H_2O . — Einmal beim Behandeln von α) mit einigermassen verd. Mutterlauge. PREIS u. RAYMAN.

| | | PREIS u. RAYMAN. | | |
|--|-------|------------------|-------|--|
| | | I. | II. | |
| PbO | 47.95 | 46.16 | 46.14 | |
| CrO_3 | 44.30 | 46.90 | 46.11 | |
| H_2O | 7.74 | 8.35 | 7.74 | |
| $\text{PbCr}_2\text{O}_7, 2\text{H}_2\text{O}$ | 99.99 | 101.41 | 99.99 | |

I. unmittelbar gef., II. nach Abzng der analysierten Mutterlauge. PREIS u. RAYMAN.

C^2 . Pb^{IV} -Verbindungen. a) Normal. $\text{Pb}(\text{CrO}_4)_2$. — Entsteht bei der Elektrolyse einer mehrere Proc. CrO_3 enthaltenden Lsg. mit Diaphragma zwischen Pb-Elektroden [vgl. S. 625] neben PbCrO_4 , wird aber sofort unter Abscheidung von PbO_2 hydrolytisch gespalten. Die Menge nimmt zu und die Hydrolyse ab, je höher die CrO_3 -Konz. steigt. Die Anode wird im wesentlichen unangreifbar und entwickelt lebhaft O. Reichliche Ausbeute bei 40 bis 50% CrO_3 , aber nicht zu isolieren. Bei größerer Konz. zers. sich $\text{Pb}(\text{CrO}_4)_2$ unter O-Entw. zu PbCr_2O_7 [s. a. S. 633], und die Anode wird immer mehr Lösungs- elektrode. ELBS u. NÜBLING.

b) Sauer. $\text{Pb}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$. — Aus dieser Verb. oder $\text{Pb}(\text{CrO}_4)_2$ besteht die bei c', α) nach (2) erhaltene Anodenfl. im frischen Zustande. Sie entwickelt in 2 Tagen bei 15° und nach 755 mm 83 ccm O = 0.1249 g und läßt 3.13 g α) fallen (ber. nach $\text{Pb}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2 = \text{PbCr}_2\text{O}_7 + 2\text{CrO}_3 + \text{O}$, oder auch nach $\text{Pb}(\text{CrO}_4)_2 = \text{PbCr}_2\text{O}_7 + \text{O}$ auf 0.1249 g O 3.30 g PbCr_2O_7). ELBS u. NÜBLING.

II. Blei und Chrom mit Metalloiden. A. Mit Stickstoff. a) Ammoniumbleichromat. $(\text{NH}_4)_2\text{Pb}(\text{CrO}_4)_2$. — Man tropft in k. gesättigten Lsgg. 50 ccm $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ unter Rühren in 10 ccm $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, läßt den gelben voluminösen amorphen Nd. mehrere Wochen in Berührung mit der Mutterlauge, saugt auf gehärtetem Filter ab, preßt sofort auf porösem Ton die Hauptmenge der Mutterlauge ab und trocknet auf einer zweiten Tonplatte bei gewöhnlicher Temp. an der Luft. — Körnig. Glühen liefert unter Verstäubung ein Gemenge von PbCrO_4 und Cr_2O_3 . W. zers. — Gef. 7.00% NH_3 , 46.64 PbO , 42.32 CrO_3 , 0.10 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$. Dies ergibt $\text{NH}_3 : \text{PbO} : \text{CrO}_3 : (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 = 1.959 : 1 : 2.020 : 0.006$; in der Mutterlauge 0.009 : 0 : 0.009 : 0.006; also in dem davon frei gedachten Rein-Nd. 1.950 : 1 : 2.011 : 0. M. GRÖGER (*Z. anorg. Chem.* 58, (1908) 424).

b) *Ammoniumbleimidochromat.* $(\text{NH}_4)_2\text{Pb}[\text{Cr}(\text{NH}_4\text{O}_3)_2]$. — Durch Einw. der Lsg. von PbJ_2 in fl. NH_3 auf CrO_3 . Man verdichtet in einem Stock'schen Kugelfiltrierrohr NH_3 reichlich auf PbJ_2 (2 Mol.), füllt die Kugel mit trockner Watte, schichtet CrO_3 (1 Mol.) darüber, schm. das Rohr zu einer mittellangen starken Kapillare zu, löst das PbJ_2 durch häufiges Schütteln, kippt das Rohr um, saugt durch Abkühlen des unteren Endes die Lsg. durch die Watte, sodaß sie auf CrO_3 wirken kann, kippt zurück, filtriert die Lsg. durch die Watte nach unten, sprengt die Kapillare ab und zieht etwa noch vorhandenes PbJ_2 in einem Stock'schen Rückflußkühlrohr mit fl. NH_3 mehrere Stdn. aus. — Braungelbes schweres Pulver. Gibt an der Luft stark NH_3 ab. F. JACOBSON (Dissert., Berlin 1906); A. ROSENHEIM u. F. JACOBSON (Z. anorg. Chem. 50, (1906) 301).

| | ROSENHEIM u.
JACOBSON. | | |
|--|---------------------------|-------|-------|
| NH_3 | 14.32 | 12.74 | 13.37 |
| Pb | 43.58 | 45.90 | 44.68 |
| CrO_3 | 42.10 | 38.55 | 41.53 |
| $(\text{NH}_4)_2\text{Pb}(\text{CrO}_3)_2$ | 100.00 | 97.19 | 99.58 |

B. Mit Schwefel. a) *Bleisulfochromit.* PbCr_2S_4 . — Man trägt in konz. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg., aus der die Luft ausgekocht ist, überschüssiges $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{S}_4$ ein, filtriert nach einstündigem Erhitzen, wäscht mit k. W. und trocknet. M. GRÖGER (Ber. Wien. Akad. [II] 83, (1881) 756; Monatsh. 2, (1881) 274). Man digeriert 1 T. $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{S}_4$ (1 Mol.) mit der Lsg. von 1.186 T. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (1 Mol.) in 50 T. W. bei gewöhnlicher Temp. und dann in schwacher Wärme, bis die durch Dekantieren geklärte Fl. bleifrei ist, und trocknet bei 120° . Das $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{S}_4$ färbt sich schnell dunkler. Dauer etwa 24 Stdn. R. SCHNEIDER (J. prakt. Chem. 164 (oder [2] 56), (1897) 424). — Schwarzes, Gröger, undeutlich kristallinisches stark abfärbendes Pulver. Läßt sich leicht zu weichen metallglänzenden Blättchen zusammendrücken. SCHNEIDER. — Verglimmt beim Erhitzen an der Luft unter Entw. von SO_2 zu PbCrO_4 . Unl. in W. Ll. in konz. HNO_3 unter Abscheidung von PbSO_4 . HCl greift nicht an. Ll. in Königswasser. GRÖGER. — W. greift nicht an, HCl kaum; HNO_3 , leichter Königswasser, zers. unter S-Ausscheidung. SCHNEIDER.

| | GRÖGER. | SCHNEIDER. |
|---------------------------|---------|------------|
| Pb | 47.06 | 46.61 |
| Cr | 23.83 | 23.92 |
| S | 29.11 | |
| PbCr_2S_4 | 100.00 | |

Ber. 47.40% Pb. GRÖGER.

b) *Bleisulfatchromate.* α) *Aus Schmelzen.* — Aus PbSO_4 - und PbCrO_4 -Schmelze scheiden sich *Mischkristalle* ab mit einer Lücke bei der Umsetzungstemp. 985° . Die Mischkristalle (M_1) mit 40 Mol.-% γ - PbCrO_4 und β - PbSO_4 ändern beim Abkühlen ihre Zus. und setzen sich bei 934° unter ansehnlicher Wärmetönung in Kristalle (M_2) mit α - PbSO_4 um. Der Effekt dehnt sich über ein deutliches Temp.-Intervall aus und wird bei 45 Mol.-% PbCrO_4 wieder völlig scharf. Bei 874° ist ein Dreiphasengleichgew. zwischen M_1 , M_1' und M_2' (γ - β - α -Typus) möglich, bei 748° eins zwischen M_1' , M_1'' (α - PbCrO_4) und M_2' (β - α - α' -Typus). H. C. GERMS (Dissert., Groningen 1917); F. M. JAEGER u. H. C. GERMS (Z. anorg. Chem. 119, (1921) 163).

β) *Aus Lösungen* (?). — Die Verbb. PbSO_4 , PbCrO_4 und 2PbSO_4 , PbCrO_4 sind in den zitronengelben Arten des Chromgelbs [S. 628] anzunehmen und bedingen deren Be-

ständigkeit. GENTELE (*Lehrb. Farbenfabr.* II, 179); HABICH (*Z. angew. Chem.* 1896, 614). $\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbCrO}_4$ liegt nicht vor, weil eine weit geringere als die ber. Menge PbSO_4 das Dichterwerden des PbCrO_4 -Nd. verhindert, TH. GÖBEL (*Chem. Ztg.* 23, (1899) 543), weil auch Chromgelbe, die weniger PbSO_4 enthalten als der Formel der Doppelsalze entspricht, beim Waschen ihren Farbton nicht ändern. JABLZYNSKI. Die Verbb. bilden sich bei langem Schütteln von K_2SO_4 - und K_2CrO_4 -Lsg. mit einem Bodenkörper $1\text{K}_2\text{CrO}_4 : 1\text{K}_2\text{SO}_4 : \frac{1}{2}\text{PbSO}_4$ bei Zimmertemp. wahrscheinlich nicht. J. MILBAUER u. K. KOHN (*Ber. Böhm. Ges.* 26, (1914); *Z. physik. Chem.* 91, (1916) 414). Bestimmte Verbb. bestehen nicht, weil die Zus. der aus $\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$ durch $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ fallenden Ndd. von der Zus. der Lsg. abhängig ist. Es liegen feste Lsgg. von PbCrO_4 in PbSO_4 oder Mischkristalle vor. Zu ihrer Darst. tropft man z. B. eine Lsg. von 0.5 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und 20 ccm konz. H_2SO_4 in 230 ccm W. langsam zu einer am Wasserbade erhitzten Lsg. von 2.5 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und 62.5 ccm konz. H_2SO_4 in 62.5 ccm W. Ähnlich lassen sich Mischkristalle mit mehr PbCrO_4 erzeugen. Von einer bestimmten Grenze an mengen sich ihnen aber PbCrO_4 -Kristalle bei. — Hellgelber Nd. aus mkr. rhombischen Kristallen, isomorph mit dem langsam gefällten PbSO_4 . W. in großen Mengen ändert den Farbton nicht und ätzt die Kristalle nur teilweise schwach an. (Unterschied von PbCrO_4). $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ (30% ige Lsg.) löst langsam (amorphes PbSO_4 , fast augenblicklich) das PbSO_4 und hinterläßt braunrotes Bleichromat. J. MILBAUER u. K. KOHN (*Chem. Ztg.* 46, (1922) 1147).

Die Löslichkeit des PbCrO_4 in 0.1 bis 0.4 n. HCl [s. 630] wird durch Ggw. von PbSO_4 stark vermindert, die des PbSO_4 wenig beeinflußt. BECK u. STEGMÜLLER. Es sind nämlich Mol. Pb in 1:

| t° | Mol. Pb in 1 l | Normalität der HCl | | | |
|----|-------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 0.4 |
| 25 | Gesamt | 1.10×10^{-3} | 2.11×10^{-3} | 3.21×10^{-3} | 4.42×10^{-3} |
| | davon / PbSO_4 | 1.06×10^{-3} | 2.01×10^{-3} | 3.01×10^{-3} | 4.06×10^{-3} |
| | aus \ PbCrO_4 | 4.05×10^{-5} | 9.80×10^{-5} | 2.04×10^{-4} | 3.56×10^{-4} |
| 32 | Gesamt | 1.37×10^{-3} | 2.89×10^{-3} | 4.25×10^{-3} | 5.75×10^{-3} |
| | davon / PbSO_4 | 1.29×10^{-3} | 2.69×10^{-3} | 3.85×10^{-3} | 5.06×10^{-3} |
| | aus \ PbCrO_4 | 7.72×10^{-5} | 1.96×10^{-4} | 3.97×10^{-4} | 6.92×10^{-4} |

Die Konz. stellen sich sofort ein. BECK u. STEGMÜLLER.

C. Mit Halogenen. a) Bleichloridchromat. $\text{PbCl}_2 \cdot \text{PbCrO}_4$. — Schm. gleicher Teile PbCl_2 und PbCrO_4 bei Dunkelrotglut. [S. a. Darst. 14. von PbCrO_4 , S. 625.] — Lange regelmäßige hexagonale Prismen. W. zers. L. BOURGEOIS (*Bull. soc. franç. minér.* 10, (1887) 188).

b) Chrom(2)-bleijodid. $\text{Cr}_2\text{PbJ}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. α) Wasserfrei. — [Wohl aus β] bei 100°. P.] Bildungswärme $2\text{CrJ}_2 \cdot \text{PbJ}_2 = +9$ WE. — Lösungswärme in 40 T. W. von 15° + 20.4 WE. — A. MOSNIER (*Ann. Chim. Phys.* [7] 12, (1897) 410).

β) Mit 3 Mol. H_2O . — Aus den Bestandteilen wie die Mn-Verb. Bildungswärme mit H_2O fl. + 22.7, fest + 18.4 WE. — Grünlichgelbe Nadeln. Sehr hygroskopisch unter Abscheidung von PbJ_2 . Lösungswärme — 2.3 WE. MOSNIER.

| MOSNIER. | | | |
|---|-------|-------|-------|
| Cr | 9.30 | 9.38 | 9.37 |
| Pb | 18.35 | 18.08 | 18.16 |
| J | 67.55 | 67.32 | 67.43 |
| H ₂ O | 4.78 | 4.68 | 4.71 |
| $\text{Cr}_2\text{PbJ}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 99.98 | 99.46 | 99.67 |

D. Mit Kohlenstoff. a) *Bleicarbonatchromate*. a¹) $2\text{PbO}, \text{PbCO}_3, 3\text{PbCrO}_4$. — *Beresowit*. — Dunkelrote undeutliche Kristalle, die aber vollkommen nach einer Richtung spalten. Bruch eben. Aeußerlich dem Melanochroit [S. 621] ähnlich. D^{12} . 6.69. Doppelbrechend; dichroitisch. Spritzt und zerspringt beim Erhitzen, wird dunkler. Das vollständig geschm. nimmt beim Erkalten die alte Farbe wieder an. — Gef. 79.36 (79.24) % PbO , 2.46 CO_2 , 17.93 (17.93) CrO_3 (ber. 79.50, 2.62, 17.88). J. SAMOILOW (*Bull. soc. nat. Moscou* 11, (1897) No. 2, 190; *Bull. soc. franç. minér.* 21, (1898) 180; *Z. Kryst.* 31, (1899) 519).

a²) $\text{PbO}, 2\text{PbCO}_3, 2\text{PbCrO}_4$. — Erhitzen von 6.915 g K_2CO_3 in 90.21 ccm Lsg. mit 4.0378 g PbCrO_4 3 Tage auf 100° am Rückflußkühler. In der Lsg. treten an Stelle von 0.905 g K_2CO_3 die ihnen entsprechenden 1.2739 g K_2CrO_4 . Aus K_2CrO_4 und PbCO_3 entsteht PbCrO_4 . — Rubinroter Nd., nach L. DUPARC aus mkr. rhombischen Kristallen. — Gef. 78.5 % PbO , 3.87 CO_2 , 17.54 CrO_3 , Summe 99.91. H. GOLBLUM u. G. STOFFELLA (*J. Chim. Phys.* 8, (1910) 183).

a³) *Normal* [?]. — Entsteht neben PbCrO_4 [S. 624], wenn K_2CO_3 im K_2CrO_4 ist. — Weiße stark schillernde Schuppen aus kleinen Prismen, die zu einem regelmäßigen sechsstrahligen Stern kreuzförmig durcheinander gewachsen sind, und bei kräftiger Bewegung der Fl., in der sie aufgeschwemmt sind, zu einem silberweißen perlmutterglänzenden Pulver zerfallen. Verd. KOH macht sie etwas undurchsichtig und gibt einen weißen Nd. in einer gelben Fl. Sehr verd. HNO_3 läßt unter Entw. von CO_2 gelbes PbCrO_4 zurück. A. DREVERMANN (*Ann.* 89, (1854) 40).

b) *Chrom(3)-bleioxalate*. *Oxalato-Chromiate*. b¹) $\text{Cr}_2\text{Pb}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_6, 15\text{H}_2\text{O}$. *Blei-3-Oxalato-Chromiat*. $\text{Pb}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2, 15\text{H}_2\text{O}$. — Aus der Lsg. von blauem $\text{K}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ [III, 1, 647] durch $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$. — Blaugrauer Nd. Bei 100° kein Gew.-Verlust. Das frisch gefällte löst sich in sd. $\text{Cr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ -Lsg. und scheidet sich beim Erkalten unverändert aus. BERLIN (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 1843); auch bei BERZELIUS (*Lehrb.*, 5. Aufl., Dresden u. Leipz. 1845, III, 1086).

b²) $\text{Cr}_2\text{Pb}_3(\text{OH})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_4, x\text{H}_2\text{O}$. *Blei-2-Oxalato-2-Hydroxo-Chromiat*. $\text{Pb}_3[(\text{OH})_2\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_2, x\text{H}_2\text{O}$. *Trans-Verb.* — Aus der Lsg. von 5 g trans-Kaliumdioxalatohydroxoaochromiat in 100 ccm W. durch festes $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$. Absaugen, Waschen, Trocknen. Ausbeute 5.5 g. Rotes Filtrat sauer. — Hellgrüner Nd. Verd. HNO_3 gibt rotes Diaochromiat. — Nicht analysiert. A. WERNER mit H. SURBER (*Ann.* 406, (1914) 321).

b³) $\text{Cr}_2\text{Pb}(\text{C}_2\text{O}_4)_4, 4\text{H}_2\text{O}$. *Blei-2-Oxalato-2-Aquo-Chromiat*. $\text{Pb}[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_2, x\text{H}_2\text{O}$. *Trans-Verb.* — Fälln der Lsg. des grünen trans-dihydroxodioxalatochromiat in stark verd. HNO_3 durch starke HNO_3 . — Rot. — Nicht analysiert. WERNER mit SURBER (304).

c) *Chrom(3)-bleitartrat*. — Blaues Kaliumchrom(3)-tartrat fällt aus $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ein blaugrünes Pulver. BERLIN.

d) *Chrombleicyanide*. d¹) *Chromobleicyanid*. — Salz der Chromocyanwasserstoffsäure. — $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CN})_6$ gibt mit Bleisalzen einen gelben ziemlich beständigen Nd. A. DESCAMPS (*Ann. Chim. Phys.* [5] 24, (1881) 197).

d²) *Chrombleicyanide*. α) *Von unbestimmter Zusammensetzung*. — $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CN})_6$ gibt mit Bleisalzen einen weißen Nd., der trocken hellblaugrau ist, BERZELIUS (*Lehrb.* 1845, III, 1075); fällt $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ nicht, wohl aber Bleiessig weiß, BÖCKMANN bei LIEBIG (*Chim. org.* I, 174); liefert [wohl mit $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$] eine gelbe Lsg., die beim Abdunsten (selbst) bei 50° viel HCN entweichen läßt, grün wird und ein grauweißes in W. unl. Pulver abscheidet, KAISER; fällt in keinem Verhältnis 0.1 n. Lsgg. von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ oder $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$

mit einigen Tropfen Essigsäure. FR. VAN DYKE CRUSER (*The insoluble Chromicyanides, Dissert., Columbia Univ., New York 1906, 27*); mit E. H. MILLER (*J. Am. Chem. Soc. 28, (1906) 1141*).

β) *Normal*. $\text{Pb}_3\text{Cr}_2(\text{CN})_{12}, 30\text{H}_2\text{O}$. — Ist jedenfalls in der gelben Lsg. unter α) enthalten. KAISER. — Man tropft verd. H_2SO_4 langsam unter Abkühlen und stetem Rühren zu stets stark überschüssigem γ^3), das in W. fein verteilt ist, wobei Geruch nach HCN und Rotwerden der Fl. nicht auftreten dürfen, setzt A. zur gelben Lsg. und wäscht den sich schnell absetzenden Nd. mit Ae. — Gelbes Pulver. Sll. in W. klar, nach einigem Stehen an der Luft unter Hinterlassung eines gelben Rückstands und Entw. von HCN. Die Lsg. zers. sich bei 50° nicht. Verd. H_2SO_4 zers. in einiger Zeit. RÖLCKE (31).

| RÖLCKE. | | | | |
|--|----------------------|--------|-------|-------|
| | Pb | 39.34 | 39.41 | 39.40 |
| | Cr | 6.61 | 6.71 | 6.74 |
| | CN | 19.81 | | 19.78 |
| | H_2O | 34.24 | | 19.77 |
| $\text{Pb}_3\text{Cr}_2(\text{CN})_{12}, 30\text{H}_2\text{O}$ | | 100.00 | | |

γ^2) *Basisch*. γ^1) *Allgemeines*. — Es bestehen wohl mehrere basische Salze. Denn das Filtrat von γ^2) gibt mit NH_3 oder $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ immer wieder neue Cr-haltige Ndd. Die Ndd. sind mitunter ll. in überschüssiger Bleislg., mitunter unl.; die Filtrate werden durch Verd. mit W. gefällt oder nicht. A. KAISER (*Ann., Suppl. 3, (1864/5) 168*). Die Verb. γ^3) ist jedenfalls die einzige. γ^2) war wahrscheinlich durch PbCO_3 und basisches Acetat verunreinigt. Letzteres war wohl auch der Hauptbestandteil der von KAISER in den Filtraten erhaltenen Ndd. C. RÖLCKE (*Beitrag zur Kenntnis der Salze der Chromidcyanwasserstoffsäure, Dissert., Berlin 1896, 31, 29*).

γ^2) $9\text{Pb}(\text{OH})_2, \text{Pb}_3\text{Cr}_2(\text{CN})_{12}$ [?]. — Man setzt zu der gelben Lsg. unter α) eine Mischung von $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ und NH_3 . — Ll. in NaOH und HNO_3 . — Gef. in 1.205 g: 0.7969 g $\text{Pb}(\text{OH})_2$ u. 0.4060 g $\text{Pb}_3\text{Cr}_2(\text{CN})_{12}$, Summe 1.2029 g, also Pb im $\text{Pb}(\text{OH})_2$: Pb im $\text{Pb}_3\text{Cr}_2(\text{CN})_{12} = 8.5:3$ oder $3:1$ mit etwas beigemengtem $2:1$. KAISER.

γ^3) $5\text{PbO}, \text{Pb}_3\text{Cr}_2(\text{CN})_{12}$. — 1. Man beschickt einen ziemlich geräumigen Rundkolben zur Hälfte mit $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CN})_6$ -Lsg., verschließt durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen mit Hahntrichter, an dessen Stiel ein Hahnrohr angesetzt ist, und einem bis nahe zum Boden gehenden Hahnrohr, pumpt luftleer, läßt durch Asbest ein Gemisch von $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ und NH_3 zutropfen, saugt die durch $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CN})_6$ noch deutlich gelb gefärbte Fl. unter Nachtreten CO_2 -freier Luft von dem sich schnell absetzenden Nd. ab, pumpt luftleer, schüttelt tüchtig mit ausgekochtem W., wiederholt dies und trocknet bei 50° . Dabei tritt Geruch nach HCN nicht auf. — 2. Nach (1) mit weniger NH_3 und mehr $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$. — Gelblichweißes feines Pulver. L. in NaOH gelb; die Lsg. zers. sich in kurzer Zeit völlig. Ll. in Säuren. RÖLCKE (29).

| RÖLCKE. | | | |
|--|-------|----------|-------|
| | | nach (1) | (2) |
| Pb | 76.91 | 76.85 | 76.83 |
| O | 3.72 | | |
| Cr | 4.85 | 4.90 | 4.97 |
| CN | 14.52 | 14.42 | 14.50 |
| $\text{Pb}_5\text{O}_6\text{Cr}_2(\text{CN})_{12}$ | | 100.00 | |

e) *Chrombleirhodanide*. *Basisch*. e¹) $\text{Cr}_2\text{Pb}_7(\text{OH})_8(\text{SCN})_{12}, 4\text{H}_2\text{O}$. — Die von ROESLER mit $8\text{H}_2\text{O}$ angegebene Zus. ist, auch nach seiner Berechnung, falsch. PETERS. — Man fällt $\text{K}_3\text{Cr}(\text{SCN})_6$ durch $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, bringt den Nd. sofort (bei längerem Stehen in der Mutterlauge wird er gelb) auf Fließpapier, preßt wiederholt

und trocknet über H_2SO_4 . — Rosenroter Nd. Bei 90° nicht wasserfrei; über 90° zers. K. W. nimmt unter Gelbfärbung des Rückstands $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ auf [s. unter β]. KOH verdrängt das Pb und löst es als Plumbit. H_2S fällt aus der wss. Aufschwemmung PbS und liefert eine tief weinrote Lsg. von $\text{Cr}(\text{SCN})_3$. — Gef. 4.12% Cr, 59.07 Pb, 15.51 S (ber. 4.26, 59.00, 15.62). J. ROESLER (*Ann.* 141, (1867) 193).

e²) $\text{CrPb}_3(\text{OH})_4(\text{SCN})_5 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. — Die von ROESLER mit $2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ angegebene Zus. ist falsch. PETERS. — Man digeriert α) mit k. W., bis kein Pb mehr sich löst, und trocknet. — Orange-gelb. W. verändert bis 80° nicht, zers. beim Kochen völlig zu $\text{Pb}(\text{SCN})_2$, das aus der Lsg. krist. — Gef. 5.06% Cr, 59.57 Pb, 15.15 S (ber. 5.05, 59.66, 15.37). ROESLER (194).

f) *Bleinitrat-Bleichromicyanid* (?). — Könnte wie Bleinitrat-Kaliumferricyanid nicht erhalten werden. RÖLCKE (33).

g) *Bleichromat mit Thioharnstoff* (?). — Könnte nicht erhalten werden. V. J. MEYER (*Dissert., Berlin* 1905); A. ROSENHEIM u. V. J. MEYER (*Z. anorg. Chem.* 49, (1906) 18).

III. Blei und Chrom mit den übrigen Metallen. A. Mit Kalium.

A¹. *Chromate*. a) *Basisch*. $\text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot 2\text{PbO} \cdot \text{PbCrO}_4$. — 1. Man trägt PbCrO_4 in geschm. KNO_3 ein und erhitzt kurze Zeit. [Ueber die daneben entstandenen Verb. siehe bei $\text{PbO} \cdot \text{PbCrO}_4$, S. 620.] — 2. Mehrstündiges Schm. eines Gemenges von K_2CrO_4 und $\text{PbO} \cdot \text{PbCrO}_4$ mit KNO_3 . — Orangefarbene grade Prismen mit rechteckiger Basis. Verd. Säuren führen in PbCrO_4 über. M. LACHAUD u. C. LEPIERRE (*Compt. rend.* 110, (1890) 1036).

b) *Normal*. b¹) *Verschiedenes*. — K_2CrO_4 und PbCrO_4 verbinden sich unmittelbar nur zu $\text{K}_2\text{Pb}(\text{CrO}_4)_2$. BARRE. — Potential von Pb gegen die Aufschwemmung von PbCrO_4 in 0.05/2 Mol./l K_2CrO_4 + 0.536 Volt. CL. IMMERWAHR (*Dissert., Breslau* 1900; *Z. Elektrochem.* 7, (1900/01) 480).

b²) $\text{K}_2\text{Pb}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. — Die folgenden Prodd. entsprechen dieser Formel sehr nahe. — 1. Man dampft über 2 g fein zerriebenem PbCrO_4 30 ccm n. $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ auf dem Wasserbade ab, wobei das PbCrO_4 aufschwillt, sich dann orange und schließlich zitronengelb färbt, nimmt den erkalteten Rückstand mit k. W. auf, filtriert und wäscht, bis das Filtrat bleifrei ist. Trocknen bei 120° . M. GRÖGER (*Z. anorg. Chem.* 109, (1920) 229 [II]). — 2. Man fällt $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. (in 10 ccm 1.5158 g PbSO_4) mit dem gleichen Vol. K_2CrO_4 -Lsg. (in 11.50 g CrO_3) und dampft Nd. samt Mutterlauge zur Trockne. Prod. wie nach (1). GRÖGER (II). — 3. Man fällt die K_2CrO_4 -Lsg. mit dem halben Vol. der $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. Nahezu dieselbe Zus. wie (1). — Schön gelb. — Gef. nach (1) 12.21% K_2O , 52.65 PbO , 33.42 CrO_3 , 1.64 H_2O . GRÖGER (II).

b³) $\text{K}_2\text{Pb}(\text{CrO}_4)_2$. — 1. Aus K_2CrO_4 -Lsg. und PbCrO_4 . M. BARRE (*Compt. rend.* 158, (1914) 497). — 2. Beim Schm. von PbCrO_2 mit KNO_3 neben $\text{PbO} \cdot \text{PbCrO}_4$ [S. 620]. ÉTARD bei L. BOURGEOIS (*Bull. soc. franç. minér.* 10, (1887) 188; *Bull. soc. chim.* [2] 47, (1887) 883; Fußnoten); LACHAUD u. LEPIERRE. — 3. Allein leicht durch Eintragen eines Gemenges von 100 g K_2CrO_4 und 60 g PbCrO_4 in 900 g schm. KNO_3 und dreistündiges Erhitzen. LACHAUD u. LEPIERRE. — 4. Man schüttelt 50 ccm k. fast gesättigte K_2CrO_4 -Lsg. mit 10 ccm konz. $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg., saugt den voluminösen Nd. auf gehärtetem Filter ab, streicht auf porösen Thon auf und läßt an der Luft trocknen. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in konz. Lsg. liefert die Verb. im Gemenge mit $\text{Pb}(\text{OH})(\text{NO}_3)$. M. GRÖGER (*Z. anorg. Chem.* 54, (1907) 192).

Gelbe hexagonale jodoformähnliche Blättchen. ÉTARD; LACHAUD u. LEPIERRE. Mattgelber amorpher Nd. mit schwachem Stich ins Orange. Schm. im Tiegel über der Bunsenflamme. K. W. löst ohne wesentliche Aenderung der Farbe K_2CrO_4 , anfangs schnell, später langsamer. Auch beim Laugen der gepulverten Schmelze mit W. bleibt gelbes $PbCrO_4$ zurück. GRÖGER. — W. zers., weniger mit steigender Temp. Beständig bei folgenden Konz. (in 100 T. W.):

| t° | 10 | 27,5 | 37,5 | 50 | 70 | 100 |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| K_2CrO_4 | 8.950 | 8.077 | 7.629 | 7.150 | 6.145 | 4.940 |

BARRE. — Unl. in W. und A. Verd. Säuren spalten $PbCrO_4$ ab. LACHAUD u. LEPIERRE. — Gef. nach (1) 62,95% $PbCrO_4$, 29,10 Cr_2O_3 (ber. 62,47, 29,38), 0,21 H_2O . BARRE. Gef. nach (4) 23,23% K_2O , 35,26 PbO , 40,49 CrO_3 , mit beigemengten 1,10% $KC_2H_3O_2$. Nach dessen Abzng ist $K_2O : PbO : CrO_3 = 1.277 : 1 : 2.279$. GRÖGER.

A². *Kaliumbleichromicyanid* (?). — Beim Arbeiten wie zur Darst. von Kalinbleiferrieyanid treten Zers. auf. RÖLCKE (33).

B. *Lithiumbleichromat*. $Li_2Pb(CrO_4)_2$. — 1. Entsteht wie die K-Verb. nach (1), aber in kleiner Menge, weil sich das $LiNO_3$ allmählich zers. — 2. Man erhitzt frisch gefälltes $PbCrO_4$ mit sehr konz. neutraler Li_2CrO_4 -Lsg. 8 Stdn. auf 140° im geschlossenen Rohr. — Mkr. hexagonale Blättchen. LACHAUD u. LEPIERRE (1037).

Eine orangefarbene basische Verb. konnte nicht erhalten werden. Benutzt man ein Bad ans geschm. KNO_3 oder $NaNO_3$, so entstehen immer K- oder Na-Doppelsalze, von denen reine Verbb. sich nicht trennen lassen. LACHAUD u. LEPIERRE (1037).

C. *Natriumbleichromate*. a) *Basisch*. $Na_2CrO_4 \cdot 2PbO \cdot PbCrO_4$. — Entsteht wie die K-Verb., aber in kleiner Menge. Zur Reinigung nach der D. ist $NaCl$ -Lsg. besser als W. geeignet. Oder man schm. mehrmals mit KNO_3 um. — Orangefarbene mkr. schiefe Prismen. LACHAUD u. LEPIERRE (1037).

b) *Normal*. $Na_2Pb(CrO_4)_2$. — Darst. wie nach (1) und (2) bei der K-Verb. — Gelbe grade Prismen, selten hexagonale Blättchen. L. in W. [Druckfehler für nnl.?] LACHAUD u. LEPIERRE (1036).

D. *Barium-(Strontium-, Calcium-)bleichromate* [?]. — Wenn die Darst. wie die der Alkaliverbb. gelingt, dürfte sie schwieriger sein. LACHAUD u. LEPIERRE (1038).

Blei und Wolfram.

A. *Wolframblei*. — 1. Aus den Einzelmetallen entstehen keine Legierungen. F. A. BERNOULLI (*Pogg.* 111, (1860) 573). Man zerstäubt und läßt die geschm. Metalle vor der Austrittsöffnung des Düsenkopfes oder beim Anprallen auf eine Unterlage sich mischen. H. LEIBER (*D. R.-P.* 251262, 9. 1. 1912). Pb und W liefern in jedem Mischungsverhältnis gleichförmige Legierungen, wenn ihnen vor dem Zusammenschm. etwas Fe (zweckmäßig fein verteilt) beigemischt wird. H. FALKENBERG (*D. R.-P.* 299052, 23. 5. 1914). Die plastische M. aus den kolloiden Metallen wird kristallinisch gemacht. H. KUŽEL (*D. R.-P.* 186980, 28. 4. 1906). — 2. WO_3 wird mit Pb im Kohlentiegel heftig gegläht. DE LUYART. — 3. Man reduziert das Gemisch von WO_3 mit PbO , BERNOULLI; durch Al. Man mischt die Oxyde mit Al-Pulver und -Gries und verwendet das Gemenge für sich oder rührt es mit $\frac{1}{3}$ Vol. fl. Luft oder mit A. zu einem dicken Brei an, preßt in einen Chamottetiegel, läßt teilweise trocknen, stellt durch Einpressen von Metallstäben Kanäle in der M. her und zündet. Zweckmäßig

wird durch Zusatz eines Flußmittels (z. B. CaF_2) die Rk. gemäßigt. A. STAVENHAGEN u. E. SCHUCHARD (*Ber.* 35, (1902) 910). [Vgl. A. STAVENHAGEN (*Ber.* 32, (1899) 1513, 3064).] — Nach (2) dunkelbraun, wenig glänzend, schwammig, sehr dehnbar. DE LUYART. Schwer schmelzbar. BERNOULLI.

B. *Bleiwolframate.* a) *Allgemeines und Verschiedenes.* — Die Unters. des Systems PbO-WO_3 wird durch die große Flüchtigkeit des WO_3 unsicher. — Das System PbO-PbWO_4 ergibt die Verbb. Pb_2WO_5 und PbWO_4 . H. C. GERMS (*Dissert., Groningen* 1917); F. M. JÄGER u. H. C. GERMS (*Z. anorg. Chem.* 119, (1921) 161, 162). [Näheres bei den einzelnen Verbb.] — Bleiwolframate entstehen durch Erhitzen von PbSO_4 oder PbCO_3 mit WO_3 oder Alkaliwolframat oder Kochen mit Wolframsäure unter gewöhnlichem oder erhöhtem Druck. F. G. SPILSBURY (*Engl. P.* 1382, 19. 6. 1858).

b) Pb_2WO_5 . — Aus den Schmelzen PbO-PbWO_4 bei 82.5 bis 46 Mol.-% PbO . Bei mehr PbO wird dieses, bei weniger PbWO_4 abgeschieden. — Zeigt keine polymorphen Umwandlungen. Schm. bei 899° . GERMS; JÄGER u. GERMS (162).

c) PbWO_4 . *Normal.* — Die von LEFORT erhaltene Verb. hat nicht diese Zus. [Siehe e.)] PETERS. — Natürlich als *Stolzit* (*Wolframbleierz, Scheelbleierz*) und als *Raspit*. [Name von FOULLON vorgeschlagen.]

1. Fälln von $\text{H}_3\text{W}_4\text{O}_{15}$ mit $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ in verd. Lsgg. (über konz. s. unter $\text{PbO}_4\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Trocknen an der Luft und Glühen des 0.88% H_2O enthaltenden Nd. C. FRIEDHEIM (*Ueber die Konstit. der Metawolframsäure und ihrer Salze, Dissert., Freiburg* [Berlin] 1882, 16). — 2. Fälln einer Pb -Lsg. [vgl. unter e)] mit K_2WO_4 , ANTHON (*J. prakt. Chem.* 9, (1836) 342); von wss. Na_2WO_4 oder einer sd. essigsauer gemachten Lsg. von WO_3 in verd. NH_3 durch $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$. GERMS; JÄGER u. GERMS (163). — 3. Die aus 10 T. Na_2WO_4 und 47 T. PbCl_2 [gleichen Mol., W. MEYERHOFFER (*Z. physik. Chem.* 38, (1901) 307)] im verschlossenen Tiegel erhaltene dunkelgrüne Schmelze weist nach dem Erkalten in Höhlungen Kristalle der Verb. auf. MANROSS (*Ann.* 82, (1852) 357). Man schm. 1 T. Na_2WO_4 mit 1.5 T. PbCl_2 und 2 T. NaCl in einem Porzellantiegel, der unter Ausfütterung mit MgO in einem hessischen Tiegel steht, läßt langsam erkalten und zieht mit W . aus. L. MICHEL (*Bull. soc. franç. minér.* 2, (1879) 142).

Dimorph. *Stolzit* ist tetragonal pyramidal. 1:1.5667. Kleine bipyramidale ausgebildete Kristalle von $n\{111\}$ vorherrschend, $m\{110\}$, $v\{112\}$, $c\{001\}$ e $\{102\}$; $(111):(\bar{1}\bar{1}) = 48^\circ 35'$; $(111):(\bar{1}\bar{1}) = 131^\circ 25'$; $(112):(\bar{1}\bar{2}) = 63^\circ 19'$. Brechungsindices $\omega = 2.2685$, $\varepsilon = 2.182$, Na . Beim *Stolzit* von Marianna de Itacolumy tritt $n\{111\}$ zurück; sonst $\{101\}$, $\{001\}$ ranh, mit Aetzfiguren. Bau zonal. W. FLORENCE (*C.-B. Miner.* 1903, 725; *Z. Kryst.* 41, (1906) 648). *Raspit* ist monoklin prismatisch. 1.3353 : 1 : 1.1112; $\beta = 107^\circ 41'$. Kleine nach $c\{001\}$ tafelige Kristalle mit $a\{100\}$, $e\{101\}$, $p\{122\}$, $d\{011\}$. $(100):(001) = 72^\circ 23'$; $(001):(011) = 46^\circ 43'$; $(001):(\bar{1}01) = 46^\circ 29'$; $(100):(122) = 63^\circ 40'$; $(001):(122) = 45^\circ 12'$; $(122):(\bar{1}\bar{2}\bar{2}) = 83^\circ 22'$. Sehr vollkommen spaltbar nach $\{100\}$. Ebene der optischen Achsen $\{010\}$. C. HLAWATSCH (*Ann. Hofmus.* 12, (1896) 33 [I]; *Z. Kryst.* 29, (1898) 130, 137 [II]; *C.-B. Miner.* 1905, 422 [III]). Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1908, II, 395). *Stolzit* bildet dick tafelige oder meist sehr spitze pyramidale, fast spindelförmige oder kurz säulenförmige Kriställchen, einzeln oder knospenförmig und kugelig angeordnet. D. 7.87 bis 8.47. Härte 2.75 bis 3. Farblos, bräunlich-weiß, gelb, grau, braun, grün, rot; durchsichtig oder durchscheinend; fettglänzend. KOBELL (*Schw.* 64, (1832) 410); A. LÉVY (*Ann. Phil.* 28, (1826) 364; *Pogg.* 8, (1826) 513; *Descrip. d'une Collection* 1837, II, 473); F. C. NAUMANN (*Pogg.* 34, (1835) 373); KERNDT (*J. prakt. Chem.* 42, (1847) 113; *Phil. Mag.* [3] 31, (1847) 253); HUSSAK (*C.-B. Miner.* 1903, 723); HLAWATSCH. *Stolzit* aus dem Kupferbergwerk von Bena de Padru bei Ozieri (Sassari): D. LOVISATO (*Atti dei Linc.* [5] 13, (1904) II, 43). *Raspit* bildet dicke Tüfelchen oder Säulen; ist wachs- oder gelblichbraun; hat Härte 2.5 bis 3. HLAWATSCH (I; II, 137). — Nach (3) farblose stark glänzende durchsichtige tetragonale Pyramiden mit vorwiegend $n\{111\}$, D. 8.235, MANROSS; künstliche *Stolzit*kristalle. MICHEL. Nach (2) Pulver, das beim Erhitzen grau, dann gelblich wird, in Rotglut schm. und

beim Erkalten kristallinisch erstarrt. ANTHON. Geht durch Schm. mit Na_2WO_4 in ein sandig-kristallinisches Pulver über. ZETNOW (*Pogg.* 130, (1867) 240). Kristalle durch Sublimation aus der Schmelze mit der zehnfachen Menge Gemisch von 1 T. KCl und 2 NaCl. H. TRAUBE (*C.-B. Miner.* 1901, 679).

Schm. bei 1125° , ZAMBONINI (*Atti dei Linc.* [5] 22, (1913) I, 519); bei 1123° unter geringer Wärmetönung und erstarrt zu einer grauweißen kristallinischen M. Unterkühlung beim Abkühlen etwa 2° . Latente Schmelzwärme geringer als bei PbMoO_4 . Bei 877° geht die β -Form (auch bei Ggw. von PbO) reversibel in die bei niedern Temp. beständige α -Form über, unter sehr geringer Wärmetönung. Die Umwandlung wird durch PbSO_4 schärfer, durch PbMoO_4 und PbCrO_4 gänzlich verwischt. GERMS; JAEGER u. GERMS (163).

Stolzit schm. vor dem Lötrohr unter Beschlag der Kohle mit PbO und erstarrt beim Erkalten zu einer dunklen kristallinischen Kugel. Gibt mit Na_2CO_3 auf Kohle Bleikörner; mit Phosphorsalz in der äußern Flamme ein farbloses, in der innern ein blaues Glas; mit $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ in der äußern Flamme ein farbloses, in der innern ein gelbliches, nach dem Erkalten graues, undurchsichtiges Glas; bei längerem Schm. mit $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ unter Verflüchtigung des Pb ein klares dunkelrotes. L. in KOH; in HNO_3 unter Abscheidung von WO_3 . — Das nach (2) ist unl. in W. und k. HNO_3 , l. in KOH. ANTHON.

| | | | FRIEDHEIM. | ANTHON. | GERMS. | MANROSS. |
|-------------------|------------|---------|------------|---------|-----------|----------|
| | nach | | (1) | (2) | (3) | (3) |
| PbO | 223 | 49.01 | 48.83 | 48.4 | 48.96 | 46.65 |
| WO_3 | 232 | 50.99 | 51.04 | 51.6 | 50.85 | 53.35 |
| PbO,WO_3 | 455 | 100.00 | 99.87 | 100.0 | 99.81 | 100.00 |
| | LAMPADIUS. | KERNDT. | TREADWELL. | | FLORENCE. | |
| | | | I. | II. | | |
| PbO | 48.25 | 45.99 | 47.44 | 48.32 | | 47.78 |
| WO_3 | 51.75 | 51.74 | 51.34 | 49.06 | | 50.92 |
| PbO,WO_3 | 100.00 | 99.58 | 99.56 | 98.81 | | 100.11 |

Stolzit von Zinnwald, LAMPADIUS (*Schw.* 31, (1821) 254); ebendaher, Summe mit 1.38% CaO und 0.47 MnO + FeO, KERNDT. — I. Stolzit von Broken Hill, Summe mit 0.78 MnO (Spur MgO); II. Raspit von Broken Hill, Summe mit 1.43 MnO + Fe_2O_3 . F. P. TREADWELL bei HLAWATSCH (II, 137, 139). — Stolzit von Marianna de Itacolmy, Minas Gerais (Brasilien), schwefelgelb bis orangerot; D. 8.305; Summe mit 0.92 CaO, 0.19 MgO, 0.30 Al_2O_3 + Fe_2O_3 . FLORENCE.

Ueber natürliches PbWO_4 mit erheblichen Mengen CaWO_4 s. unter J. [S. 646].

d) $11\text{PbO,12WO}_3, \text{H}_2\text{O}$ [?]. *Basisches Bleiparawolframat.* — Ist die Formel der auf 200° erhitzten Verb. g, a). A. LAURENT (*Compt. rend.* 29, (1849) 160; *J. prakt. Chem.* 48, (1849) 236).

e) 3PbO,4WO_3 . — Man gießt $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. in Na_2WO_4 -Lsg. (konz. oder verd.), wäscht mit W., dem etwas A. zugesetzt werden kann, und trocknet über H_2SO_4 und CaO [oder durch Erhitzen, P. ?]. Bei Verw. von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ bildet sich leicht ein saureres Wolframat. — Weißer amorpher Nd. Luftbeständig. Erhitzen verändert die Farbe nicht und schm. nicht. L. in etwa 4000 T. W. bei 15° . J. LEFORT (*Ann. Chim. Phys.* [5] 15, (1878) 350 [I]).

| | LEFORT. | | |
|---------------------|---------|--------|--------|
| PbO | 42.00 | 41.26 | 41.84 |
| WO_3 | 58.00 | 58.74 | 58.16 |
| 3PbO,4WO_3 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |

LEFORT gibt die Formel c). Damit stimmen aber weder seine gef. [PbO wohl aus dem Unterschied] noch seine ber. Zahlen. Sie führen vielmehr zur Zus. e) (ber. 41.89% PbO, 58.11 WO_3). [Ähnliches gilt übrigens für sein „normales“ Bariumwolframat.] Es ist zweifelhaft, ob LEFORT den über H_2SO_4 und CaO getrockneten oder auf höhere Temp. erhitzten Nd. analysierte. Er führt erst die Zahlen an und sagt dann, daß die Verb. „bei erhöhter Temp.“ vollständig entwässert werde. PETERS.

f) $\text{PbO}, 2\text{WO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$. *Diwolframat*. — Aus $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ und $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$. Der Nd., der zunächst wie e) aussieht, wird im Trockenschrank oder auf dem Wasserbade dichter. — Harte, etwas durchscheinende M. Wird beim Erhitzen unter Verlust des H_2O lilafarben, schm. bei Rotglut. L. in etwa 80 T. W. von 15° . LEFORT (I, 351).

| | LEFORT. | | |
|---|---------|--------|--------|
| PbO | 30.85 | 30.24 | 30.15 |
| WO ₃ | 64.17 | 65.16 | 65.47 |
| H ₂ O | 4.98 | 4.60 | 4.38 |
| PbO, 2WO ₃ , 2H ₂ O | 100.00 | 100.00 | 100.00 |

g) $3\text{PbO}, 7\text{WO}_3, x\text{H}_2\text{O}$. *Bleiparawolframat*. α) *Wasserfrei*. — Glühen von γ). BERZELIUS; LOTZ. — Schwefelgelb, beim Erhitzen dunkelgelb. L. in HNO_3 bis auf einen geringen Rest. LOTZ. — Gef. 28.58 % PbO, BERZELIUS; 28.5 (ber. 27.7), LAURENT; 30.21, 29.66 (ber. 29.18). LOTZ.

β) *Mit 3 Mol. H₂O*. — Siehe γ).

γ) *Mit 10 Mol. H₂O*. — Aus Bleisalzen und $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, 7\text{WO}_3, 6\text{H}_2\text{O}$, BERZELIUS [bei ihm kein H_2O -Gehalt]; Waschen durch Dekantieren. Trocknen des flockigen Nd., der später pulvrig wird, an der Luft. W. LOTZ (*Ann.* 91, (1854) 65). — Weißes Pulver. BERZELIUS; LOTZ. Bei 100° gehen 7 Mol. H_2O (gef. 4.82%, ber. 5.09) fort. Unl. in W. [auch BERZELIUS], auch in sehr wenig HNO_3 enthaltendem. L. in NaOH und in sd. H_3PO_4 . Unl. in $(\text{NH}_4)_6\text{W}_7\text{O}_{24}$ und in $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. — Gef. 7.37 % H_2O (ber. 7.27). LOTZ.

h) $\text{PbO}, 3\text{WO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$. — Man mischt (in konz. oder verd. Lsgg.) $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ und etwas überschüssiges $\text{Na}_2\text{O}, 3\text{WO}_3$, filtriert den reichlichen pulvrigen weißen Nd., wäscht nur ein- oder zweimal mit k. W., formt Kügelchen, bringt sie auf mehrere Lagen Fließpapier im Trockenschrank und entfernt die letzten Reste Mutterlauge durch Verreiben in dünnem A. Trocknen auf dem Wasserbade. — Weißes Pulver. Erhitzen färbt etwas grau, schm. nicht. W. löst wenig, zers. etwas. J. LEFORT (*Ann. Chim. Phys.* [5] 17, (1879) 489; *Compt. rend.* 88, (1879) 798).

| | LEFORT. | | |
|---|---------|---------|---------|
| PbO | 22.93 | (23.29) | (23.58) |
| WO ₃ | 72.88 | 71.97 | 72.53 |
| H ₂ O | 4.19 | 4.74 | 3.89 |
| PbO, 3WO ₃ , 2H ₂ O | 100.00 | 100.00 | 100.00 |

PbO aus dem Unterschied. LEFORT (474).

i) $\text{PbO}, 4\text{WO}_3, x\text{H}_2\text{O}$. *Bleimetawolframat* (?). α) *Allgemeines*. — Ist durch Absättigen von $\text{H}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ mit PbO oder durch Umsetzung von Alkalimetawolfraten mit l. Bleisalzen nicht zu erhalten. A. ROSENHEIM u. F. KOHN (*Z. anorg. Chem.* 69, (1911) 252).

β) *Wasserfrei*. — Glühen von γ). C. SCHEIBLER (*J. prakt. Chem.* 83, (1861) 318).

γ) *Mit 5 Mol. H₂O*. — Ist wohl $\text{PbH}_2\text{W}_4\text{O}_{14}, 4\text{H}_2\text{O}$. FRIEDHEIM (21). — Aus $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. [$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ gibt Verb. C., S. 644] und Metawolframsäure oder ihren Salzen. Trocknen an der Luft. SCHEIBLER. — Aus verd. Lsgg. entsteht PbWO_4 [S. 641]. Man fällt $3\text{H}_2\text{O}, 4\text{WO}_3$ mit $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ in konz. Lsgg., löst den beim Erkalten entstehenden Kristallbrei durch anhaltendes Kochen mit sehr viel W., läßt krist. und preßt zwischen Fließpapier. Die Verb. scheidet sich sehr langsam ab. Ausbeute sehr klein. FRIEDHEIM (17). — Weiße Flocken. SCHEIBLER. Feine Nadeln. Verwittert an der Luft sehr langsam. Verliert

über H_2SO_4 3.03% H_2O . FRIEDHEIM. L. in h. HNO_3 . SCHEIBLER. In Lsg. durch H_2S zers. FRIEDHEIM.

| | | | SCHEIBLER. | FRIEDHEIM. |
|---|------|--------|------------|------------|
| PbO | 223 | 17.97 | | 17.45 |
| 4 WO_3 | 928 | 74.78 | | 75.22 |
| 5 H_2O | 90 | 7.25 | 7.85 | |
| PbO,4 WO_3 ,5 H_2O | 1241 | 100.00 | | |

δ) Mit 6 Mol. H_2O . — Auf die angegebene Art entsteht eine Doppelverb. mit $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, FRIEDHEIM (17), die Verb. C. ROSENHEIM u. KOHN. — Man fällt konz. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. durch $(\text{NH}_4)_2\text{W}_4\text{O}_{13}$, löst den Kristallbrei in viel W., läßt freiwillig verdunsten, krist. um und trocknet neben CaCl_2 . Verd. Bleisgg. liefern einen weißen Nd. — Seidenglänzende lange feine Nadeln. Ll. in HNO_3 . — Gef. 9.18% H_2O (ber. 8.58), verunreinigt mit $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. [Siehe C.] LOTZ (74).

C. *Bleinitratwolframat*. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{PbW}_4\text{O}_{13}$, 10 H_2O . — Ist die Lotz'sche Verb. B, i, δ) [s. bei dieser]. — Aus Natriummetawolframat und $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ sind weiße feine Nadeln zu erhalten. [Zus. nicht angegeben.] FORCHER (Ber. Wien. Akad. [II] 44, (1862) 180). — Versetzen von wss. Alkalimetawolframat mit der äq. Menge $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. — Seidenglänzende wl. Nadeln. Bei 110° entweichen 7 Mol. H_2O (gef. 8.1% = 7.2 Mol.). ROSENHEIM u. KOHN.

| | | ROSENHEIM u. KOHN. | |
|---|--------|--------------------|-------|
| Pb | 24.91 | 24.67 | 24.61 |
| NO_3 | 7.46 | | |
| W_4O_{13} | 56.80 | 56.93 | 56.89 |
| H_2O | 10.83 | | 11.18 |
| $\text{Pb}_2(\text{NO}_3)_2\text{W}_4\text{O}_{13}$, 10 H_2O | 100.00 | | |

D. *Blei, Wolfram und Schwefel*. a) *Bleisulfowolframate*. a¹) PbWS_4 . — K_2WS_4 gibt mit Bleisalzen einen dunkelbraunen, bald fast schwarz werdenden Nd. BERZELIUS.

a²) PbWO_2S_2 [?]. — Der aus Bleisgg. durch $\text{K}_2\text{WO}_2\text{S}_2$ fallende Nd. ist schmutzig braungelb. BERZELIUS.

b) *Bleisulfatwolframat*. — PbSO_4 und PbWO_4 sind fl. in allen Verhältnissen mischbar. Eutektikum bei 51 Mol.-% PbWO_4 und 995°. Mit ihm sind im Gleichgew. Mischkristalle mit 37 Mol.-% β - PbSO_4 und mit 7 Mol.-% β - PbWO_4 . Ihre Zus. ändert sich mit sinkender Temp.: Bei 875° geht unter beträchtlicher Wärmeentw. β - in α - PbSO_4 über (sodaß ein Dreiphasengleichgew. entsteht zwischen β - PbWO_4 -Kristallen mit 10 Mol.-% PbSO_4 , β - PbSO_4 -Kristallen mit etwa 5 Mol.-% PbWO_4 und α - PbSO_4 -Kristallen mit etwa 6 Mol.-% PbWO_4 , bei 859° unter geringerer Wärmetönung β - in α - PbWO_4 , viel schärfer als beim reinen PbWO_4 . Die übrigen Wärmetönungen sind klein. H. C. GERMS (Dissert., Groningen 1917); F. M. JAEGER u. H. C. GERMS (Z. anorg. Chem. 119, (1921) 166).

E. *Bleiperjodatwolframat*. — $5\text{Na}_2\text{O}, \text{J}_2\text{O}_7, 12\text{WO}_3$ [III, 1, 822] liefert mit Bleisalzen sofort einen weißen Nd. ROSENHEIM u. LIEBKNECHT (Ann. 308, (1899) 60).

F. *Bleiphosphorwolframat*. a) $2\text{PbO}, \text{P}_2\text{O}_5, 12\text{WO}_3, 6\text{H}_2\text{O}$. *Bleiphosphor-trimetawolframat*. — Aus $\text{P}_2\text{O}_5, 12\text{WO}_3, 45\text{H}_2\text{O}$ oder $2\text{Na}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 12\text{WO}_3, 18\text{H}_2\text{O}$ durch $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$. Man gießt $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ in die verd. sd. Lsg. der Säure, bis der zunächst fallende weiße Nd. sich beim Kochen nicht mehr löst, und läßt das Filtrat erkalten. — Weißer Nd. aus feinen Nadeln. Unl. in k. Wasser. E. PÉCHARD (Compt. rend. 110, (1890) 757 [I]; Ann. Chim. Phys. [6] 22, (1891) 256 [II]).

| | | | PÉCHARD. | |
|---|------|-------|----------|--------|
| 2PbO | 446 | 12.82 | 12.6 | 13 |
| P ₂ O ₅ | 142 | 4.08 | 4.2 | |
| 12WO ₃ | 2784 | 80.00 | 80.3 | |
| 6H ₂ O | 108 | 3.10 | 3.5 | |
| 2PbO, P ₂ O ₅ , 12WO ₃ , 6H ₂ O | | | 3480 | 100.00 |
| | | | 100.0 | |

b) Salze der Säuren mit 16 Mol. WO₃. b¹) [Pb₅(PW₈O₂₈)₂, xH₂O.] — [Aus der Alkalisalzlsg. durch Pb(NO₃)₂.] — Gelblichweißes Pulver. Unl. K₂SO₄ im Ueberschuß liefert neben PbSO₄ ein zwl. gut krist. K-Salz. FR. KEHRMANN (*Ann.* 245, (1888) 47).

b²) [Pb₃(PW₈O₂₈)₂, xH₂O.] — Aus H₃PW₈O₂₈, 16H₂O durch vorsichtiges Neutralisieren mit PbO oder Eindampfen mit Pb(NO₃)₂ in geringem Ueberschuß auf dem Wasserbad. — Gelbe Prismen oder Nadeln. Ll. Viel W. scheidet basisches Salz ab. KEHRMANN (46).

c) [3PbO, P₂O₅, 18WO₃, xH₂O.] — 3H₂O, P₂O₅, 18WO₃, aq. gibt mit Pb(NO₃)₂ keinen Nd. — Sechsseitige ll. Tafeln. Zers. sich nicht. F. KEHRMANN (*Z. anorg. Chem.* 1, (1892) 433); F. KEHRMANN (mit E. BÖHM) (*Z. anorg. Chem.* 7, (1894) 425).

d) 2PbO, P₂O₅, 20WO₃, 6H₂O [?]. — Man gießt nicht überschüssiges Pb(C₂H₃O₂)₂ in wss. 2Na₂O, P₂O₅, 20WO₃, löst den voluminösen Nd. in sd. W. und läßt erhalten. — Weiße feine Nadeln. PÉCHARD (II, 235).

| | | | PÉCHARD. | |
|---|------|-------|----------|--------|
| 2PbO | 446 | 8.36 | 8.2 | 8.5 |
| P ₂ O ₅ | 142 | 2.66 | 2.6 | |
| 20WO ₃ | 4640 | 86.96 | 87.3 | 86.5 |
| 6H ₂ O | 108 | 2.02 | 2.1 | |
| 2PbO, P ₂ O ₅ , 20WO ₃ , 6H ₂ O | | | 5336 | 100.00 |
| | | | 100.0 | |

e) [3PbO, P₂O₅, 24WO₃, xH₂O.] — Entsprechend c). KEHRMANN (mit BÖHM) (424).

G. Bleiborwolframate. a) 2PbO, B₂O₃, 9WO₃, 12H₂O. — Konzentrieren der Lsg. von PbCO₃ in k. verd. 2H₂O, B₂O₃, 9WO₃, 22H₂O und Abkühlen lassen. — Stark glänzende und stark brechende monoklin-prismatische Blättchen. Verliert bei 165° 9 Mol. H₂O. Mäßig l. in W. unter Zers. Die Lsg. hat kein hohes spez. Gew. Beim Abkühlen der h. Lsg. scheint sich ein unl. Metawolframat abzuscheiden, während in Lsg. ein Salz mit weniger Pb und mehr W als das ursprüngliche bleibt. Unverändert umkristallisierbar aus einen Tropfen HNO₃ enthaltendem W. (Analyse 1.); bei zweimaligem Krist. (Analysen 2. bis 5.) scheiden sich Flocken (Metawolframat) ab. D. KLEIN (*Compt. rend.* 93, (1881) 494; *Bull. soc. chim.* [2] 36, (1881) 207; *Ann. Chim. Phys.* [5] 28, (1883) 412).

| | | | KLEIN. | | | | |
|--|------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|
| | | | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. |
| 2PbO | 446 | 15.81 | 14.90 | 14.10 | 14.09 | 14.06 | 14.23 |
| B ₂ O ₃ | 70 | 2.48 | | | | | |
| 9WO ₃ | 2088 | 74.04 | 75.22 | | | | |
| 3H ₂ O | 54 | 1.91 | 2.49 | | | | |
| 9H ₂ O | 162 | 5.74 | 6.06 | 6.13 | 6.39 | | 6.17 |
| 2PbO, B ₂ O ₃ , 9WO ₃ , 3 + 9H ₂ O | | | 2820 | 99.98 | | | |

b) Von anderer Zusammensetzung. — Beim freiwilligen Verdunsten der gemischten konz. Lsgg. von Na₂O, B₂O₃, 9WO₃, 23H₂O und Pb(NO₃)₂ entstehen stabförmige Kristalle in Gruppen, die durch Umkrist. nicht gereinigt werden können, weil W. sie zers. KLEIN.

H. *Natriumbleiwolframat*. $4\text{Na}_2\text{O}, \text{PbO}, 12\text{WO}_3, 29\text{H}_2\text{O}$. — Man setzt zu sd. Lsg. von $5\text{Na}_2\text{O}, 12\text{WO}_3$ Bleisalzlg. bis zur bleibenden Trübung, filtriert schnell, läßt 2 bis 3 Stdn. stehen, wäscht mit k. W. und trocknet an der Luft. — Weiße Nadeln. Schm. bei Glühhitze; erstarrt metallglänzend. C. GONZALEZ (*J. prakt. Chem.* [2] 36, (1887) 53).

| GONZALEZ. | | | | | | |
|---|------|--------|--------|--------|-------|-------|
| Na_2O | 248 | 6.56 | 6.46 | 6.49 | 6.55 | 6.11 |
| PbO | 223 | 5.91 | 6.15 | 6.16 | 6.25 | |
| WO_3 | 2784 | 73.71 | 73.75 | 73.75 | 73.92 | 73.55 |
| H_2O | 522 | 13.82 | 14.02 | 13.69 | | |
| $4\text{Na}_2\text{O}, \text{PbO}, 12\text{WO}_3, 29\text{H}_2\text{O}$ | 3777 | 100.00 | 100.38 | 100.09 | | |

J. *Calciumbleiwolframat*. $\text{CaPb}(\text{WO}_4)_2$. — *Bleireicher Scheelit*, der in langen und gekrümmten Kristallen neben PbMoO_4 von Coquimbo (?) vorkommt, hat 6.37% CaO , 33.26 PbO , 59.50 WO_3 , Summe 99.13. CHAPMAN (*Phil. Mag.* [4] 6, (1853) 120; *J. prakt. Chem.* 60, (1853) 190).

K. *Bleikieselwolframate*. — Ein saures Salz bildet sich bei überschüssiger Kieselwolframsäure nicht. HNO_3 scheidet aus der Lsg. [von b?)] swl. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ab. WYROUBOFF.

a) $4\text{PbO}, 12\text{WO}_3, \text{SiO}_2, 20\text{H}_2\text{O}$. — Man sättigt w. (auch k.) Lsg. von 1 Mol. $2\text{H}_2\text{O}, 12\text{WO}_3, \text{SiO}_2, n\text{H}_2\text{O}$ mit 2 Mol. PbCO_3 , läßt die Fl., die sich bald trübt, über Nacht stehen und trocknet an der Luft. — Amorph. Bei 100° gehen 18 Mol. H_2O (gef. 7.77%, ber. 7.91) fort. Swl. in W. und in A. H_2SO_4 zers., selbst in der Wärme, schwierig. G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* 19, (1896) 325).

b) $2\text{PbO}, 12\text{WO}_3, \text{SiO}_2, 21\text{H}_2\text{O}$. — Vielleicht entsteht bei niedrigerer Temp. eine Verb. mit mehr H_2O . — Aus der w. Lsg. von a) in einem kleinen Ueberschuß Kieselwolframsäure beim Konz. und Abkühlen bei hoher Zimmertemp. oder beim Verdunsten über H_2SO_4 . Bei 30° bis 40° setzt sich dieselbe Verb. ab. — Dicke Kristalle. Monoklin (domatisch?); 1.7963:1:1.1203; $\beta = 98^\circ 24'$; vorherrschend $\zeta\{3\bar{3}1\}$ horizontal stark gestreift, groß $c\{001\}$; $s\{301\}$ ziemlich groß, $z\{3\bar{3}1\}$ und $\omega\{1\bar{1}1\}$ untergeordnet. $(\bar{1}11): (001) = 54^\circ 24'$; $(3\bar{3}1): (001) = 71^\circ 30'$; $(3\bar{3}1): (001) = 79^\circ 12'$; $(301): (001) = 55^\circ 28'$; $(3\bar{3}1): (3\bar{3}1) = 68^\circ 4'$; $(3\bar{3}1): (3\bar{3}1) = 61^\circ 44'$. Ziemlich starke negative Doppelbrechung; Achsenebene senkrecht zu $\{010\}$; 1. Mittellinie nahezu senkrecht zu $\{301\}$. Großer Achsenwinkel. In der Mutterlauge sehr klar und stark glänzend; beim Herausnehmen sofort rissig und matt; an der Luft Zerfall der Kristalle unter Verlust von 11 Mol. H_2O (gef. 5.54%, ber. 5.39). Bei 100° gehen 14 Mol. H_2O (gef. 6.90%, ber. 6.87) fort. Ll. in W., A. und Ae. (allgemeine Eigenschaft der normalen Kieselwolframate). WYROUBOFF.

| a) | WYROUBOFF. | | b) | WYROUBOFF. | |
|--|------------|--------|--|------------|--------|
| PbO | 21.78 | 22.86 | PbO | 12.16 | 12.18 |
| $\text{WO}_3, \text{SiO}_2$ | 69.43 | 68.30 | $\text{WO}_3, \text{SiO}_2$ | 77.54 | 77.80 |
| H_2O | 8.79 | 8.89 | H_2O | 10.30 | 10.40 |
| $4\text{PbO}, 12\text{WO}_3, \text{SiO}_2, 20\text{H}_2\text{O}$ | 100.00 | 100.05 | $2\text{PbO}, 12\text{WO}_3, \text{SiO}_2, 21\text{H}_2\text{O}$ | 100.00 | 100.38 |

Die für a) gef. Zahlen [deren Summe WYROUBOFF zu 100.03 ber.] sind ungenau, weil $12\text{WO}_3, \text{SiO}_2$ schwierig abzuspalten und die Verb. swl. in A. ist. WYROUBOFF.

L. *Bleichromatwolframat*. — PbCrO_4 und PbWO_4 bilden aus Schmelzen Mischkristalle mit einer Mischungslücke. Eutektische Temp. 837° . Die Grenzmischkristalle mit $\beta\text{-PbWO}_4$ enthalten 41 Mol.-% PbCrO_4 . H. C. GERMS (*Dissert., Groningen 1917*); F. M. JAEGER u. H. C. GERMS (*Z. anorg. Chem.* 119, (1921) 170).

Blei und Molybdän.

A. *Molybdänblei*. — [Aus den Einzelmetallen oder durch Reduktion ihres Oxydgemenges, auch von geschm. PbMoO_4 [s. unter B, d, δ] durch C]. Für die Darst. von Pb-Mo auf aluminothermischem Wege gilt dasselbe wie für Pb-W [S. 640]. STAVENHAGEN u. SCHUCHARD. Elektrolysiert man die Schmelze aus 2 Mol. Na_2CO_3 und 1 Mol. MoO_3 mit geschm. Pb als Kathode, so nimmt Pb kein Mo auf. L. OTT (*Elektrolyse geschm. Molybdate u. Vanadate, Dissert., München* [Technische Hochschule] 1911, 17). — Pb mit wenig Mo ist weißer als reines Pb, hart und etwas geschmeidig; mit mehr Mo schwarz und spröde. HJELM (*Crell. Ann.* 1790/94).

B. *Bleimolybdate*. a) *Allgemeines*. — Die Unters. des Systems PbO-MoO_3 wird durch die große Flüchtigkeit des MoO_3 unsicher. — Das System PbO-PbMoO_4 ergibt die Verb. Pb_2MoO_5 und PbMoO_4 . H. C. GERMS (*Dissert., Groningen* 1917); F. M. JAEGER u. H. C. GERMS (*Z. anorg. Chem.* 119, (1921) 157, 158). [Näheres bei den einzelnen Verb.].

b) *Verschiedenes*. — 1. PbS (amorph und krist.) gibt mit Mo-Lsg. unter 3 bis 4 Atm. Druck nicht d), sondern unter Entw. von H_2S durch rötlichgelbes MoS_3 vernreinigtes PbS. Frisch gefälltes amorphes PbS liefert mit Alkalimolybdatlsg. im Extraktionsapp. in 1 Monat Kriställchen von PbSO_4 (Anglesit), Mo adsorbiert enthaltendes PbS und etwas PbO; bei Durchleiten von CO_2 Cerussit (PbCO_3) statt Anglesit. E. DITTLER (*Z. Kryst.* 54, (1915) 339 [II]). — 2. Die Lsg. von PbCO_3 in CO_2 -W. wird durch Ammoniummolybdat milchig, wohl durch B. von Bleimolybdat. G. BISCHOF (*Lehrb. chem. u. physik. Geol., Bonn* 1855, II, 3, 1980). Es entsteht jedenfalls komplexes Salz. DITTLER (II, 333). Aus der Lsg. von amorphem PbCO_3 und MoO_3 in 4% ig. NaOH krist. in CO_2 -Atm. Cerussit, aus der in n. NaOH nach 10 tägigem Schütteln im Druckrohr bei 150° mit MoO_3 -Gel bedeckter Cerussit. Denselben Ueberzug erhält Cerussit bei 4 Monate langem Schütteln mit konz., alle 30 Tage erneuerter Ammoniummolybdatlsg. bei 100° unter B. von olivgrünem Molybdänoxid. DITTLER (II, 339). Daneben bilden sich sehr wenig Nadeln mit gerader Auslöschung und negativer Doppelbrechung (wahrscheinlich Wulfenit [d]), durch Schlämmen oberflächlich zu trennen) bei viermonatigem Schütteln von amorphem PbCO_3 mit konz. Ammoniummolybdatlsg., die alle 14 Tage gewechselt wird, bei 150° in CO_2 -Atm. (gef., nach dem Trocknen über H_2SO_4 , 79.24% PbO, 14.73 CO_2 , 6.03 MoO_3), sowie bei 2 Monate langer Behandlung unter dreimaligem Lösungswechsel bei 150° im Schießrohr unter Luftabschluß (gef. 81.36% PbO, 14.84 CO_2 , 3.91 MoO_3). DITTLER (II, 338). — 3. Versetzt man die milchigweiße wss. Aufschwemmung von gefälltem CaMoO_4 mit der Lsg. von PbHCO_3 in CO_2 -W. [vgl. a. BISCHOF], so wird die Trübung stärker und gelbstichig. Der nach längerem Stehen filtrierte geringe Nd. (der beim Einleiten von CO_2 langsamer gebildet wird) besteht aus mkr. gerade auslöschenden Nadeln von starker Licht- und Doppelbrechung und ist ein Bleimolybdat; ob Wulfenit, war nicht zu entscheiden. DITTLER (II, 336).

c) Pb_2MoO_5 . — Aus PbO-PbMoO_4 -Schmelzen mit 87.5 bis 40 Mol.-% PbO. Bei mehr PbO scheidet sich dieses fest, bei weniger reines PbMoO_4 aus. Wärmeeffekte überall klein. Bei Abkühlung Unterkühlungen bis 10° , ohne daß nach dem Krist. die Temp. merklich steigt. — Keine polymorphe Umwandlung. Schm. bei 951° unter verhältnismäßig geringer Dissoziation. Eutektikum mit PbO bei 762° und 87.5 Mol.-% PbO; mit PbMoO_4 bei 933° und 40 Mol.-% PbO. GERMS; JAEGER u. GERMS (158).

d) PbMoO_4 . *Normal*. d¹) *Kristalloid*. a) *Vorkommen und Darstellung*. — In der Natur als *Wulfenit* (Gelbbleierz, Bleigelb, Molybdänbleispat, Molybdänblei). Zuerst von X. WULFEN (*De plumbio spathoso* 1785) beschrieben. Ist wohl in niedriger Temp. aus katogen umgewandeltem Bleiglanz entstanden, A. W. STELZNER-BERGEAT (*Die Erzlagerstätten, Leipz.* 1904, 543), vielleicht dadurch, daß alkalihaltige MoO_3 -Lsg. den Bleiglanz angriff, und diese PbMoO_4 -Lsg. durch CO_2 enthaltende Tagewässer gefällt wurde. A. HIMMELBAUER (*Miner. Mitt.* [II] 26, (1907) 491); G. CESARÉ (*Bull. Acad. Belg.* 1905, 327; *Z. Kryst.* 43, (1907) 503). Bleiglanz mußte vorher katogen zers. sein. DITTLER (II, 341). Vielleicht hat sich Wulfenit aus Cerussit gebildet. M. HENGLEIN (*Z. prakt. Geol.* 21, (1913) 6). In der Grube Collioux bei St. Luc im Val d'Anniviers (Wallis) vielleicht erst in den letzten 50 Jahren entstanden. C. SCHMIDT (*Ecloge geol. Helvet.* 7, (1901) 139; 38, (1904) 200). — Als *Hüttenerzeugnis* beobachtet von HAUSMANN (*Nachr. Götting.* 1851, Nr. 16, 217; *J. B.* 1851, 752).

1. Aus $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. durch $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, BERZELIUS [s. a. S. 164, c], Ammoniumtetramolybdat, G. WEMPE (*Beiträge zur Kenntnis der Molybdate*, *Dissert.*, München [Techn. Hochschule] 1911, 63), $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, SVANBERG u. STRUVE (*Sv. Vet. Akad. Handl.* 1848; *J. prakt. Chem.* 44, (1848) 257), $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{MoO}_3$ in sdd. Lsgg. A. JUNIUS (*Beiträge zur Kenntnis der Molybdate*, *Dissert.*, Berlin 1905, 15; *Z. anorg. Chem.* 46, (1905) 433). Fälln von wss. Na_2MoO_4 oder einer sd. essigsauer gemachten Lsg. von MoO_3 in verd. NH_3 durch $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$. GERMS; JAEGER u. GERMS (160). Aus $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ oder Na_2MoO_4 , auch bei Ggw. von wenig HNO_3 oder überschüssigem $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ oder $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, durch ein l. Bleisalz. Der Nd. adsorbiert das NH_4 -Salz. H. B. WEISER (*J. Phys. Chem.* 20, (1916) 640). — 2. Man behandelt $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ mit etwas NaOH enthaltender 6%ig. Lsg. von $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{MoO}_3$ in CO_2 -Atm. 90 Tage auf dem Wasserbad, wäscht, löst das unangegriffene Karbonat in sehr verd. HCl und trocknet. E. DITTLER (*Z. Kryst.* 53, (1914) 167 [I]). — 3. Schm. von 4 T. Na_2MoO_4 mit 24 PbCl_2 im verschlossenen Tiegel. MANROSS (*Ann.* 81, (1852) 243; 82, (1852) 358). Verhalten von PbCl_2 -Lsg. s. unter e).

β) *Struktur und Farbe.* — Nach (1) weißes sehr schwer schm. Pulver, SVANBERG u. STRUVE; blauweißer fein verteilter flockiger und voluminöser Nd. aus $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ durch das Bleisalz einer schwachen Säure oder aus Na_2MoO_4 durch irgendein l. Bleisalz; gelbweißer körniger Nd. aus $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ durch das Bleisalz einer starken Säure oder aus seiner Lsg. (oder der des Na_2MoO_4) in Ggw. von wenig HNO_3 oder überschüssigem $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ oder $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ durch irgendein l. Bleisalz. WEISER. Nach (2) gelbliche unregelmäßig begrenzte Polyeder, aus sehr verd. NaOH farblose, durchsichtige, sehr stark doppel- und lichtbrechende mkr. quadratische Pyramiden, wie das natürliche. DITTLER (I, 168). Nach (3) hellgelbe fast durchsichtige Oktaeder, häufig durch Vergrößerung zweier paralleler Flächen sechsseitige Tafeln von $c\{001\}$ mit $p\{111\}$. MANROSS. Das geschm. amorphe erstarrt zu einer blaßgelben M., D. 6.62, aus mkr. doppelbrechenden Pyramiden. A. COSSA (*Atti dei Linc.* [4] 2, (1886) I, 320; *Gazz. chim. ital.* 16, (1886) 234). Prismen in kleiner Menge durch langes Digerieren des amorphen [sauren?] (aus $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$) mit Wasser. A. COLORIANO (*Bull. soc. chim.* [2] 50, (1888) 452). Aus der Lsg. des amorphen in KOH durch Luft- CO_2 ein graues metallglänzendes, dem Wulfenit ähnliches Pulver. CESARÒ. — Tetragonal pyramidal. 1:1.5777. Die natürlichen oft sehr flächenreichen Kristalle sind, wie die künstlichen, meist durch Vorherrschen von c tafelig, doch auch prismatisch und pyramidal ausgebildet. Die wichtigsten Formen sind $c\{001\}$, $c'\{00\bar{1}\}$, $u\{102\}$, $e\{101\}$, $m\{110\}$, $k\{210\}$, $n\{111\}$, $f\{320\}$; die entsprechenden untern Pyramiden sind meist gleichfalls vorhanden, der Habitus also bipyramidal. $(001):(101) = 57^\circ 37'$; $(101):(011) = 73^\circ 20'$; $(001):(102) = 78^\circ 15'$; $(102):(012) = 76^\circ 31'$; $(111):(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 80^\circ 22'$; $(111):(001) = 65^\circ 51'$. Unvollkommen spaltbar nach n . DAUBER (*Pogg.* 107, (1859) 267). Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1908, II, 395); ZEPHAROVICH (*Ber. Wien. Akad.* 54, (1866) 278); J. L. SMITH (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] 20, (1855) 245); DAMOUR u. DESCLOIZEAUX (*Ann. Chim. Phys.* [3] 51, 445; *J. B.* 1857, 684). Zusammenstellung der Formen bei S. KOCH (*Ueber den Wulfenit*, *Dissert.*, Marburg; *Z. Kryst.* 6, (1882) 393). Kristalle von Bleiberg sind teils pyramidal, häufiger tafelförmig, die roten von Rucksberg im Banat und von Phoenixville meist tafelig, ebenso die gelben von Zacatecas in Mexiko und aus der Tecomag-Grube sowie vom Mount Nebo im mittleren Utah, die von Arizona gelbe dicke oder rote Tafeln oder braungelbe spitze Pyramiden. [Einzelheiten und Messungen, sowie Literatur im Original.] KOCH (397). Bei Ggw. von CaO (etwa 1%) graue spitze Pyramiden. V. V. ZEPHAROVICH (*Lotos* 1883; *N. Jahrb. Miner.* 1885, I, 198). Vom Gebel Boursas am Roten Meer rote kleine isometrische Doppelpyramiden mit Basis. J. COUYAT (*Bull. soc. franç. minér.* 35, (1912) 563). Messungen an einem fast farblosen Kristall, D. 6.47; N. J. VON KOKSCHAROW (*Verh. russ. miner. Ges.* [2] 18, 145; *Z. Kryst.* 7, (1883) 634). Kristallographisches: von Gennamari (Sardinien), A. PELLOUX (*Atti dei Linc.* [5] 9, (1900) II, 13);

von Laorca und Ballabio (Sassinata, Lombardei). E. ARTINI (*Rend. Ist. Milano* 33, (1900) 1177; *Z. Kryst.* 35, (1902) 509). Kristalle von der Mina Beatriz, Sierra Gorda, Atacama, maß L. FLETCHER (*Miner. Mag.* 8, (1889) 171; *Am. J. sci. (Sill.)* [3] 38, (1889) 250). Kristallographische und andere Angaben über den Wulfenit von Beaujolais: FOURNET bei DRIAN (*Minér. et Pétr. du Lyonnais*, 326); A. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* 6, (1883) 80). Kleine tief orangerothe Kristalle mit {111} auf Kohlengalmei am Schwarzen Berge bei Türnitz, Niederösterreich. A. SIGMUND (*Miner. Mitt.* [2] 23, (1904) 87). Aus der Gaeta-Grube, Comerse, sehr kleine honig- oder orangefarbene Kristalle, sehr unregelmäßig, mit Basis (manchmal fehlend) und {111}, selten nach {001} tafelförmig. E. REFOSSI (*Atti Milano* 43, (1904) 422; *Z. Kryst.* 42, (1907) 73). Die Atome in Wulfenit-Kristallen sind nach Art des Diamantgitters angeordnet. Dies ergibt die Answertung des X-Strahlenspektrums in Uebereinstimmung mit der DD. R. G. DICKINSON (*J. Am. Chem. Soc.* 42, (1920) 85). — Weiß; nach Schm. und Wiedererstarren mit wachsgelbem Ton. Im Licht hellviolett; nach dem Umschm. im Sonnenlicht dunkel, fast schwarz. GERMS; JAEGER u. GERMS (160). Die Schwärzung des aus $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ durch $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)_2$ erhaltenen Nd. bei gelindem Erhitzen wird durch adsorbiertes NH_4 -Salz verursacht, da dieses bei 200° ein blaues Oxyd liefert. WEISER.

Wulfenit ist durchscheinend; fettglänzend; selten wasserhell bis weißgrau, häufig gelb und rot. Die lebhaft glänzenden Kriställchen aus der Max-Grube bei Kreuth, Kärnten, sind meist gelblich-, brännlich- oder grünlich-gran, aber auch graulich- oder grünlich-gelb, gelblich- oder granlich-weiß, seltener ölgrün oder nelkenbraun. V. von ZEPHAROVICH (*Z. Kryst.* 8, (1884) 587). [Färbungen s. a. oben und bei den Analysen.] Die rote Farbe rührt von V_2O_5 her, J. L. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* 20, (1898) 245); von Chrom, G. ROSE (*Reise nach dem Ural* 1842, II, 10), SCHRAUF (*Ber. Wien. Akad.* [I] 63, (1871) 184); nicht von PbCrO_4 , sondern wahrscheinlich von einer organischen Beimengung. Für letzteres spricht, daß nach OCHSENIUS orangefarbene Kristalle von Utah verhältnismäßig schnell vom Lichte gebleicht werden. P. GROTH (*Z. Kryst.* 7, (1883) 592). Die gelben und roten Färbungen sind Eigenfarben, wobei die gelbe vielleicht von einem kolloiden Molybdänoxid herrührt. Organische Beimengungen rufen sie nicht hervor; Cr und V verändern die Eigenfarbe nur stark nach rot. DITTLER (I, 165). Ultraviolettes Licht macht die Farbe der chromhaltigen (die der chromfreien ungeändert) Wulfenite dunkler; gewöhnliches stellt sie wieder her. Erhitzen eines roten Wulfenits auf 700° im Luftstrom verändert die Farbe nicht; Schm. im CO_2 -Strom liefert eine zitronengelbe Kugel, die beim Abkühlen keine Kristalle abscheidet. Erhitzen feinsten in W. aufgeschwemmten Pulvers im O-Strom auf 80° verwandelt Bräunlichgelb in Zitronengelb. DITTLER (I, 162). Bestrahlung mit Ra ändert die Farbe nicht. A. HIMMELBAUER bei C. DOELTER (*Das Ra und die Farben*, Dresden 1910).

γ) *Andere physikalische Eigenschaften.* — D. des natürlichen [s. a. unter β] und δ] 6.03 bis 7.01; des künstlichen nach (3) 6.811. MANROSS. Härte des natürlichen 2.75 bis 3. — Brechungsindices von Wulfenit $\omega = 2.402$, $\epsilon = 2.304$ (rot). DES CLOIZEAUX. Mittlerer Brechungsindex 2.370; Brechungsvermögen 0.682. H. C. SORBY (*Miner. Mag.* 2, (1878) 1; *Z. Kryst.* 3, (1879) 313). Kathodoluminescenz: A. POCETTINO (*Atti dei Linc.* [5] 13, (1904) I, 301; *Z. Kryst.* 42, (1907) 59). [Einw. von ultraviolettem Licht und von Ra s. unter β.] — Erhitzen [s. a. unter β] wandelt nicht polymorph um. GERMS; JAEGER u. GERMS (160). Wulfenit verknistert beim Erhitzen heftig [unter Entweichen organischer Stoffe, DITTLER (I, 162)], wird dunkler, beim Erkalten aber wieder wie anfänglich gefärbt. Schm. zu einer gelben M. Spez. (Mol.-)Wärme von Gelbbleierz (zerkleinerte Kristalle aus Bleiberg; 19° bis 50°) 0.0827 (30.4). H. KOPP (*Ann., Suppl.* 3, (1864/65) 107, 296). — Schm. bei 1070° (im CO_2 -Strom) ohne Aenderung der optischen Eigenschaften, DITTLER (I, 163); bei 1065° (Wulfenit von Arizona und Schwarzenbach bei 1064° , von Las Cruces in Mexiko bei 1060°) und erstarrt strahlig-kristallinisch. Latente Schmelzwärme klein. Unterkühlung beim Abkühlen höchstens 2° . GERMS; JAEGER u. GERMS (160).

δ) *Chemisches Verhalten und Zusammensetzung.* — Vor dem Lötrohr auf Kohle geschm. Wulfenit zieht sich in sie ein und läßt auf ihr Bleikörner, während sich Mo und Pb-Mo in der Kohle finden. L. in schm. Na_2CO_3 ;

ll. in schm. Phosphorsalz und $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Die Schmelze mit Na_2CO_3 geht in die Kohle und läßt Pb-Körner zurück. Das Phosphorsalzglas ist bei wenig Gelbbleierz grün, bei mehr schwarz und undurchsichtig. Das in der äußeren Flamme erhaltene Boraxglas ist wenig gefärbt; das in der inneren erschmolzene klar, wird beim Abkühlen plötzlich dunkel und undurchsichtig. BERZELIUS.

W. von 100° löst aus Wulfenit langsam (z. B. im Extraktionsapp. in 120 Stdn. gegen 5%) MoO_3 kolloid, aber kein Blei. DITTLER (II, 334). H. W. löst kolloid. WEISER. KOH löst, BERZELIUS; verd. (0.1 n.) unverändert, starke unter B. eines komplexen Salzes [s. unter H.]. DITTLER (II, 337). Starke Säuren lösen deutlich das frisch gefällte; h. $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ -Lsg. löst nicht. WEISER. HNO_3 löst in der Wärme unter Abscheidung gelbweißer Mo-Oxyde. H_2SO_4 zers. Konz. HCl löst grünlich unter B. von PbCl_2 . BERZELIUS. — H_2S färbt Wulfenitpulver in wenigen Minuten braun, zers. die wss. Aufschwemmung bei längerer Einw. (in 12 Stdn. fast völlig) in PbS und MoS_3 . DITTLER (I, 165). Na_2S in sd. 10%ig. Lsg. zers. das natürliche leicht und gibt eine farblose Thiosulfat enthaltende Mo-Lsg. A. TERREIL (*Bull. soc. chim.* [2] 13, (1870) 115, 116). — Schm. überschüssiges NaCl verwandelt nicht in Na_2MoO_4 und PbCl_2 zurück, W. MEYERHOFFER (*Z. physik. Chem.* 38, (1901) 323); nicht bei 2 Mol. NaCl auf 1 Mol. PbMoO_4 und bei hoher Temp.; auch in wss. Lsgg. bei 100° setzt sich Wulfenit nicht mit NaCl um. Nach 14 tägiger Behandlung feinsten Pulvers mit konz. NaCl-Lsg. auf dem Wasserbad zeigen u. Mk. die Wulfenitkristalle einen braungelben amorphen Ueberzug. Das Filtrat ist frei von Pb und Mo. CO_2 -W. wirkt in der Kälte so gut wie nicht, löst bei 100° 3.66% ohne B. von Bleicarbonat unter teilweiser Zers. zu einem braunen undurchsichtigen Pulver. Na_2CO_3 (2 n.) [oder NaHCO_3 ?] zers. am Wasserbad schnell (6 Tage) zu $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ und löst etwas Pb und Mo. DITTLER (I, 165). — Essigsäure löst nicht das frisch gefällte; $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ und $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ lösen wenig. WEISER. Citronensäure (konz. Lsg.) zers. Wulfenit beim Kochen. H. C. BOLTON (*Ber.* 13, (1880) 733).

| | BERZELIUS. | | SVANBERG
u. STRUVE. | | JUNIUS. | WEMPE. | GERMS. | DITTLER. | MANROSS. |
|---------------------|------------|--------|------------------------|-------|---------|--------|--------|----------|----------|
| | (1) | (1) | (1) | (1) | (1) | (1) | (1) | (2) | (3) |
| PbO | 223 | 60.76 | 60.81 | 62.15 | | | 61.32 | 61.37 | 60.59 |
| MoO_3 | 144 | 39.24 | 39.19 | 35.45 | 39.35 | 39.26 | 38.55 | 38.56 | |
| PbO, MoO_3 | 367 | 100.00 | 100.00 | 97.60 | | | 99.87 | 99.93 | |

| | HATCHETT. GÖBEL. | | SMITH. | | ALLEN. | REINITZER. | | JOST. | |
|---------------------|------------------|------|--------|-------|--------|------------|-------|-------|-------|
| PbO | 58 | 59.0 | 60.48 | 60.30 | 61.11 | 57.54 | 58.15 | 60.74 | 60.00 |
| MoO_3 | 38 | 40.5 | 38.68 | 37.47 | 39.33 | 39.40 | 39.60 | 38.54 | 39.21 |
| PbO, MoO_3 | 99 | 99.5 | 99.16 | 99.05 | 101.48 | 100.06 | 99.89 | 99.28 | 99.59 |

Ber. 61.4% PbO, 38.6 MoO_3 . DITTLER (I, 168). — *Natürliches*: aus Bleiberg, Kärnten, Summe mit 3% Fe_2O_3 , HATCHETT; aus Bleiberg, GÖBEL (*Schw.* 37, (1823) 71); aus Phoenixville, Chester Co., Penn., D. 6.95, die erste Probe gelb, die zweite rot, Summe mit 1.28 V_2O_5 , J. L. SMITH (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] 20, 245; *J. B.* 1855, 963); aus Ruby Hill, Eureka Co., Nev., Summe mit 1.04 CaO, ALLEN (*Chem. N.* 44, (1881) 203); aus der Max-Grube bei Kreuth, Kärnten, D.^{17.5} im Mittel 6.7; erste Probe lichte Kristalle, Summe mit 1.07 CaO, 1.96 Al_2O_3 + Fe_2O_3 , 0.09 CuO; zweite Probe dunklere, Summe mit 1.24 CaO, 0.50 Al_2O_3 + Fe_2O_3 , 0.40 CuO. FR. REINITZER bei V. VON ZEPHAROVICH (*Lotus* 1883; *Z. Kryst.* 8, (1884) 587; *N. Jahrb. Miner.* 1885, I, 198). — Die erste Probe von F. JOST farblose Kristalle aus Příbram (ber. 61.40, 38.60), die zweite rote von der Wheatley-Grube, letztere Summe mit 0.38 CrO_3 . GROTH (593). S. a. die Mineralogischen Handbücher, z. B. C. F. RAMMELSBERG (*Handb. Mineralchem.*, 2. Aufl., Leipzig 1875, II, 283, sowie I. *Ergänz.* 1886, 110); ferner JOHNSTON (*Phil. Mag.* [3] 12, (1838) 387); G. ROSE (*Pogg.* 46, (1839) 639); aus dem Höllental bei Garmisch-Partenkirchen, Oberbayern. SCHLIER (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* 59, (1911) 475); C. SCHMIDT (*Z. prakt. Geol.* 23, (1915) 93).

Der Gehalt an Ca steigt in manchen Arten Wulfenit so, daß isomorphe Mischungen von CaMoO_4 mit PbMoO_4 anzunehmen sind [s. unter J., S. 633]. Cr enthält das Gelbbleierz

von Ruksberg im Banat und von Phoenixville. SCHRAUF (*Ber. Wien. Akad.* [I] 63, (1871) 184). [S. a. weiter unten.] — Gehalt an V beobachteten SMITH, RAMMELSBURG, WOHLER (*Ann.* 102, (1856) 383). — Orangerote flache Tafeln von Wulfenit aus Yuma (Arizona) enthielten nach A. SMITH As in wechselnden Mengen. H. REGNARD (*Bull. soc. franç. minér.* 5, (1882) 3).

d²) *Kolloides PbMoO₄*. — Kolloide Lsg. entsteht — 1. aus d¹) beim Auswaschen mit h. W., — 2. aus überschüssigem (NH₄)₆Mo₇O₂₄ und Pb(C₂H₃O₂)₂. — Die nach (2) wird durch selektive Adsorption des MoO₄⁻-Ions peptisiert. Aus dieser Lsg. fällt wenig HNO₃ die kristalloide Verb. WEISER.

e) 2PbO₅MoO₃. Sauer. — Außerdem 0.025 Mol. H₂O, hygroskopisch gebunden. — Man gießt konz. h. PbCl₂-Lsg. in h. 6%ige Lsg. von 5(NH₄)₂O₁₂MoO₃, bis eben sämtliches Mo gefällt ist und ein weiterer Tropfen PbCl₂ nicht mehr trübt, kocht mit dem gelblichweißen Nd. noch einige Zeit auf, läßt absetzen und wäscht durch Dekantieren. — Gelblichgrün, amorph; nach Erhitzen auf 115° blaugrün, kristallinisch, u. Mk. hexagonale oder trigonale Prismen; optisch negativ; stark licht- und doppelbrechend. Wird im ultraviolethen Licht rotstichig und dunkler. Unl. in W.; l. in HNO₃; ll. in HCl (1:80). Na₂CO₃ (konz. Lsg.) löst; die Lsg. läßt beim Stehen Pb₃(OH)₂(CO₃)₂ fallen. — Gef. von R. v. GÖRGEY nach dem Trocknen bei 115° 38.47% PbO, 60.77 MoO₃, 0.77 H₂O, Summe 100.01. DITTLER (I, 169).

C. (NH₄)₂Pb[Mo(NH)O₃]₂. *Ammoniumbleimidomolybdat* (?). — Man arbeitet wie bei der Cr-Verb. [S. 635] unter 24stündigem Erhitzen des Einschlußrohrs im Ullmann-Rohr auf 108° bis 109°. Entsteht nur zuweilen. — Gef. 12.48% NH₃, 38.21 Pb, 48.91 MoO₃ (ber. 11.77, 36.80, 51.43). ROSENHEIM u. JACOBSON (304).

D. *Blei, Molybdän und Schwefel*. a) *Bleisulfomolybdate*. a¹) *Vollständig geschwefelt*. α) PbMoS₄. — Schwarzer Nd.; auch getrocknet schwarz, von bleigrauem Strich. BERZELIUS.

β) *Bleipersulfomolybdat*. — Dunkelrotes Pulver. BERZELIUS.

a²) *Teilweise geschwefelt*. — Bleisalze erzeugen in wss. K₂MoO₂S₂ einen gelbroten, in wss. K₈Mo₄O₇S₉ einen rotbraunen Nd. KRÜSS (*Ann.* 225, (1884) 1).

b) *Bleisulfatmolybdat*. — PbSO₄ und PbMoO₄ sind fl. in allen Verhältnissen mischbar. Mischkristalle werden mit bis 6 Mol.-% β-PbSO₄ und bis 2 Mol.-% PbMoO₄ abgeschieden. Sie koexistieren bei 962° mit dem Eutektikum mit 57 Mol.-% PbMoO₄ und ändern beim Abkühlen ihre Zus., bis sie bei 879° mit einander Mischkristalle mit α-PbSO₄ bilden. Die Wärmetönungen sind im System klein. Die Unterkühlung ist meist etwa 2°, bei der eutektischen Erstarrung etwa 15°. H. C. GERMS (*Dissert., Groningen* 1917); F. M. JAEGER u. H. C. GERMS (*Z. anorg. Chem.* 119, (1921) 165).

E. *Blei, Molybdän und Jod*. a) *Bleijodatmolybdat*. 2PbO, J₂O₅, 2MoO₃, 4H₂O. — Aus Jodmolybdänsäure und Pb(NO₃)₂. — Weißer amorpher Nd. Unl. in Wasser. C. W. BLOMSTRAND (*J. prakt. Chem.* [2] 40, (1889) 324).

| | | | BLOMSTRAND. | |
|---|-----|--------|-------------|-------|
| 2PbO | 445 | 39.07) | 64.36 | 68.70 |
| 2MoO ₃ | 288 | 25.29) | | |
| J ₂ | 254 | 22.31 | | 18.97 |
| O ₅ | 80 | 7.02 | | 5.95 |
| 4H ₂ O | 72 | 6.31 | | 5.95 |
| 2PbO, 2MoO ₃ , J ₂ O ₅ , 4H ₂ O | | 1139 | 100.00 | 99.57 |

Der Glührest [2PbO, 2MoO₃] ist auf mögliche Ggw. von J nicht geprüft worden. BLOMSTRAND.

b) *Bleiperjodatomolybdate.* α) *Salz der Säure* $5H_2O, J_2O_7, 12MoO_3$; d. h. $H_5O_5 \cdot JO(O MoO_2)_6$. — Aus der Lsg. von $5Na_2O, J_2O_7, 12MoO_3, 26(34)H_2O$ durch $Pb(C_2H_3O_2)_2$. — Starker, anscheinend amorpher, swl. oder unl. Nd. C. W. BLOMSTRAND (*Z. anorg. Chem.* 1, (1892) 30, 39).

β) *Salz der Säure* $5H_2O, J_2O_7, 2MoO_3$, d. h. $H_5O_5 \cdot JO(O MoO_2)$. — Entsprechend α). BLOMSTRAND (42).

F. *Blei, Molybdän und Phosphor.* F.¹ *Hypophosphorosomolybdate.*

a) $Pb(H_2PO_2)_2, PbO, 2H_3PO_2, Mo_7O_{20}, 4H_2O$. *Bleihypophosphit-Bleihypophosphorosomolybdänsemipentoxydpentomolybdat (?)* — Die blaue Lsg. von $Mo_5O_{14}, 6H_3PO_2, 4H_2O$ wird durch $Pb(NO_3)_2$ vollständig gefällt. — Hellblauer Nd. — Die Analyse des mit W. gewaschenen und auf Tontellern getrockneten Nd. gibt Zahlen, die annähernd auf die Formel stimmen. F. MAWROW mit M. NIKOLOW (*Z. anorg. Chem.* 93, (1915) 176).

b) $PbO, 2H_3PO_2, Mo_7O_{20}, xH_2O$. *Bleihypophosphorosomolybdänsemipentoxydpentomolybdat.* — Die blaue Lsg. von $Mo_5O_{14}, 6H_3PO_2, 4H_2O$ gibt mit $Pb(NO_3)_2$ einen hellblauen Nd., dessen Zus. nach dem Waschen mit W. und Trocknen auf Tontellern annähernd $PbO, Mo_7O_{20}, 2H_3PO_2, Pb(H_2PO_2)_2, 4H_2O$ ist. Das $Pb(H_2PO_2)_2$ ist wohl als wl. Verb. nur beigemischt. F. MAWROW (*Z. anorg. Chem.* 93, (1915) 176).

F.² *Phosphormolybdate.* a) *Verbindungen mit 18 und 24 Mol. MoO_3 (?)*. — $18MoO_3, P_2O_5, 3H_2O$, aq. und $24MoO_3, P_2O_5, 3H_2O$, aq. geben mit $Pb(NO_3)_2$ keinen Nd. Die erste Lsg. zers. sich bald unter Ausschcheidung eines weißen Pulvers. F. KRHRMANN (mit E. BÖHM) (*Z. anorg. Chem.* 7, (1894) 425, 424).

b) *Verbindung mit 25 Mol. MoO_3 .* — Man fügt zu sd. neutraler oder sehr schwach essigsaurer Bleisalzlsg. nach und nach wss. Phosphormolybdänsäure, bis die Fl. gelb wird, läßt kurze Zeit absetzen, wäscht mit sd. W. durch Dekantieren und trocknet bei 90° bis 100°. Quantitativ. Bei mäßiger Temp. wird der Nd. sehr fein, sodaß er leicht durchs Filter geht. Saure Bleilsgg. sind mit NaOH, nicht mit KOH oder NH_3 , zu neutralisieren. — Weißes sehr dichtes Pulver. Wird erst bei hoher Temp. wasserfrei. L. in 500 000 T. W. L. in KOH und NaOH; unl. in NH_3 . L. in, selbst verd., HNO_3 , weniger l. in Essigsäure. — Gef. im Mittel aus 8 Analysen 54.81% Pb, 0.65 P, 25.20 Mo, 0.144 H (ber. 54.802, 0.65, 25.40, 0.148). H. BEUF (*Bull. soc. chim.* [3] 3, (1890) 852).

c) *Ammoniumverbindung mit 30 Mol. MoO_3 .* $3(NH_4)_2O, 30PbO, P_2O_5, 30MoO_3$. [?] — Man kocht den gelben Nd. — der durch Na_2HPO_4 fällt, wenn man Gelbbleierzit mit Na_2CO_3 geschm., mit W. aufgenommen, das Filtrat mit HCl und etwas HNO_3 übersättigt und das Filtrat hiervon mit NH_4Cl versetzt hat — längere Zeit mit überschüssiger $Pb(C_2H_3O_2)_2$ -Lsg. in einem Kolben mit zur engen Oeffnung ausgezogenem Rohr, wäscht mit A. und trocknet bei 100°. — Weißes Pulver. M. SELIGSOHN (*J. prakt. Chem.* 67, (1856) 479).

| | SELIGSOHN. | | |
|--|--------------------|-------|-------|
| $(NH_4)_2O$ | 1.39 | 1.25 | 1.43 |
| PbO | 59.80 | 60.07 | 60.48 |
| P_2O_5 | 1.26 | 1.45 | 1.33 |
| MoO_3 | 37.55 | | |
| <hr/> $3(NH_4)_2O, 30PbO, P_2O_5, 30MoO_3$ <hr/> | <hr/> 100.00 <hr/> | | |

G. *Cyanverbindungen.* — $Pb(C_2H_3O_2)_2$ fällt aus $MoO_3, 4KCN$ einen weißen voluminösen Nd.; $Pb(NO_3)_2$ aus $MoO_3, 4KCN, NH_2OH$ einen rötlichbraunen; aus $Mo_3S_4(CN)_3, 5KCN$ einen schmutzig gelben. K. VON DER HEIDE u. K. A. HOFMANN (*Z. anorg. Chem.* 12, (1896) 286, 284, 292).

H. *Kaliumbleimolybdat.* — Aus der Lsg. von Wulfenit in starker KOH nach dreiwöchigem Stehen. — Hexagonale nach der Endfläche entwickelte Kristalle. DITTLER (II, 337).

J. *Blei, Molybdän und Calcium.* a) *Calciumbleimolybdate.* — Manche Wulfenite enthalten erheblichere Mengen Ca. — Unterschiede der Kristallformen: VON ZEPHAROVICH. — In Chile finden sich Kristalle einer isomorphen Mischung nach der Formel $\text{CaPb}_2(\text{MoO}_4)_2$. — Gef. 6.88% CaO, 47.00 PbO, 46.12 MoO₃ (ber. von RAMMELSBERG 6.07, 48.39, 45.54). ДОМЕЯКО (*Ann. Min.* [4] 3, (1843) 15). — Auch bei 1% CaO [s. die Analysen S. 650] nimmt von ZEPHAROVICH isomorphe Mischungen (3 Mol. CaMoO_4 mit 36 oder 40 Mol. PbMoO_4) an.

b) *Calciumbleiphosphatmolybdat.* — Ein zitronen- und orangegelbes dem Wulfenit ähnliches Mineral in Tafeln oder unregelmäßigen Nestern im Plumbocalcit der Provinz S. Luis, Argentinien, hat D. > 7 und enthält neben PbO und MoO₃ noch Ca, P₂O₅ sowie etwas Fe. W. BODENBENDER (*Z. prakt. Geol.* 9, (1901) 52).

K. *Bleialuminomolybdat.* $4\text{PbO}_2 \cdot [\text{Al}_2\text{O}_3, 12\text{MoO}_3] \cdot 21\text{H}_2\text{O}$. — Aus Alkali-aluminomolybdatlsg. durch $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Seine Menge beeinflusst die Zus. nicht. — Weißer Nd. [Verhalten gegen HCl wie L, α, β.] — Gef. 28.84% PbO, 3.34 Al₂O₃, 12.00 H₂O (ber. 28.77, 3.29, 12.19); 39.30 u. 38.54 {4PbCl₂ + Al₂O₃} (ber. 39.16). R. D. HALL (*J. Am. Chem. Soc.* 29, (1907) 712).

L. *Blei, Molybdän und Chrom.* a) *Chrombleimolybdat.* $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{PbO}$, $12\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. *Bleichromicomolybdat.* $4\text{PbO} \cdot [\text{Cr}_2\text{O}_3, 12\text{MoO}_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$. — Der verschiedene H₂O-Gehalt in α) und β) hängt wohl von den angegebenen Darst.-Bedingungen nicht ab. PETERS.

α) *Mit 22 Mol. H₂O.* — Verf. nach β) mit der fünffachen Menge $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Fällung vollständig. — Gef. 4.84% Cr₂O₃, 39.64 Cr₂O₃ + 4PbCl₂, 12.30 H₂O (ber. 4.79, 39.90, 12.50). HALL (706).

β) *Mit 24 Mol. H₂O.* — Man behandelt die k. Lsg. von $3\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{MoO}_3$ mit so viel $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, daß das K vollständig ersetzt werden kann, filtriert den sofort fallenden Nd. ab und trocknet ihn an der Luft. — Fleischarbener Nd. HCl vertreibt aus der geglühten Verb. beim Erhitzen sämtliches Mo und läßt quantitativ Cr₂O₃ und PbCl₂ zurück. — Gef. 4.90% Cr₂O₃, 38.31 Cr₂O₃ + 4PbCl₂, 26.80 PbO, 13.90 H₂O (ber. 4.7, 39.45, 27.84, 13.48). HALL (706).

b) *Bleichromatmolybdate.* — Chromhaltiges PbMoO_4 (*Chromwulfenit*) findet sich in der Natur. [vgl. S. 650.] — PbMoO_4 erniedrigt den Schmp. des PbCrO_4 um 6°. Die Mischbarkeit im festen Zustande ist an der Seite des Chromats gering, größer an der des Molybdats. Grenzmischkristalle der ersten Art bei 838° mit 48 Mol.-% PbCrO_4 , die der zweiten von nicht genau anzugebender Zus. Bei 799° gehen unter sehr geringer Wärmetönung die Kristalle mit γ- PbCrO_4 in solche mit β- PbCrO_4 über, diese bei 697° in solche des α-Typus mit 85 bzw. 44 Mol.-% PbCrO_4 . H. C. GERMS (*Dissert., Groningen 1917*); F. M. JAEGER u. H. C. GERMS (*Z. anorg. Chem.* 119, (1921) 168). Bei Zimmertemp. bestehen tetragonale Mischkristalle mit bis 34 Mol.-% PbCrO_4 und monokline mit bis 16%. SCHULZE (*Dissert., Göttingen 1862; Ann.* 126, (1863) 49).

M. *Bleiwolframatmolybdate.* a) *Allgemeines.* — PbWO_4 und PbMoO_4 bilden aus Schmelzen eine isodimorphe Reihe von Mischkristallen mit 1082° Uebergangstemp. Bei dieser ist eine Schmelze mit 75 Mol.-% PbMoO_4 mit den Grenzmischkristallen mit 56 und 41 Mol.-% PbMoO_4 im Gleichgew. GERMS; JAEGER u. GERMS (172).

b) *Chillagit.* — Isomorphe Mischung von Stolzit und Wulfenit. — Stroh- bis ocker- gelbe, zuweilen bräunliche M.M. aus quadratischen Tafeln, A. T. ULLMANN (*J. Proc. Soc. N. S. Wales* [2] 46, (1912) 186; *Queensl. Min. J.*, Febr. 1912; *N. Jahrb. Miner.* 1914, I, 392); auch zitronengelbe durchsichtige Plättchen mit rauher Oberfläche; tetragonal, wahrscheinlich hemimorph (a : c = 1 : 1.5291). [Formen a. a. O.] C. D. SMITH u. L. A. COTTON

(*J. Proc. Soc. N. S. Wales* [2] 46, (1912) 207; *N. Jahrb. Miner.* 1914, I, 392). D. 7.5; Härte 3.5; sehr zerbrechlich. ULLMANN. D. 7.3; Härte 3 bis 3.5. SMITH u. COTTON. — Gef. 54.25% PbO, 28.22 WO₃, 17.52 MoO₃, also PbWO₄, PbMoO₄, ULLMANN; 54.0 PbO, 23.5 u. 21.1 WO₃, 22.0 MoO₃, also 3PbWO₄, 5PbMoO₄. SMITH u. COTTON.

Blei und Uran.

A. *Blei, Uran und Sauerstoff*. A.¹ *Bleüranate*. a) PbO, UO₃. *Bleimonuranat*. PbUO₄. — Von WERTHEIM beobachtet, aber seiner Natur nach nicht erkannt; von RAMMELSBERG angegeben. [S. unter (UO₂)Pb(C₂H₃O₂)₄, 4(6)H₂O.] — Aus (UO₂)Pb(C₂H₃O₂)₄ [s. a. dessen Analyse] bei schwacher Rotglut. — Rotbraun; u. Mkr. teils Nadeln, teils undeutlich kristallinisch. In starker Rotglut Schwarzfärbung, besonders an den Gefäßrändern, wohl durch Zers. Unl. in W., KOH, NH₃, A., Ae. Wl. in k. Essigsäure. Leichter l. in HNO₃ und in h. Essigsäure. J. ZEHENTER (*Monatsh.* 25, (1904) 210).

| | Berechnet | ZEHENTER.
Gefunden | |
|----|-----------|-----------------------|-------|
| Pb | 40.55 | 40.43 | 40.38 |
| U | 46.92 | 47.17 | 47.21 |

b) 4PbO, 5UO₃, xH₂O. α) *Wasserfrei*. — Aus β) bei schwacher Rotglut. ZEHENTER (213).

| | Berechnet | ZEHENTER.
Gefunden | |
|----|-----------|-----------------------|-------|
| Pb | 35.53 | 35.94 | 36.23 |
| U | 51.42 | 51.44 | 51.26 |

β) *Mit 4 Mol. H₂O*. — Man erwärmt (UO₂)Pb(C₂H₃O₂)₄-Lsg. auf dem Wasserbade in einer offenen Schale, unter häufigerm Ersatz des verdampfenden W., bis zur sauren Rk., wäscht mit h. W., bis dieses kein Pb mehr aufnimmt, und trocknet an der Luft. — Aehnelt den andern Bleüranaten nach Aussehen und Löslichkeit. U. Mkr. goldgelbe kristallinische Körner und kompakte MM., die sich bei stärkerer Vergrößerung zu Körnchen auflösen scheinen. — Gef. an Proben mit sehr wenig und daran reichern kompakten Teilen 2.64 und 3.18% H₂O (ber. 3.00). [Weitere Zus. der beiden Proben s. unter α.)] ZEHENTER (212).

c) 5PbO, 9UO₃, xH₂O. *Bleienneuranat*. Pb₅U₉O₃₂, xH₂O. α) *Wasserfrei*. — Aus β) bei schwacher Rotglut. ZEHENTER (212).

| | Berechnet | ZEHENTER.
Gefunden | |
|----|-----------|-----------------------|-------|
| Pb | 27.94 | 27.67 | 27.92 |
| U | 58.23 | 58.17 | 58.37 |

Die zweite Probe enthielt noch 0,21% C. ZEHENTER.

β) *Mit 10 Mol. H₂O*. — 1. Man kocht 1% ige (UO₂)Pb(C₂H₃O₂)₄-Lsg. längere Zeit am Rückflußkühler [bis der bald auftretende Nd. sich nicht mehr vermehrt], filtriert, wäscht mit h. W. und trocknet an der Luft. Auch aus 1- bis 5% ige Lsgg. am Rückflußkühler bei Siede- oder Wasserbadtemp. ZEHENTER (211). — 2. Erwärmen der Mutterlauge von 3UO₃, Pb(C₂H₃O₂)₂, 5H₂O [s. 657] auf dem Wasserbad am Rückflußkühler. ZEHENTER (215). — Rotgelber Nd., ähnelt u. Mkr. und in den Eigenschaften d. β). — Gef. nach (1) 4.91 und 4.99% H₂O (in der zweiten Probe auch etwas CO₂) (ber. 4.64). ZEHENTER (211).

d) PbO, 2UO₃, xH₂O. *Bleidiuranat*. PbU₂O₇, xH₂O. — Konstitution Pb₂O.UO₂.O.UO₂.O. ZEHENTER (217). — Findet sich neben (UO₂)₂UO₃ im *Uranpecherz* (III, 1, 1064) (bis etwa 7% Pb). [S. a. unter A*, S. 655.]

a) *Wasserfrei*. — 1. Ein Gemisch der Lsgg. von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$ wird mit NH_3 gefällt. ARFVEDSON (*Pogg.* 1, (1824) 258). — 2. Man kocht frisch gefälltes PbCO_3 so lange mit $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$ -Lsg., bis ersteres gelbrot gefärbt ist, und dann mit frischem Acetat weiter. J. WERTHEIM (*J. prakt. Chem.* 29, (1843) 228). — 3. Fälln von Bleiessig durch $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$. PERSOZ (*Ann. Chim. Phys.* 56, (1834) 335). — 4. Aus β) bei schwacher Rotglut. ZEHENTER (211).

Gelbrot. Beim Glühen zimtbraun, ARFVEDSON, braunrot, dann wieder gelbrot, im Porzellanofen strohgelb ohne Red. WERTHEIM. Glühen im H-Strom liefert unter Verlust von 6.34% O ein dunkelbraunes Gemenge von UO_2 und Pb, das nach völligem Erkalten sich an der Luft entzündet und unter Erglühen wieder zu PbU_2O_7 verbrennt. ARFVEDSON. — Geblühtes ist swl. in Essigsäure. WERTHEIM.

| | WERTHEIM. | | | ZEHENTER. | |
|----------------------|-----------|--------|-------|-----------|----------|
| | | | | Berechnet | Gefunden |
| PbO | 223 | 27.91 | 28.79 | Pb 25.93 | 26.09 |
| 2UO ₃ | 576 | 72.09 | 71.02 | U 60.03 | 59.92 |
| PbO,2UO ₃ | 799 | 100.00 | 99.81 | | |

Enthielt noch 0.31% C. ZEHENTER.

β) *Mit 2 1/2 Mol. H₂O*. — Wie c, β) aus 0.1% ig. $(\text{UO}_2)\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4$ -Lsg. — Goldgelber Nd. aus mkr. Kristallkörnchen. Löslichkeit wie PbUO_4 . ZEHENTER (210). Unrein aus $(\text{UO}_2)\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4$ -Lsg. bei monatelangem Stehen bei 10° bis 20°. ZEHENTER (215). — Gef. 5.74% H₂O (ber. 5.34) (ohne Berücksichtigung des wenigen CO_2). ZEHENTER (210).

e) $2\text{PbO}, 5\text{UO}_3, 4\text{H}_2\text{O}$. — Natürlich als *Curit* auf Kupferuranit. — Nadeln, rotbraun im zurückgeworfenen, dunkelgelb im durchfallenden Licht, Strich orangegelb; mkr. Kristalle in orangegelben dichten körnigen oder in erdigen MM. — D.¹⁷ 7.192. Stärker brechend (doppelt) als Methylenjodid. Stark radioaktiv. — L. in k. HNO_3 , auch in HCl, gelb. — Gef. 21.32% PbO, 74.22 UO₃, 4.00 H₂O (noch 0.17 Fe₂O₃). A. SCHOEP (*Compt. rend.* 173, (1921) 1186 [I]).

f) $\text{PbO}, 3\text{UO}_3$. *Bleitriuranat*. $\text{PbU}_3\text{O}_{10}$. — Konstitution $\text{UO}_2 : (\text{O}, \text{UO}_2, \text{O})_2 : \text{Pb}$. ZEHENTER (217). — Rückstand bei der Elementaranalyse von $3\text{UO}_3, \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2, 2\text{H}_2\text{O}$ [S. 657]. — Rotbraun, u. Mk. Prismen. Unl. in W., KOH, NH₃ und k. Essigsäure. L. in HNO_3 und h. Essigsäure. ZEHENTER (215).

| | ZEHENTER. | |
|----|-----------|----------|
| | Berechnet | Gefunden |
| Pb | 19.07 | 18.81 |
| U | 66.20 | 66.17 |

A². *Bleüranyluranate*. — Die eigentlichen *Uranpecherze* sind $\text{PbO}, 4\text{UO}_3, 3\text{UO}_3$ oder $\text{PbO}, 7\text{UO}_3, 5\text{UO}_3$. C. W. BLOMSTRAND (*Geol. Fören.* 7, (1884) 59; *Z. Kryst.* 10, (1885) 497). — Auch die Zers.-Prodd., wie Gummit [vgl. unter D. b), S. 657], enthalten Pb. — Gef. im Uranpecherz von Huggenäs-kilen bei Moss (nach der 1. Formel zusammengesetzt), D. 8.92, 9.72% PbO, J. LORENZEN (*Nyt. Mag. Naturv.* 28, (1883) 249); in dem von Änneröd, D. 8.78, 8.41 PbO. BLOMSTRAND.

A³. *Bleüranatperuranat*. $\text{PbUO}_4, (\text{PbO})_2\text{UO}_4$. — Aus den Lsgg. von $(\text{Na}_2\text{O}_2)_2\text{UO}_4$ und $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$. Es bildet sich H_2O_2 und entw. sich zunächst kurze Zeit O. Trocknen über H_2SO_4 und Natronkalk. — Dunkelorange-farbener kristallinischer Nd. aus kurzen isotropen (regulären oder tetragonalen) Prismen. H_2SO_4 bildet H_2O_2 , CO_2 und verd. Essigsäure nicht. Letztere liefert bei vorsichtigem Zusatz nur $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ und UO_4 . [PbO_2 , MnO_2 , NiO_2 und CoO_2 entw. stürmisch O; BaO_2 und CdO_2 erst nach längerem Stehen.] — Gef. 52.65% PbO, 37.5 U, 2.85 H₂O₂ (ber. 53.05, 38.06, 2.69). P. MELIKOFF u. L. PISSARJEWSKY (*Ber.* 30, (1897) 2906).

B. *Bleiphosphaturanat*. $4\text{PbO}, 3\text{P}_2\text{O}_5, 8\text{UO}_3, 12\text{H}_2\text{O}$. — *Dewindtit*. — Kanariengelbes Pulver, seltener kompakt, u. Mkr. hellgelbe durchsichtige doppelbrechende sehr dünne rechteckige oder quadratische Blättchen. Brechungsindex höher als der des Methyljodids. $D_{17} 4.8$. Stärker radioaktiv als Kasolit. Gibt im Rohr H_2O ab und wird braunrot; beim Erkalten wieder gelb und unverändert. L. in HNO_3 , H_2SO_4 , HCl mit gelber Farbe (U). A. SCHOEP (*Compt. rend.* 174, (1922) 623).

| | | SCHOEP. | |
|--|-------|---------|-------|
| | | I. | II. |
| PbO | 24.08 | 21.74 | 23.55 |
| P_2O_5 | 11.00 | 10.01 | 10.84 |
| UO_3 | 59.30 | 55.50 | 60.13 |
| H_2O | 5.50 | 5.82 | 5.46 |
| $4\text{PbO}, 3\text{P}_2\text{O}_5, 8\text{UO}_3, 12\text{H}_2\text{O}$ | 99.88 | 99.60 | 99.98 |

I. Gef. Mittel aus mehreren Bestt. an dem gewaschenen und bei 100° getrockneten Mineral, Summe mit 1.32% CaO , 2.75 MgO , 2.06 Al_2O_3 mit sehr wenig Fe_2O_3 , 0.40 Unl.; II. die Verunreinigungen sowie 0.73% H_2O der Gangart abgezogen und auf 100 ber. SCHOEP (625).

C. *Blei, Uran und Kohlenstoff*. a) *Uranylbleiacetat*. $(\text{UO}_2)\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4, x\text{H}_2\text{O}$. α) *Wasserfrei*. — Aus β) in der Leere. ZEHENTER (209). [S. a. unter γ) und δ].

| | Berechnet | ZEHENTER. | |
|-----------------|-----------|-----------|-------|
| | | Gefunden | |
| U | 33.52 | 33.54 | 33.61 |
| Pb | 28.96 | 28.75 | 28.75 |
| C | 13.43 | | 13.43 |
| H | 1.70 | | 1.75 |
| PbUO_4 | 71.43 | 71.11 | 71.19 |

PbUO_4 Rückstand bei der Elementaranalyse. ZEHENTER.

β) *Mit 3 Mol. H_2O* . — Man mischt die durch Filtrieren völlig geklärten Lsgg. von 33 g $(\text{UO}_2)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2, 2\text{H}_2\text{O}$ in 300 ccm schwach w. W. + 15 ccm Essigsäure und 29 g $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2, 3\text{H}_2\text{O}$ in 150 ccm k. W. + 10 ccm Essigsäure, verdampft auf dem Wasserbade oder verdunstet in der Leere über H_2SO_4 , krist. aus h. W. um und trocknet an der Luft. — Schwefelgelbe seidig glänzende Nadeln, häufig in Büscheln. — Verliert das H_2O in der Leere. Bei 100° geringe Zers., bei weiterm Erhitzen goldgelb; in schwacher Rotglut entsteht rotbraunes PbUO_4 , bei starker anscheinend weiter zers. ZEHENTER (208). — Die wss. Lsg. (5% ige, auch 2- und 10% ige) liefert im zerstreuten Tageslicht bei höchstens 5° [$3\text{UO}_3, \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2, 2\text{H}_2\text{O}$], $3\text{H}_2\text{O}$; bei 10° bis 20° sofort eine Trübung, die immer stärker wird, nach Monaten eine blättrige undeutlich kristallinische M. von PbU_2O_7 , dem organischer Stoff beigemischt ist. Beim Verdampfen in einer Schale entsteht 4PbO , $5\text{UO}_3, 4\text{H}_2\text{O}$; beim Kochen am Rückflußkühler aus den 1- bis 5% ig. Lsgg. $5\text{PbO}, 9\text{UO}_3, 10\text{H}_2\text{O}$, aus der 0.1% ig. $\text{PbU}_2\text{O}_7, 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. ZEHENTER (213, 215, 211, 210). — Gef. 6.96 und 7.36% H_2O (ber. 7.03). ZEHENTER (209). [Andere Bestandteile s. unter α].

γ) *Mit 4 Mol. H_2O* . — 1. Aus der Lsg. der beiden Acetate. — 2. Aus der Lsg. des roten PbU_2O_7 (Kochen von PbCO_3 mit $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. [in Essigsäure]). [Wie getrocknet?] — Gelbe sehr feine dünne Prismen (rechtwinklig vierseitige Tafeln mit zweifacher, gegen die Tafelfläche unter etwa 100° oder 111° geneigter Zuschärfung), strahlig vereinigt. — Bei 200° wasserfrei unter beginnendem Verlust von Essigsäure; bei 230° dunkel, dann l. in k. W. mit rotem Rückstand (gef. 65.37%, ber. für PbUO_4 64.93). — Ll. in W. Die Lsg. scheidet beim Erhitzen rotes PbU_2O_7 ab. C. RAMMELSBURG (*Ber. Berl. Akad.* 1882, 882).

| | RAMMELSBURG. | | | | | |
|--|--------------|--------|-------|-------|-------|-------|
| U | 240 | 30.50 | 30.74 | 30.74 | 29.91 | 29.97 |
| 2O | 32 | 4.05 | | | | |
| Pb | 207 | 26.30 | 27.02 | 27.00 | 26.94 | 27.61 |
| 4C ₂ H ₃ O ₂ | 236 | 30.00 | | | | |
| 4H ₂ O | 72 | 9.15 | | | | 9.86 |
| (UO ₂)Pb(C ₂ H ₃ O ₂) ₄ , 4H ₂ O | 787 | 100.00 | | | | |

Das gef. H₂O als Trockenverlust bei 200°. RAMMELSBURG.

δ) Mit 6 Mol. H₂O. — Ziemlich starkes Eindampfen der etwas überschüssiges (UO₂)(C₂H₃O₂)₂ enthaltenden Lsg. gleicher Teile der Acetate in essigsäurehaltigem W. [Wie getrocknet?] — Blaßgelbe Nadeln in Büscheln. Bei 275° wasserfrei. Glühen an der Luft liefert braunes Bleiuranat. Ll. in W. — Gef. 24.93% UO₃, 27.14 PbO, 24.94 C₄H₆O₂, 13.01 H₂O, Summe 100.02 (ber. 34.95, 27.18, 24.76, 13.11). J. WERTHEIM (*J. prakt. Chem.* 29, (1843) 207).

b) 3UO₃, Pb(C₂H₃O₂)₂, 2H₂O, xH₂O. — Die 2 Mol. H₂O sind vielleicht Konstitutions-H₂O. ZEHENTER (215).

α) Ohne Kristallwasser. — Aus β) in der Leere über H₂SO₄. — Rotgelb. Verliert das Konstitutions-H₂O gegen 200° unter geringer weiterer Zers. Diese geht bei höherer Temp. bis zu PbO, 3UO₃. ZEHENTER (214).

| | ZEHENTER. | |
|-----------------------|-----------|----------|
| | Berechnet | Gefunden |
| U | 58.74 | 58.91 |
| Pb | 16.92 | 16.69 |
| C | 3.92 | 3.90 |
| H | 0.81 | 1.07 |
| PbO, 3UO ₃ | 88.72 | 88.73 |

PbO, 3UO₃ als Rückstand bei der Elementaranalyse. ZEHENTER.

β) Mit 3 Mol. Kristallwasser. — Man läßt die 5% ige Lsg. von α, β) im zerstreuten Tageslicht stehen, wobei erst nach 4 bis 5 Tagen allmählich ein gelber Nd. erscheint, filtriert, wäscht einige Male mit k. W., dann mit verd., schließlich mit abs. A. und trocknet an der Luft. Bildet sich auch in 2- und 10% ige Lsg.; bei 10° bis 20° entsteht [vgl. unter α, β)] unreines PbU₂O₇. — Schwefelgelbe Körner, u. Mk. Prismen, oft in Büscheln. W. zers. allmählich. Die Mutterlauge von der Darst. liefert bei weiterm Stehen keinen Nd., im Wasserbade am Rückflußkühler 5PbO, 9UO₃ [S. 654]. — Gef. 4.02 und 3.76% H₂O (ber. 4.23). ZEHENTER (214).

D. Blei, Uran und Silicium. a) PbO, SiO₂, UO₃, 1¹/₃ H₂O. — Natürlich als *Kasolit*. — Ockergelbe undurchsichtige, bisweilen durchscheinende, anscheinend monokline Prismen auf ocker- und bräunlichgelbem körnig-kristallinischem; Strich ockergelb. Stark brechend. Optische Achsenebene senkrecht zur Symmetrieebene. — D.¹⁷ 5.962. Härte 4 bis 5. Nicht so radioaktiv wie Curit [S. 655]. — Beim Erhitzen im geschlossenen Rohr geht W. fort; bei 800° im Luftstrom PbO-Dampf. — L. in HNO₃ gelb; auch l. in H₂SO₄ und HCl unter B. von PbSO₄ und PbCl₂. — Gef. an dichtem frischen (mit etwas Calcit und Dolomit) 36.20% PbO, 9.42 SiO₂, 49.28 UO₃, 3.59 H₂O; außerdem 0.06 CaO, 0.03 MgO, 0.41 Fe₂O₃, 0.85 CO₂. SCHOEP (I, 1476).

b) (Ba, Ca, Pb)(UO₂)₃SiO₆, 6H₂O. — Als solche isomorphe Mischungen können manche Sorten *Gummit*, der im wesentlichen Urauyldihydroxyd ist [s. a. unter A.², S. 655], aufgefaßt werden. — Verliert über H₂SO₄ 1 Mol. H₂O. H. v. FOULLON bei P. GROTH (*Tabell. Uebers. d. Miner., 4. Aufl., Braunsch.* 1898, 167).

Blei und Vanadium.

A. *Blei, Vanadium und Sauerstoff*. A¹. *Bleivanadit*. PbV_2O_6 . *Bleihypovanadat*. — Man fügt $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. zu $\text{K}_2\text{V}_4\text{O}_{10}$ und trocknet bei 100° in CO_2 . Wird $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ benutzt, so löst die frei werdende HNO_3 einen Teil der Verb. blau. — Brauner käsiger Nd. J. K. CROW (*J. Chem. Soc.* 30, (1876) 461).

| CROW. | | | |
|------------------------------------|--------|--------|--------|
| PbO | 57.23 | 57.15 | 57.49 |
| V_2O_5 | 42.77 | 43.01 | 42.74 |
| $\text{PbO}, \text{V}_2\text{O}_5$ | 100.00 | 100.16 | 100.23 |

A². *Bleivanadate*. a) $8\text{PbO}, \text{V}_2\text{O}_5$. *Bzw.* $5\text{PbO}, \text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$. — Aus der Schmelze der Bestandteile. M. AMADORI (*Gazz. chim. ital.* 49, (1919) I, 38).

b) $4\text{PbO}, \text{V}_2\text{O}_5$. *Bzw.* $\text{PbO}, \text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$. — Entsteht aus der Schmelze nicht. AMADORI. Kommt mit der Zn-Verb. zusammen als *Descloizit* vor. [S. unter Pb und Zn.]

c) $3\text{PbO}, \text{V}_2\text{O}_5$. $\frac{1}{3}$ -fach saures Salz. $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$. *Bleiorthovanadat*. — Durch $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ aus der Lsg. von $\text{Na}_3\text{VO}_4, 16\text{H}_2\text{O}$. — Fast weißer, in W. unl. Nd. H. E. ROSCOE (*Phil. Trans.* 160, (1870) II, 317; *Ann. Suppl.* 8, (1872) 109).

| ROSCOE. | | | |
|-------------------------------------|-------|--------|-------|
| 3PbO | 669 | 78.56 | |
| V_2O_5 | 182.6 | 21.44 | 20.91 |
| $3\text{PbO}, \text{V}_2\text{O}_5$ | 851.6 | 100.00 | |

d) $5\text{PbO}, 2\text{V}_2\text{O}_5$. *Basisches Bleipyrovanadat*. $\text{PbO}, 2\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$. — Füllen der Lsg. von $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7, 18\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$. Die Lsg. wird saner. — Hellgelber Nd. ROSCOE. Schmp. (aus der spez. Wärme, Mittel aus 3 Vers.) 731° . TH. CARNELLEY (*J. Chem. Soc.* 33, (1878) 279). Sd. W. löst nicht und zers. nicht. HNO_3 scheidet V_2O_5 ab, das sich beim Erwärmen löst. Unl. in Essigsäure. — Gef. 70.29% Pb, 13.27 V (ber. 69.92, 13.86). ROSCOE.

e) $2\text{PbO}, \text{V}_2\text{O}_5$. *Bleipyrovanadat*. $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$. — Diese Zus. gab man nach älteren (mangelhaften?) Analysen dem *Descloizit*. Jetzt betrachtet man ihn meist als basisches Zinkbleiorthovanadat (s. dieses). PETERS. — Mn- und Fe-haltig als *Brackebuschit* [s. a. unter d)]. — Man gießt $(\text{NH}_4)\text{VO}_3$ -Lsg. in essigsäurehaltige $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. und kocht, wobei der gelbe voluminöse Nd. beträchtlich zusammengeht. — Schwefelgelbe durchsichtige spindelförmliche Prismen, häufig zu sechs- oder achtstrahligen Sternen vereinigt. L. in w. verd. HNO_3 . A. DITTE (*Compt. rend.* 104, (1887) 1707). — Gef. im *Brackebuschit* 4.77% MnO, 1.29 ZnO, 61.00 PbO, 4.65 FeO, 0.42 CuO, 0.18 P_2O_5 , 25.32 V_2O_5 , 2.03 H_2O . F. PISANI (*Bull. soc. franç. minér.* 12, (1889) 41).

f) $3\text{PbO}, 2\text{V}_2\text{O}_5$. *Bleipyrometavanadat*(?). *Wasserfrei* oder mit 1 Mol. H_2O . — Ein Mineral aus den Gruben von Santa Marta enthält etwa 50% Pb und 12 bis 14 V_2O_5 . H. HERRNSCHMIDT (*Compt. rend.* 139, (1904) 635). — In der Natur vorkommende Gemenge mit PbMoO_4 bilden linsenförmige, traubig zusammengehäufte Kriställchen. Dunkel purpurrot, fast schwarz, dunkel hyazintrot, durchscheinend. — Gef. 55.01% PbO, 5.90 Fe_2O_3 + Al_2O_3 + Mn_2O_3 , 1.30 CuO, 20.14 MoO_3 , 11.70 V_2O_5 , 2.21 Sand, 2.94 H_2O . Nach Abzng des MoO_3 mit dem zur B. von PbMoO_4 nötigen PbO und der übrigen Beimengungen bleiben 22.82 PbO auf 11.7 V_2O_5 oder 66.19% PbO, 33.91 V_2O_5 (ber. 64.69, 35.31). L. SMITH (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] 20, (1855) 246). [Vgl. J. A. GENTH (*Am. Phil. Soc.*, 18. 3. 1887)]

Der *Brackebuschit* ist im wesentlichen c) [s. a. dort] oder diese Verb.; nach C. F. BAMMELSBURG (*Handb. Mineralchem.*, 2. Aufl., 1. Ergänzung, Leipzig 1886, 52) $\text{R}_2\text{V}_2\text{O}_8, \text{H}_2\text{O}$, worin R = MnPb, Fe (ber. 4.95% MnO, 62.09 PbO, 5.01 FeO, 25.45 V_2O_5 , 2.50 H_2O). — Gef. 4.77 MnO, 1.29 ZnO, 61.00 PbO, 4.65 FeO, 0.42 CuO, 0.18 P_2O_5 , 25.32 V_2O_5 , 2.03 H_2O , Summe 99.66. DÖRING (*Z. d. Geol. Ges.* 32, (1880) 711).

g) PbO, V_2O_5 . *Bleimetavanadat*. $Pb(VO_3)_2$. — In der Natur als *Dechenit*. — Fällern von $Pb(NO_3)_2$ durch Alkalimetavanadat [vgl. Roscoe (*Ann., Suppl.* 6, (1868) 104)] oder von Bleieisig durch Alkalidimetavanadat, wobei in der Fl. Essigsäure frei wird. Der gelbe Nd. bleibt in der Fl. 24 Stdn., wobei er die Farbe ändert und weniger voluminös wird. BERZELIUS (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 1831, 60; *Pogg.* 22, (1831) 60; *Ann. Chim. Phys.* 47, (1831) 401). $Pb(NO_3)_2$ gibt mit Ammoniumvanadat (mit NH_3 neutralisierter Vanadinsäure) einen hellgelben Nd. in schwach essigsaurer, einen gelblichweißen in schwach amkal. Lsg. A. CARNOT (*Compt. rend.* 105, (1887) 122). — Weiß. Schm. leicht rotgelb und erstarrt beim Erkalten gelb. BERZELIUS. Schmp. über 849° . CARNELLEY (280). — Wl. in W. gelb. — Ll. in schwach erwärmter HNO_3 , auch in verd. Die Lsg. in konz. HNO_3 scheidet beim Kochen ein braunes Pulver ab, das neben Pb einen großen Ueberschuß an V_2O_5 enthält. BERZELIUS. — Na_2S in sd. 10% ig. Lsg. zers. das natürliche leicht und löst V_2O_5 leicht zu einer farblosen Thiosulfat enthaltenden Fl. A. TERREIL (*Bull. soc. chim.* [2] 13, (1870) 115, 116). — Konz. H_2SO_4 zers. unvollständig; schm. $KHSO_4$ zers.; sd. K_2CO_3 -Lsg. nicht. BERZELIUS.

Dechenit bildet rhombische Pyramiden (0.8354 : 1 : 0.6538); meist gelblich- bis dunkelrote, auch nelkenbraune (Strich gelblich bis pomeranzengelb) kristallinische traubige oder dünnschalige Wärzchen; auch pseudomorph nach Bleiglanzoktaedern. D. 5.81 bis 5.83. Härte 3.5 bis 4. Schm. leicht vor dem Lötrohr zu gelblichem Glas. Gibt kein W., aber auf Kohle Pb-Körner, PbO-Beschlag und zuweilen As-Geruch. BERGMANN (*Pogg.* 80, (1850) 393). — Dieselbe Mineralspezies wie Eusynchit und Aräoxen [s. unter Pb und Zn]. BRUSH (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] 24, (1857) 116).

| | BERGMANN. | | NESSLER. | |
|---------------|-----------|--------|----------|--------|
| PbO | 223 | 54.98 | 52.22 | 55.70 |
| V_2O_5 | 182.6 | 45.02 | 47.51 | 45.12 |
| PbO, V_2O_5 | 405.6 | 100.00 | 99.73 | 100.82 |

Dechenit aus Niederschlettenbach im Lautertal (Rheinbayern), dunkelrot, kristallinisch- traubig, D. 5.81; Mittel aus 3 Analysen. BERGMANN. — Aus Zähringen bei Freiburg (Baden), gelbrote Krusten, D. 4.945 (?). NESSLER (*Ber. Nat. Ges. Freiburg* 1854). — Dechenit ist wohl in einem V. auf den Gruben Abendstern und Aetna in Leadville, rot bis zitronenfarben, mit 38.51% PbO, 9.07 ZnO, 2.59 Fe_2O_3 , 0.48 CO_2 , 36.86 SiO_2 , 9.14 V_2O_5 , 2.41 H_2O . M. W. ILES (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 23, (1882) 381. [S. a. nnter Pb, Zn, V.] — ZIPPE's in rhombischen Oktaedern kristallisierender *Vanadit* enthält 54.3% PbO, 45.7 V_2O_5 . TSCHERMAK (*Ber. Wien. Akad.* 44, (1862) 147). Descloizit ist vielleicht veränderter Vanadit. SCHAUPE (*Pogg.* 106, (1859) 355).

h) $PbO, 2V_2O_5$. *Bleidimetavanadat*. — 1. Aus der Schmelze von V_2O_5 in einem Gemenge von PbJ_2 mit NaJ. A. DITTE (*Compt. rend.* 96, (1883) 1050). — 2. Fällern von $Pb(NO_3)_2$ mit $K_2O, 2V_2O_5$. BERZELIUS. — Gelbe durchsichtige kurze Kriställchen. DITTE. Pomeranzengelber Nd. Leicht schmelzbar; beim Erkalten rote M. Etwas l. in W. gelb. BERZELIUS. Verd. HNO_3 färbt rot und löst sehr leicht. DITTE. Sd. K_2CO_3 -Lsg. löst die Hälfte des V_2O_5 . BERZELIUS.

A.⁵ *Bleipervanadat*. $Pb(VO_4)_2$. — Aus gesättigter $(NH_4)VO_4$ -Lsg. (das zu ihrer Darst. benutzte H_2O_2 -W. muß durch $Pb(C_2H_3O_2)_2$ von H_2SO_4 befreit sein) und $Pb(C_2H_3O_2)_2$. Waschen mit H_2SO_4 -freiem H_2O_2 -W.; Trocknen im Exsikkator. — Gelber amorpher Nd. A. SCHEUER (*Z. anorg. Chem.* 16, (1898) 284).

| | Berechnet | | SCHEUER.
Gefunden | |
|----------|-----------|-------|----------------------|-------|
| Pb | 47.36 | 46.93 | 46.94 | 46.90 |
| V | 23.34 | 23.01 | 23.00 | 23.11 |
| Wirks. O | 7.32 | 7.10 | 7.17 | 7.10 |

B. *Bleioxysulfodivanadat*. $Pb_2V_2O_5S_2$. — Aus $Pb_2V_2O_7$ und H_2S erhält man bei voller Rotglut eine Schmelze, die dann, wahrscheinlich zu der

Verb., erstarrt. Gef. Gew.-Zunahme 5.31% (ber. 5.01). — Schwarzes stark glänzendes kristallinisches Pulver. J. LOCKE (*Am. Chem. J.* 20, (1898) 376).

C. *Blei, Vanadium und Halogene.* a) *Bleifluoridvanadat.* $PbF_2 \cdot 3Pb_3(VO_4)_2$. — Die blaugrüne Lsg. von Vanadinsäure in überschüssiger HF löst etwas $PbCO_3$. F. FISCHER u. K. THIELE (*Z. anorg. Chem.* 67, (1910) 313). — Aus der Schmelze der Bestandteile. — Erstarrungspunkt 916°. Bildet mit den Bestandteilen eutektische Gemische. AMADORI.

b) *Bleichloridvanadat.* $PbCl_2 \cdot 3Pb_3(VO_4)_2$. α) *Allein.* — Ist komplexer Vanadatapatit $[Pb\{PbVO_3 \cdot O\}_2 Pb_3]Cl_2$. A. WERNER (*Ber.* 40, (1907) 4449). — In der Natur als *Vanadinit*.

1. Mehrstündiges Schm. von 9 Mol. $PbO \cdot 3V_2O_5$ und 1 $PbCl_2$; langsames Erkaltenlassen. ROSCOE. Kristalle durch Schm. eines innigen Gemischs von V_2O_5 mit PbO und stark überschüssigem $PbCl_2$ bei Dunkelrotglut. Nach dem Erkalten wird das überschüssige $PbCl_2$ herausgel. P. HAUTEFENILLE (*Compt. rend.* 77, (1873) 896). — 2. Aus $PbCl_2$, $(NH_4)_2HPO_4$ und überschüssigem NH_4Cl im Einschmelzrohr wie $PbCl_2 \cdot 3Pb_3(PO_4)_2$ [S. 423]. E. WEINSCHENK (*Z. Kryst.* 17, (1890) 492).

Vanadinit ist hexagonal bipyramidal. Kleine kurze Prismen. 1:0.7122. Wichtigste Formen: m{1010}, c{0001}, a{1120}, x{1011}, u{2131}. (0001):(1011) = 39° 26'. (1011):(0111) = 37° 2'; (1010):(2131) = 30° 51'; (1120):(2131) = 26° 50½'. VRBA (*Z. Kryst.* 4, (1880) 353). [Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1908, II, 827).] Frühere Messungen bei RAMMELSBURG (*Pogg.* 96, (1855) 249; *J. B.* 1856, 872); spätere bei ZEPHAROVICH (*Notiz* 1889, Nr. 9; *Z. Kryst.* 20, (1892) 294), V. GOLDSCHMIDT (*Z. Kryst.* 32, (1900) 563). Kristallographisches auch bei F. A. GENTH u. G. VOM RATH (*Z. Kryst.* 10, (1885) 462). Isomorph mit Pyromorphit, Mimetesit, Apatit. SCHABUS (*Pogg.* 100, (1857) 297). In Beresowsk pseudomorphoren nach Pyromorphit. KOKSCHAROW (*Materialien z. Miner. Russlands* II, 370). Vgl. a. GREY u. LETTSOM (*Brit. Miner.* 1858, 409, 410). Auch nierenförmige Aggregate von fein stengeliger bis faseriger Textur ohne deutliche Spaltbarkeit. Härte 2.75 bis 3. D. 6.66 bis 7.23. Gelb bis bräunlich-orange und braun, auch tief rubinrot bis orangerot; stark fettglänzend, auch nach Glasglanz hinneigend; durchscheinend bis undurchsichtig. Um Saïda (Oran) goldgelbe, teilweise in Rötlichgelb und Orangefarbe übergehende durchsichtige sowie gelbe oder bräunlichgelbe durchscheinende Kristalle. A. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* 31, (1908) 45). Braune fettglänzende hexagonale Säulen als Kruste auf Dolomit am Ostabhang des Gsenger, Niederösterreich. A. SIGMUND (*Miner. Mitt.* [2] 23, (1904) 87). Braune (I.) (D. 6.572) und orangerote (II.) tonnenförmige Kristalle auf der Mammoth-Goldgrube bei Oracle, Pinal Co., Arizona; auch blaßgrüne bis bräunlich-olivengrüne (III.), D. 7.109, als Ueberzug auf Quarz. J. A. GENTH (*Am. Phil. Soc.*, 18. 3. 1887; *Z. Kryst.* 14, (1888) 294 [II]). — Brechungsindices der rubinroten Prismen aus der Old Mammoth-Grube in Arizona: $\omega = 2.354$, $\varepsilon = 2.299$ (C). Pleochroitisch (ω bräunlich rot, ε bräunlich gelb). H. L. BOWMAN (*Miner. Mag.* 13, (1903) 324; *Z. Kryst.* 41, (1906) 419). — Verknistert stark vor dem Lötrohr. Schm. auf Kohle zu einer Kugel, die sich unter Funkenprühen zu Ph reduziert, wobei die Kohle gelb beschlägt. Mit Phosphorsalz in der äußeren Flamme ein rotgelbes, nach dem Erkalten gelbgrünes, in der inneren ein durch Cr grün gefärbtes Glas. Ist CrO in der Schmelze, so wird die Flamme blau. G. ROSE (*Pogg.* 29, (1833) 455). [Vgl. JOHNSTON (*Edinb. J. Sc.* [2] 5, 166; *Schw.* 63, (1831) 119).

Nach (1) graugelb. Kristallinische M., in deren Zwischenräumen Nadeln auftreten, und die, mit W. ausgekocht, ein Kristallpulver abscheidet. Gelbe wachsglänzende (wie das natürliche) hexagonale Prismen ohne Pyramidenflächen. ROSCOE. Gelbe durchsichtige fettglänzende Nadeln (regelmäßiges hexagonales Prisma). HAUTEFENILLE. Nach (2) Kristalle von der Form des Apatits; weniger gnt ausgebildet wie die des künstlichen Pyromorphits [S. 424]. WEINSCHENK. Krist. wohl aus der Lsg. des amorphen in KOH durch Luft-CO₂ zu erhalten. G. CESARÒ (*Bull. Acad. Belg.* 1905, 327). D.¹² 6.707. ROSCOE. Schm. über 802°. TH. CARNELLEY (*J. Chem. Soc.* 33, (1878) 280).

Beim Eindampfen mit HNO_3 auf dem Objektträger wird Vanadinit tief rot. (Unterschied von Endlicht [s. Pb, As, V, S. 690]). A. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* 31, (1908) 44). — CCl_4 verflüchtigt aus dem glühenden Vanadinit V, während PbCl_2 zurück bleibt. (Quantitativ.) P. JANNASCH u. H. F. HARWOOD (*J. prakt. Chem.* [2] 80, (1909) 127; 97, (1918) 93). — Bildet Mischkristalle mit der Fl-Verb., mit Pyromorphiten und Mimetesiten.

AMADORI.

Die Analyse der Verb. nach (1) [deren Zahlen nicht angegeben sind] ergibt 1 Mol. PbCl_2 auf 3 Mol. $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$. HAUTEFUILLE.

| | | | nach | ROSCOE.
(1) | BERZELIUS. | RAMMELSBERG.
natürlich | STRUVE. |
|--|--------|--------|------|----------------|------------|---------------------------|---------|
| 10Pb | 2070 | 72.79 | | 71.78 | 70.52 | 71.20 | 73.76 |
| 2Cl | 71 | 2.53 | | 2.25 | 2.54 | 2.23 | 2.46 |
| 6V | 307.8 | 10.98 | | 11.11 | 15.44 | 9.77 | 12.60 |
| 240 | 384 | 13.70 | | | | | |
| $\text{Pb}_{10}\text{Cl}_2\text{V}_6\text{O}_{24}$ | 2832.8 | 100.00 | | | | | |

Aus Zimapan; noch mit 0.72% Fe_2O_3 . BERZELIUS (*Schw.* 63, (1831) 119). [Gehört hierher das „braune Blei von Zimapan“, das, wie A. v. HUMBOLDT (*Gilb.* 18, (1804) 122, Fußnote) erwähnt, nach DELRIO 80.72% PbO und 14.8 „Erithronium“ enthält?] — Aus Windischkappel. RAMMELSBERG (*Miner. Chem.*, 316). — Aus Beresowsk; noch mit 3.08 P_2O_5 . STRUVE (*Verh. Miner. Ges. Petersb.* 1857; *J. B.* 1859, 804). Weitere Analysen bei C. F. RAMMELSBERG (*Handb. Mineralchem.*, 2. Aufl., Leipzig 1875, II, 290; *Ergänz.* I (1886) 252; II (1895) 863).

| | GENTH. | | GENTH (II). | | KELLER. | COLLIE. | | |
|------------------------|--------|-------|-------------|-------|---------|---------|------|------|
| | I. | II. | I. | II. | III. | | | |
| PbO | 79.43 | 78.36 | 78.31 | 77.49 | 77.47 | 77.96 | 80.0 | 79.6 |
| Cl | 2.39 | 2.49 | | 2.41 | 2.46 | 2.69 | 2.5 | 2.4 |
| V_2O_5 | 17.37 | 18.14 | 17.44 | 16.98 | 17.16 | 18.64 | 16.7 | 16.2 |

Aus Lake Valley, Donna Anna Co., New-Mexico. — I. Von der Sierra Bella, Ueberzug auf Wad aus mkr. bräunlich gelben Kristallen; mit 0.57% P_2O_5 und 0.24 As_2O_5 auf 100 ber.; der Ueberschuß an Pb wahrscheinlich als Cerussit vorhanden. — II. Von der Sierra Grande wachsgelbe, orange gelbe bis hoch orange rote hexagonale Prismen, D. 6.862; die zweite Probe mit 0.39 P_2O_5 und 1.33 As_2O_5 Summe 100.26, GENTH bei GENTH u. VOM RATH (462). — I. (II.) tonnenförmige Kristalle aus der Mammoth-Grube [s. oben]; Summe 100.71 (101.39) mit 0.48 (—) Fe_2O_3 , 0.29 (Spur) P_2O_5 , 3.06 (4.30) As_2O_5 ; III. von H. F. KELLER analysierte grüne Abart, die dem Pyromorphit von Yavapai Co. (Arizona) gleicht; Summe 100.23 mit 0.04 Fe_2O_3 , 0.18 CuO , 0.72 P_2O_5 . GENTH (II). — Körnchen auf Kieselgalmeei in Leadhills, noch mit 1.2 u. 1.4% H_2O (ber. 78.2, 2.5, 19.3). N. COLLIE (*J. Chem. Soc.* 55, (1889) 94).

| | NORDSTRÖM. | GENTH. | | JANNASCH. | | |
|------------------------|------------|---------|---|------------------------|-------|-------|
| Pb | 6.67 | } 78.39 | | | | |
| PbO | 71.99 | | | PbCl_2 9.98 | 9.73 | |
| Cl | 2.34 | | 2.53 | PbO | 69.30 | 68.64 |
| V_2O_5 | 17.61 | | 18.04 | V_2O_5 | 17.66 | 9.73 |
| | 100.00 | 99.57 | $\text{PbCl}_2, 9\text{PbO}, 3\text{V}_2\text{O}_5$ | 99.89 | 99.34 | |

Wachsgelber fettglänzender Vanadinit, Härte 3, aus Bölet (Kirchspiel Udenäs in Westgotland), Summe mit 1.39 Fe_2O_3 . TH. NORDSTRÖM (*Geol. Fören.* 4, (1878) 209, 267; *Z. Kryst.* 4, (1880) 525, 526). — Bräunlich gelbe Kristalle und kugelförmige Gruppen aus Wanlockhead (Schottland). Summe mit 0.27 P_2O_5 und 0.34 As_2O_5 . A. GENTH (*Am. Phil. Soc.*, 2. 10. 1885; *Z. Kryst.* 12, (1887) 492). — Aus Hillsboro (New Mexico), D. 6.88, schwefelgelb; die erste Probe dicke Tafeln, die zweite stengelige Kristalle; erste (zweite) Summe nach P. JANNASCH mit 0.35 (Spur) P_2O_5 , 2.60 (2.03) As_2O_5 . GOLDSCHMIDT (561). — Im Vanadinit der Kupfergrube Bena de Padru bei Ozieri, Sassari, D.^{22.2} 6.78, fand C. RIMATORI 77.97% PbO , 0.95 Cl , 19.55 V_2O_5 , Spur P_2O_5 , Summe 98.97. D. LOVISATO (*Atti dei Linc.* [5] 13, (1904) II, 43; kurz erwähnt [5] 12, (1903) II, 81).

Erheblichere Mengen As_2O_5 führende Arten werden auch als *Endlicht* unterschieden. [S. bei Pb, As, V, S. 690.]

β) *Bleifluoridchloridvanadat*. $\text{Pb}(\text{Fl}, \text{Cl})_2, 3\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_2$. — *Mischkristalle*. — Aus den Schmelzen. AMADORI.

c) *Bleibromidvanadat*. $\text{PbBr}_2 \cdot 3\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$. *Brombleivanadatapatit*. — Ist eine komplexe Verb. $[\text{Pb}(\text{PbVO}_3 \cdot \text{O})_2 \cdot \text{Pb}_3] \text{Br}_2$. A. WERNER (*Ber.* 40, (1907) 4449). — Schm. von 8 T. PbBr_2 , 1 T. V_2O_5 und einem großen Ueberschuß NaBr. Waschen. — Goldgelbe glänzende und durchsichtige hexagonale Flitter, oft baumartig aneinander gelagert. L. in verd. HNO_3 nach Rotfärbung. — Gef. [welcher Bestandteil aus der Differenz?] 13.00% PbBr_2 , 87.00% $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ (ber. 12.56, 87.44). A. DITTE (*Compt. rend.* 96, (1883) 848; *Ann. Chim. Phys.* [6] 8, (1886) 524).

D. *Bleichloridphosphatvanadat*. $\text{PbCl}_2 \cdot 3\text{Pb}_3(\text{P, V})\text{O}_4)_2$. — *Mischkristalle*. — Aus den Schmelzen der Bestandteile. M. AMADORI (*Gazz. chim. ital.* 49, (1919) I, 38).

E. *Vanadiumbleirhodanid* [?]. — $\text{K}_3\text{V}(\text{SCN})_6$ wird durch Bleilsgg. nach einiger Zeit weiß gefällt. A. CIOCI (*Z. anorg. Chem.* 19, (1900) 308).

F. *Calciumphosphat-Bleichloridphosphatvanadat*. — *Calciumvanadopyromorphit*. — In Leadhills traubenförmige M.M., D. 6.9 bis 7.0, Bruch muschlig. — Gef. 15.8% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, 11.4 (10.7) PbCl_2 , 52.0 $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, 19.2 $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$; außerdem 1.6 $\text{Cu}(\text{OH})_2$, 0.6 Unl. N. COLLIE (*J. Chem. Soc.* 55, (1889) 94).

G. *Blei, Vanadium und Molybdän*. G.¹ *Bleimolybdat mit Bleivanadat*. — Natürliche Gemenge s. unter A², f) [S. 658].

G.² *Bleiphosphorvanadinmolybdate*. a) *15-Reihe*. — $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ fällt die konz. Lsg. von 6 $(\text{NH}_4)_2\text{O}$, P_2O_5 , 9 V_2O_5 , 6 MoO_3 , 24 H_2O dunkelrot. S. JACOBOWITZ (*Beiträge zur Kenntnis der Ammoniumphosphorvanadinmolybdate*, *Dissert.*, Bern 1909, 21).

b) *16-Reihe*. α) *Mit 4V₂O₅ : 12MoO₃*. — In k. Lsg. gibt $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ mit 5 $(\text{NH}_4)_2\text{O}$, P_2O_5 , 4 V_2O_5 , 12 MoO_3 , 39 H_2O einen hell orangefarbenen Nd., der beim Erwärmen heller [dunkler? P.] und voluminös wird, H. LAHRMANN (*Beiträge zur Kenntnis der Ammoniumphosphorvanadinmolybdate*, *Dissert.*, Bern 1904, 51); 6 $(\text{NH}_4)_2\text{O}$, P_2O_5 , 4 V_2O_5 , 12 MoO_3 , 24 H_2O (k. gesättigt) einen rotgelben Nd., der sich beim Erwärmen entfärbt, H. STAMM (*Ueber Phosphorvanadinmolybdate*, *Dissert.*, Bern 1905, 23), einen hellorangefarbenen, der beim Erwärmen bräunlich und flockig wird. LAHRMANN (41).

β) *Mit 3V₂O₅ : 13MoO₃*. — $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ fällt aus 5 $(\text{NH}_4)_2\text{O}$, P_2O_5 , 3 V_2O_5 , 13 MoO_3 , x H_2O einen hell orangefarbenen Nd., der beim Erwärmen heller [dunkler? P.] und voluminös wird. LAHRMANN (43).

c) *17-Reihe*. — $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ gibt mit 6 $(\text{NH}_4)_2\text{O}$, P_2O_5 , 4 V_2O_5 , 13 MoO_3 , 37 H_2O in verd. und konz. Lsg. Ndd., die sich beim Erwärmen nicht ändern. F. TOGGENBURG (*Ueber Phosphorvanadinmolybdate*, *Dissert.*, Bern 1902, 35).

d) *18-Reihe*. α) *Mit 7V₂O₅ : 11MoO₃*. — 7 $(\text{NH}_4)_2\text{O}$, P_2O_5 , 7 V_2O_5 , 11 MoO_3 , 34 H_2O wird durch $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ in konz. Lsg. orangefarben, in verd. nicht gefällt. TOGGENBURG (23).

β) *Mit 4V₂O₅ : 14MoO₃*. — $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ gibt mit 8 $(\text{NH}_4)_2\text{O}$, P_2O_5 , 4 V_2O_5 , 14 MoO_3 , 24 H_2O einen hell orangefarbenen Nd., der beim Erwärmen voluminös und dunkler wird. LAHRMANN (46).

e) *19-Reihe*. — 5 $(\text{NH}_4)_2\text{O}$, P_2O_5 , 4 V_2O_5 , 15 MoO_3 , 33 H_2O läßt durch $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ einen hell orangefarbenen Nd. fallen, der beim Erwärmen ohne Farbenänderung voluminös wird. LAHRMANN (55).

Blei und Mangan.

A. *Bleimangan*. — Man schm. Pb und Mn zusammen und erhitzt auf 1500°. R. S. WILLIAMS (*Z. anorg. Chem.* 55, (1907) 31). Reduktion der Oxyde mit Al wie bei Pb-W [S. 641] liefert die Metalle scharf getrennt. STAVENTHAGEN u. SCHUCHARD. — Aus Schmelzen mit 0 bis 10.1% (2.8 At.-%) Pb scheiden sich zunächst Mn-Kristalle aus, bis die letztere Konz. erreicht und der Schmp. von 1228° auf 1197° gesunken ist. Entsprechend findet man auf der andern Seite

bei 1197° 12% Mn im Pb gel. Dazwischen (10 bis 88% Pb) liegt eine Mischungslücke, in der sich die Schmelze in eine Mn-reiche und eine Mn-arme Schicht sondert. Ist während der Krist. des Mn die Mn-reiche Schicht aufgezehrt, so scheidet sich unter Fallen der Temp. aus der Mn-armen Schicht das Mn bis zum Schmp. des Pb allmählich vollständig aus. WILLIAMS. [Nach seinen Angaben Diagramm auch bei K. BORNEMANN (*Metall.* 8, (1911) 361).] — Die Schiffe zeigen bei 10% Mn nur eine Schicht, bei mehr Mn zwei; bei 97.5 bis 90% Mn und in den Mn-reichen Schichten zwischen überwiegenden Mn-Kristallen Pb-Kristallite von außerordentlich verschiedener Größe. Die bleireichen Schichten weisen am Umfange Mn-Kügelchen auf, im Innern häufig gut ausgebildete, ziemlich flächenreiche Mn-Kristalle mit Neigung zur Seigerung. — Nicht magnetisierbar. WILLIAMS. — Eine Pb-Mn-Legierung beschrieb auch J. F. ALLEN (*Chem. N.* 22, 194; *Dingl.* 198, 517; *C.-B.* 1870, 772).

B. Blei, Mangan und Sauerstoff. B.¹ Plumbate. a) Manganometaplumbat. [MnPbO₃.] — Aus Mn(C₂H₃O₂)₂ durch CaPbO₃. M. HÖHNEL (*Arch. Pharm.* 234, (1896) 399). So kaum analysenrein zu erhalten. I. BELLUCCI u. N. PARRAVANO (*Z. anorg. Chem.* 50, (1906) 114). — Grauschwarzes kristallinisches Pulver aus mkr. olivfarbenen durchscheinenden sechseitigen Tafeln. HÖHNEL.

b) 4MnO₂.PbO₂. — Digerieren oder Kochen von überschüssigem Mn(NO₃)₂ oder MnCl₂ mit PbO₂. — Schwarzer Nd. W. GIBBS u. PARKMAN (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] 39, (1865) 58). — Spez. Widerstand des unter etwa 10 000 Atm. gepreßten Pulvers 10⁴ σ = 7000 (1 + 0.0014 t). Er nähert sich dem des MnO₂, sein Temp.-Koeffizient dem des PbO₂. F. STREINTZ (*Ann. Phys.* [4] 9, (1902) 862). — Gef. im wasserhaltigen 35.10% Mn, 32.49 Pb, 24.87 O, 7.52 H₂O; im wasserfreien 37.96 Mn, 35.13 Pb, 26.91 O (ber. 37.48, 35.26, 27.26). PARKMAN.

B.² Verbindungen der Mangansäuren. a) Manganite. a¹) Von nicht angegebener Zusammensetzung. — MnO schm. mit PbO zu einem grünen Glase, das sich an der Luft höher oxydiert und braunrot wird. BERTHIER.

a²) PbMnO₃.H₂O. — Aus PbMnO₄, wenn dieses zum Oxydieren oder Bleichen benutzt wird. — Erhitzen an der Luft führt in PbMnO₄ über. Neutrale und alkal. Fl. lösen und zers. nicht. A. JOLLES (*D. R.-P.* 41 348, 28. 10. 1886).

a³) PbO,3MnO₂. Bleiorthomanganit. PbMn₃O₇. — Im natürlichen ist ein Teil des Pb durch Mn vertreten. (Mn,Pb)Mn₃O₇. — Coronadit aus dem Coronado-Gänge im Clifton Morenci-Bezirk, Arizona. — Schwarz mit bräunlich-schwarzem Strich, feinfaserig. Härte etwa 4, D.²² 5.246. — Gef. nach Abzug von 0.34% MoO₃ als PbMoO₄: 6.11% MnO, 26.96 PbO, 56.68 MnO₂; außerdem 0.10 ZnO, 0.91 FeO, 0.05 CuO, 1.03 H₂O. W. LINDREN u. W. F. HILLEBRAND (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 18, (1904) 448; *U. S. Geol. Surv. Bull.* 262, (1905) 42). Ein natürliches Manganbleimanganit aus Sardinien ist eisenhaltig. [S. ds. Handb. IV, 3.]

a⁴) PbO,5MnO₂. — Man erhitzt ein inniges Gemenge von KMnO₄ mit etwas überschüssigem PbCl₂ im Tiegel auf Rotglut und wäscht KCl und überschüssiges PbCl₂ durch sd. W. und Dekantieren fort. — Schwarzes dichtes kristallinisches Pulver. Konz. Säuren greifen nicht an. Königswasser löst. J. RISLER (*Bull. soc. chim.* [2] 30, (1878) 112).

| | Berechnet | RISLER.
Gefunden | |
|----|-----------|---------------------|-------|
| Pb | 31.41 | 32.3 | 30.50 |
| Mn | 41.88 | 39.0 | 40.42 |

b) Manganat. PbMnO₄.2H₂O. — 1. Aus äq. Mengen Pb(C₂H₃O₂)₂ und K₂MnO₄ in der Kälte. JOLLES. — 2. Kann auf dieselbe Weise wie Fe₂(MnO₄)₂.

bzw. $MnFe_4(MnO_4)_2$; durch Erwärmen gemischter Mn^{II} -Pb-Lsg. in starker HNO_3 mit festem $KClO_3$ nicht erhalten werden. J. B. HANNAY (*J. Chem. Soc.* 33, (1878) 270). — Schokoladenbraunes Pulver. Bei 150° wasserfrei und dunkelbraun. Oxydiert und bleicht stark. Z. B. setzt man die Verreibung in W. zu sd. $K_4Fe(CN)_6$ - oder Farbstoff-Lsg. JOLLES.

c) *Permanganat*. — $KMnO_4$ gibt mit $Pb(NO_3)_2$ einen brannen Nd., l. in k. HNO_3 braun. FORCHHAMMER.

C. *Blei, Mangan und Schwefel*. a) $3Mn_2S_3PbS$ [?]. — *Plumbomanganit*, wahrscheinlich vom Harz (Universität Glasgow), stahlgrau, bronzefarbig angelauten, kristallinisch, D. 4.01, hat 49.00% Mn, 30.68 Pb, 20.73 S, Summe 100.41 (ber. 49.62, 31.13, 19.25). J. B. HANNAY (*Miner. Mag.* 1, (1877) 149; *Z. Kryst.* 3, (1879) 109).

b) *Manganosulfid mit Bleisulfid*. — *Manganhaltiger Bleiglanz* aus Hartenrod bei Gladenbach (Hessen) bildet bleigraue (Strich schwarzgrau) stark metallglänzende Häufungen von Würfelchen, Härte 2.5, D. 7.11; enthält 1.13 (1.26)% Mn, 83.45 (83.58) Pb, 0.83 (0.83) Fe, 0.14 (0.14) Ag, 13.70 (13.90) S. FR. SANDMANN (*Ann.* 89, (1854) 371).

D. *Blei, Mangan und Halogene*. a) *Manganbleichlorid*. — Die gemischten Schmelzen von $MnCl_2$ und $PbCl_2$ geben ein einfaches Eutektikum bei etwa 70 Mol.-% $PbCl_2$ und 408° . Kristallisationsbeginn:

| Mol.-% $PbCl_2$ | 0 | 5 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 80 | 90 | 95 | 100 |
|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| t° | 650 | 635 | 627 | 600 | 574 | 540 | 510 | 463 | 429 | 460 | 485 | 495 |

C. SANDONNINI u. G. SCARPA (*Atti dei Linc.* [5] 20, (1911) II, 67).

b) *Manganbleijodid*. $Mn_2PbJ_6 \cdot xH_2O$. α) *Wasserfrei*. — [Wohl aus β] bei 100° . P.] Bildungswärme $2MnJ_2 + PbJ_2 = 1.5$ WE. — Lösungswärme in 40 T. W. von $15^\circ + 43.9$ WE. A. MOSNIER (*Ann. Chim. Phys.* [7] 12, (1897) 409).

β) *Mit 3 Mol. H_2O* . — Aus der gesättigten Lsg. von PbJ_2 in sd. konz. MnJ_2 -Lsg. nach dem Eindampfen zur Sirupdicke. Bildungswärme $+48.1$ WE. — Bräunlichrote kleine Kristalle. W. und A. scheiden PbJ_2 ab. Lösungswärme -8.5 WE. MOSNIER (408).

| | MOSNIER. | | |
|-------------------------|----------|-------|-------|
| Mn | 9.70 | 9.58 | 9.62 |
| Pb | 18.27 | 18.08 | 18.12 |
| J | 67.25 | 66.98 | 67.05 |
| H_2O | 4.76 | 4.70 | 4.72 |
| $Mn_2PbJ_6 \cdot 3H_2O$ | 99.98 | 99.34 | 99.51 |

E. *Bleisalze der Mangancyanwasserstoffsäuren*. a) *Bleimanganocyanid*. — $K_4Mn(CN)_6$ gibt mit Bleisalzen einen gelben Nd., der leicht zu trocknen und unverändert aufzubewahren ist. A. DESCAMPS (*Ann. Chim. Phys.* [5] 24, (1881) 193).

b) *Bleimanganicyanid*. — $K_2Mn(CN)_6$ fällt Bleisalze braun. C. RAMMELSBERG (*Pogg.* 42, (1837) 114).

F. *Blei, Mangan und Silicium*. a) *Allein*. a¹) $(Mn,Pb)_3Si_2O_7$. — *Barysilit* [S. 610] der Harstiggrube enthält 3.5% MnO. A. SJÖGREN u. C. H. LUNDSTRÖM (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 1888, 7; *N. Jahrb. Miner.* 1890, I, 24). — Aus den Jakobsberger Mn-Gruben blaßgelbe diamant- bis fett- oder glasglänzende Platten, D. 6.53, Härte 4. Der krist. (mehr derbe) nach R. MAUZELIUS (N. SAHLBOM) mit 3.05 (2.83)% MnO, 77.63 (77.70) PbO, 16.61 (16.50) SiO₂, Summe mit Verunreinigungen, z. B. 1.75 (0.52) CaO, 99.95 (99.87). G. FLINK (*Ark. Kem. Min.* 6, (1916/17) 1; *N. Jahrb. Miner.* 1922, I, 27).

a²) $Mn_2O_3 \cdot 2PbO \cdot 2SiO_2$. *Oder* PbO, MnO_2, SiO_2 . — Natürlich als *Kentrolith* (von *κέντρον*, Stachel). — Dunkler rötlichbraune (Pulver kaffeebraun) rhombische Prismen mit {110}, {111}, {100}, a:b:c = 0.633:1:0.784, deutlich spaltbar nach {110}.

gewöhnlich etwa parallel zu Gruppen (stachelartig) vereinigt. D. 6.19; Härte 5. Der frische Bruch wird an der Luft allmählich schwarz. Schm. vor dem Lötrohr auf der Kapelle zu einer schwarzen M. L. in verd. HNO₃ (1 : 3 Vol.) unter Hinterlassung eines schwarzen, Mn und Si enthaltenden Rückstandes. L. in HCl unter Entw. von Cl und Abscheidung von SiO₂. VOM RATH u. DAMOUR (*Bull. soc. franç. minér.* 3, (1880) 113); A. DAMOUR u. G. VOM RATH (*Z. Kryst.* 5, (1881) 32). — Ueber schwedischen s. G. NORDENSKIÖLD (*Geol. Fören.* 16, (1894) 153); G. FLINK (*Ark. Kem. Min.* 5, (1914) Nr. 10; 6, (1916/17) Nr. 21, 136).

| | Berechnet für | | DAMOUR. | | RIMATORI. |
|--|--|--|---------|---------|-----------|
| | Mn ₂ O ₃ , 2PbO, 2SiO ₂ | MnO ₂ , PbO, SiO ₂ | | | |
| Mn ₂ O ₃ (MnO ₂) | 21.83 | (23.52) | 22.26 | (24.50) | (18.87) |
| PbO | 61.59 | 60.27 | 59.79 | | 60.02 |
| SiO ₂ | 16.58 | 16.21 | 15.95 | | 17.71 |
| | 100.00 | 100.00 | 98.00 | 100.24 | 100.27 |

Aus Süd-Chile. DAMOUR. — Aus Bena de Padru bei Ozieri (Sassari), braunrote bis fast schwarze Kriställchen, D._{16.3} 5.43, Härte 4. Summe mit 0.33% CaO, 1.55 Fe₂O₃, 1.79 H₂O; auch Spuren von MgO und CuO. RIMATORI bei D. LOVISATO (*Atti dei Linc.* [5] 14, (1905) I, 696).

Ueber noch mehr Fe enthaltende Arten s. ds. Handb. IV, 3. Ersetzt Fe^{III} vollständig das Mn^{III}, so bezeichnet man das Mineral als *Melanotekit*.

b) *Mit Calcium.* — 4(Ca, Mn, H₂)O, 5PbO, 5SiO₂ oder 3(Ca, Mn, H₂)O, 4PbO, 4SiO₂. — Eine dieser Formeln hat def *Ganomalith* [S. 615]. G. CESARO (*Mem. Soc. Sci. Lidge* [3] 5, (1904) 1; *Z. Kryst.* 42, (1907) 201). Solcher von Jakobsberg enthält 2.29% MnO. — *Glaukochroit* (CaMnSiO₄) von Franklin, N. J., enthält 1.74% PbO. S. L. PENFIELD u. C. H. WARREN (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 8, (1899) 359; *Z. Kryst.* 32, (1900) 233).

| | SAHLBOM. | |
|------------------|----------|----------------|
| | I. | II. |
| CaO | 10.42 | 7.31 |
| MnO | 2.88 | 2.78 |
| PbO | 66.53 | 70.14 |
| SiO ₂ | 17.74 | 17.21 |
| | 99.11 | 98.49 [98.39?] |

Möglichst reiner Ganomalith I. von Jakobsberg, II. Långban, optisch negativ. Summen mit verschiedenen kleinern Beimengungen. N. SAHLBOM bei G. FLINK (*Ark. Kem. Min.* 6, (1916/17), Nr. 21, 1; *N. Jahrb. Miner.* 1922, I, 26).

c) *Mit Magnesium und Calcium.* — Für ein solches Silikat wurde ursprünglich *Ganomalith* gehalten. — *Barysilit* [S. 610] hat die genaue Formel (Ca, Mg, Mn, H₂)O, 4PbO, 3SiO₂. CESARO.

G. *Blei, Mangan und Vanadium.* 7MnO, 4PbO, 2V₂O₅, 3H₂O. — *Pyrobelonit*. — Von πυρ = Feuer und βελόνη = Nadel. — Radialstrahlige erbsengroße Häufungen tief roter haarfeiner Nadeln, rhombisch-prismatisch, a : b : c = 0.80402 : 1 : 0.65091. Pulver orangegelb oder rötlich. D. 5.377; Härte 3.5. Steht dem Descloizit [Zn₂(OH)VO₄] nahe. — Gef. von R. MAUZELIUS in dem von Långbanshyttan im Mittel aus 2 Analysen an 0.48 g Material 25.01% MnO, 48.82 PbO, 20.03 V₂O₅; ferner 0.79 CaO, 0.60 MgO, 0.47 FeO, 0.05 P₂O₅, 0.21 SiO₂, sodaß 3.02 H₂O bleiben. G. FLINK (*Geol. Fören.* 41, (1919) 433; *N. Jahrb. Miner.* 1922, I, 35).

Blei und Arsen.

I. *Blei und Arsen allein und mit Sauerstoff.* A. *Arsenblei. Bleiarsenide.* A.¹ *Allgemeines und Verschiedenes.* — *Bleischrot* enthält 0.4 bis 3.0% As, BOLLEY; mit abnehmender Feinheit 0.2 bis 0.35%. B. KERL (*Muspratt's Chem., 4. Aufl., Braunschweig* 1888, I, 1647).

a) *Darstellung.* — [S. a. unter A.²] — 1. Zweimaliges Pressen des Gemenges unter 6500 Atm. W. SPRING (*Bull. Acad. Belg.* [3] 5, 229; *Ber.* 16, (1883) 324). — 2. Eintragen von As in schm. Pb. Keine Feuererscheinung. BOLLEY. Schm. von Pb mit As, mit Borsäure, A. DESCAMPS (*Compt. rend.* 86, (1878) 1065); mit etwas Tierkohle im luftleeren zugeschm. Porzellangefäß. Mit über 60% As. W. HEIKE (*Intern. Z. Met.* 6, (1914) 50). Bleireiche Legierungen aus der mit 34% As und Pb unter Durchmischen mit CO₂. K. FRIEDRICH (*Metall.* 3, (1906) 42). — 3. Einw. von As-Dämpfen auf Blei. DESCAMPS; G. A. KÖNIG (*Z. Kryst.* 38, (1904) 544). — 4. Reduktion von Pb₃(AsO₄)₂ im Kohlentiegel, FOURNET; durch KCN. DESCAMPS.

b) *Das System.* — Die Metalle sind (bis 82.3 At.-% As) fl. vollkommen mischbar. Verbb. treten [im Gegensatz zu den Angaben unter A.²] nicht auf. Mischkristalle erscheinen auf der Bleiseite nicht, auf der As-Seite höchstens in geringem Grade. Eutektikum bei 8.25 At.-% As und 288°. HEIKE (57). Im fl. Zustande und während des Abkühlens (auch bei schnellem) entmischen sich die Legierungen. Ihr Schmelzdiagramm (0 bis 34.4% As) besteht aus einer eutektischen Graden bei 292° und zwei auf ihr sich schneidenden Kurvenstücken. Das kürzere setzt beim Erstarrungspunkt des Pb ein. Der Beginn der Krist. wird durch As zunächst erniedrigt und steigt dann (vom Eutektikum bei 2.5 bis 3% As ab) wieder. Das nach der As-Seite gerichtete Kurvenstück wird nicht horizontal und fällt nicht ab. Der Höchstpunkt der Kurve und die Zus. des auf der As-Seite sich ausscheidenden Körpers konnten nicht festgestellt werden. FRIEDRICH (52). Das Maximum der Liquidus bei 34.4% As und 563° dürfte intermediären Kristallen von der Zus. Pb₃As₄ entsprechen. W. GUERTLER (*Metallographie*, Berlin 1912, I, 863). Der Schmp. des Pb sinkt durch 0.38 bis 4.9 At.-% Pb bis auf 291.75°; atomare Erniedrigung 5.9 (5.33). C. T. HEYCOCK u. F. H. NEVILLE (*Chem. N.* 62, (1890) 280; *Proc. Chem. Soc.* 6, (1890) 158; *J. Chem. Soc.* 61, (1892) 888). [S. a. S. SHERTSCHUSHNY (*J. russ. phys. Ges.* 37, (1905) 1283).] Der Verlauf der Potentialkurve gegen Pb in n.Pb(NO₃)₂ [s. unter c)] deutet darauf hin, daß sich Pb in festem As löst, nicht auf das Bestehen von Verbb. N. PUSCHIN (*J. russ. phys. Ges.* 39, (1907) 869; *C.-B.* 1908, I, 108).

c) *Eigenschaften.* — Die spröde Legierung nach (2) unter a) mit 1/6 T. As hat blättriges Gefüge. BOLLEY. Die Sahliffe zeigen u. Mk. Bleikristalle (durch verd. HNO₃ dunkel) nur unten oder in allen Zonen, in diesen dann mit As-Kristallen, die an der Oberfläche allein in einem Eutektikum auf-treten können, das sich meist in einen hellen und einen dunkeln Körper auflöst. FRIEDRICH (50). Nach (4) unter a) mit weißem Bruche und halber Dehnbarkeit. FOURNET. — Durch geringen Zusatz von As erhält das geschm. Pb die Fähigkeit, beim Gießen Tropfen zu bilden, die nach dem Erstarren rund sind (die von Pb-Sn ei- oder nadelförmig). KERL. [Näheres über diese Erzeugung von *Schrot* oder *Bleihagel* in den Handbüchern der mech. Technologie, auch bei KERL.] — Tempp. der beginnenden Erstarrung [die eingeklammerten Zahlen von einer andern Vers.-Reihe wie die übrigen] nach FRIEDRICH (44):

| | | | | | | | | | | | | |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-------|-----|-------|-------|--------|------|------|
| %As | 0 | 0.4 | 0.8 | 1.2 | 2.0 | (3.3) | 4.0 | (10) | (20) | (26.3) | 27.2 | 34.4 |
| t° | 327 | 323 | 319 | 309 | 292 | (317) | 337 | (411) | (482) | (513) | 531 | 263; |

nach HEYCOCK u. NEVILLE:

| | | | | | | | | | | | | |
|--------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|------|
| At.-% As | 0.0708 | 0.226 | 0.364 | 0.528 | 0.763 | 1.271 | 2.092 | 4.544 | 8.102 | -0.378 | 0.950 | 5.00 |
| Atom. Abfall | 4.94 | 5.97 | 6.02 | 5.91 | 5.75 | 5.74 | 5.60 | 5.22 | 4.38 | -6.00 | 5.94 | 5.18 |

Das As-Mol. scheint sich fortschreitend zu polymerisieren. HEYCOCK u. NEVILLE. Nach HEIKE (50):

| | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------|------|-----|-----|-------|------|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Gew.-% As | 0.2 | 1 | 2 | 3 | 4 | 6 | 10 | 20 | 26 | 28 | 30 | 40 | 54.1 | 62.8 |
| At.-% As | 0.55 | 2.7 | 5.3 | 7.8 | 10.3 | 15 | 23.5 | 40.8 | 49.2 | 51.8 | 54.2 | 64.8 | 76.5 | 82.3 |
| t° | 319 | 307 | 296 | (288) | 309 | 346 | 382 | 453 | 499 | 511 | 525 | 591 | 669 | 709 |

Die Seigerung ist bei wenig As (z. B. 6%) stark und nimmt mit wachsendem As-Gehalt ab. HEIKE (53). — Das Pb läßt sich nicht vollständig ausschm., weil sein Schmp. zu nahe bei dem des Eutektikums liegt. FRIEDRICH (52). — Längeres Weißglühen im Kohlentiegel entfernt As völlig. FOURNET. — Potential gegen Pb in n.Pb(NO₃)₂ nach PUSCHIN:

| | | | | | | | |
|-----------|----|----|-----|-----|------|------|-------|
| At.-% As | 15 | 34 | 42 | 50 | 62 | 75 | 100 |
| Millivolt | 0 | —4 | 6.4 | 7.3 | 16.2 | 20.0 | 380.0 |

— Sehr unbeständig an der Luft. Aufbewahren in ausgekochtem W. oder einem Kohlenwasserstoff. DESCAMPS. Die sehr lebhaft glänzenden arsenreicheren Legierungen laufen an der Luft bald an. HEIKE (53). Legierungen mit höchstens 3 bis 4% As widerstehen (nach dem Pressen zu Rohren) Säuren besser als das teurere Pb-Sb. „REICHER TROST“ (*Met.* 1919, 299, 301). H₂SO₄ von 66° Bé. verhält sich gegen die Legierung mit 10% As sehr ähnlich wie gegen die mit 10% Sb. Die Zers. ist langsam und hört bei 240° auf. A. BAUER mit P. v. MERTENS (*Ber.* 8, (1875) 211; *Dingl.* 216, (1875) 322).

A.² *Einzelne Legierungen.* — Verbb. bestehen nicht. [S. unter A.¹] Die folgenden Formeln geben also nur die Zus. an. PETERS.

a) Pb₃As. — Einw. von As-Dämpfen auf geschm. Probirblei (20 Stdn.). [Genauerer bei Cu₃As (ds. Handb. V, 1, 1224)]. — Hämmerbar. Bei Kerben und scharfen Umbiegen Bruch mit gleichmäßigem sehr feinem Korn. — Gef. 96.10% Pb, 3.75 As, Summe 99.85, Pb : As = 9.27 : 1. KÖNIG.

b) Pb₂As. — Erhitzen von Pb₃As₂ in Borsäure. — Gef. 15 bis 16% As. DESCAMPS.

c) Pb₃As₂. — [Im Original Druckfehler in der Formel.] — Höheres Erhitzen von Pb₃As₄ in Borsäure. — D. 9.76. — Gef. etwa 80% Pb. DESCAMPS.

d) PbAs. — Reduktion von Pb₃(AsO₄)₂ durch KCN. — D. 9.55. Glänzend. DESCAMPS.

e) Pb₃As₄. — 1. Man läßt überschüssiges As auf Pb in Ggw. von Borsäure bei möglichst niedriger Temp. wirken, bis sich keine As-Dämpfe mehr entw. — 2. Man führt im H-Strom As-Dämpfe auf geschm. Pb im Schiffchen. Weniger gut als (1). — D. 9.65. DESCAMPS. — [Ist diese D. und die von d) richtig, so müßte e) mehr Pb als d) enthalten. PETERS.]

B. *Bleiarsenite.* B.¹ *Kristalloid.* a) *Von nicht angegebener Zusammensetzung und Allgemeines.* — [Auch SIMON (s. unter c) gibt keine Formel an.] — Aus AsCl₃-Lsg. durch bleihaltigen Eisenkies in Kristallen. E. MASING (*Pharm. Z. Rußl.* 28, (1889) 753). — L. in NaOH; unl. in KOH. A. REYNOSO (*Compt. rend.* 31, (1850) 68). [S. a. unter b.)] Unl. in NH₃ und NH₄-Salzen (auch dem Arsenit). WITSTEIN. [Gilt dies für c)?] — Anw. als insektentötende Mittel, die bei 2%ig. Verd. unschädlich für Menschen und Haustiere sind. F. HERRMANN (*Landw. Jahrb.* 56, *Ergänz.* 1, 99, C.-B. 1921, III, 503).

b) 3PbO, As₂O₃, xH₂O. *Bleiorthoarsenit.* Pb₃(AsO₃)₂, xH₂O. α) *Wasserfrei.* — Teilweise [oder immer?] wasserhaltig. — 1. Man fügt zu überschüssiger Pb(NO₃)₂-Lsg. Na₂As₂O₄ und trocknet an der Luft. So mit etwa 7% H₂O. C. REICHARD (*Ber.* 31, (1898) 2166 [II]). — 2. Aus Bleiessig [2PbO, Pb(C₂H₃O₂)₂] durch sd. wss. As₂O₃, O. B. KÜHN (*Arch. Pharm.* 119, (1852)

267); durch saure Kaliumarsenitlsg. FILHOL (*J. Pharm. Chim.* [3] 14, (1848) 331; *Ann.* 68, (1848) 311); C. REICHARD (*Ber.* 27, (1894) 1024 [I]). — 3. Aus Alkaliplumbitlsg. durch alkal. Lsg. von As_2O_3 . A. STRENG (*Ann.* 129, (1864) 241). Das Alkali läßt sich nicht völlig fortwaschen. STAVENHAGEN.

Nach (1) weißes Pulver, REICHARD (II); (2) weißer Nd., anfangs feinkörnig, dann flockig. KÜHN. — Am Licht langsame Schwärzung. KÜHN. Der weiße Nd. nach (2) wird beim Trocknen an der Luft grau bis schwärzlich (wahrscheinlich B. von Pb_2O). REICHARD (I). — Erhitzen färbt den wasserhaltigen Nd. (1) ohne Abspaltung von As_2O_3 dunkelgelb, dann schwarz und schm. an den Rändern, die dabei rotbraun werden. Die erkaltete M. ist gelbgrünlich, mit muscheligen Bruch. Der Nd. (2) schm. in Rotglut unter Aufblähen und Verlust von wenig As_2O_3 zu einer gelbgrünen M., die nach dem Erkalten grauschwarz wird. REICHARD. — W. löst kaum, entzieht beim Kochen etwas As_2O_3 . Nicht völlig unl. in KOH. KÜHN. — Unl. oder äußerst schwierig l. in KOH, ll. in NaOH. Entw. aus NH_4 -Salzen schon in der Kälte lebhaft NH_3 . REICHARD (I). — Ll. in HNO_3 und in Essigsäure. KÜHN.

| REICHARD. | | | | | | | |
|------------------------------------|----------|-------|--------|-------------------------------|-----|--------|-------|
| | nach (1) | | (2) | | | | KÜHN. |
| | | | | | | | (2) |
| Pb | 71.56 | 71.62 | 71.15 | | | | |
| As | 17.33 | 17.40 | 17.54 | 3PbO | 669 | 77.17 | 75.53 |
| O | 11.11 | | 11.31 | As_2O_3 | 198 | 22.83 | 21.25 |
| $\text{Pb}_3\text{As}_2\text{O}_6$ | 100.00 | | 100.00 | 3PbO, As_2O_3 | 867 | 100.00 | 98.57 |

Die ersten Zahlen ber. von REICHARD (I); REICHARD (II) ber. 71.62% Pb, 17.30 As. — [(1), und auch (2)?, wohl bei 130° getrocknet. In (2) wohl O aus der Differenz.] — Summe einschließlich 0.51 Sb_2O_3 , 1.28 H_2O . STRENG.

β) Mit 1 Mol. H_2O . — Aus verd. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. und K_3AsO_3 . Trocknen an der Luft. — Weißer Nd. Beim Erhitzen sehr bald schwarz. Wl. in W.; ll. in verd. Säuren. — Gef. 75.02% PbO, 22.54 As_2O_3 , 1.99 H_2O , Summe 99.55 (ber. 75.57, 22.40, 2.03). A. STAVENHAGEN (*J. prakt. Chem.* 159, bzw. [2] 51, (1895) 33).

c) $2\text{PbO}, \text{As}_2\text{O}_3$. *Bleipyroarsenit*. $\text{Pb}_2\text{As}_2\text{O}_5$. — 1. Man läßt As_2O_3 durch glühendes PbO streichen. Die M. kommt schnell in glühenden Fluß. Bei anderm Verhältnis der Stoffe wird etwas Pb reduziert oder sublimiert etwas As. J. F. SIMON (*Pogg.* 40, (1837) 435). Es entsteht ein Gemenge aus PbO, As_2O_3 und As_2O_5 . STAVENHAGEN (34). — 2. Aus einem normalen Bleisalz und $\text{K}_4\text{As}_2\text{O}_5$. FILHOL. Am geeignetsten. STAVENHAGEN (34). — 3. Man setzt $\text{K}_2\text{As}_4\text{O}_7$ zu $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, löst den mech. mit niedergerissenes As_2O_3 enthaltenden Nd. in Essigsäure, fällt mit NH_3 und trocknet bei 130°. REICHARD (I, 1023). — 4. Aus Bleiessig durch eine gesättigte Lsg. von As_2O_3 in NH_3 . BERZELIUS (*Ann. Chim. Phys.* 11, (1819) 233). Brauchbar. STAVENHAGEN (34). — 5. Man setzt mit überschüssigem NH_3 vermischte Lsg. von 2 Mol. $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ zu der wss. von 1 Mol. As_2O_3 und trocknet bei 100°. CH. L. BLOXAM (*J. Chem. Soc.* 15, (1862) 218; *J. prakt. Chem.* 87, (1862) 117).

Nach (1) schwefelgelbe email- oder glasartige leichtfl. M., SIMON; sonst weiß. — Das weiße Pulver nach (4) schm. unter Verlust von gebundenem H_2O zu einem gelblichen sehr idioelektrischen Glase. BERZELIUS. Selbst in größter Hitze unverändert. SIMON. Beim Glühen Reduktion unter Entw. von As_2O_3 und Schwärzung. REICHARD (I, 1024). — Entw. aus NH_4 -Salzen schon in der Kälte NH_3 und geht in basische Bleisalz über. REICHARD (I, 1024). — Anw. s. unter a) [S. 667].

| | REICHARD. | | BERZELIUS. | | | |
|--|-----------|--------|--------------------------------------|-----|--------|-------|
| Pb | 64.28 | 64.04 | 2PbO | 446 | 69.26 | 68.7 |
| As | 23.29 | 23.12 | As ₂ O ₃ | 198 | 30.74 | 31.3 |
| O | 12.43 | 12.84 | 2PbO, As ₂ O ₃ | 644 | 100.00 | 100.0 |
| Pb ₂ As ₂ O ₈ | 100.00 | 100.00 | | | | |

[O von REICHARD, As₂O₃ von BERZELIUS wohl aus der Differenz gef.]

d) 3PbO, 2As₂O₃, 3H₂O. *Bzw.* Pb₃H₆(AsO₃)₄(?). — Aus Pb(NO₃)₂ und K₂O, 2As₂O₃ oder 2Na₂O, 3As₂O₃. Trocknen bei 100°. BLOXAM. Mit Alkaliarsenit und überschüssigem As₂O₃ nicht zu erhalten. STAVENHAGEN (35).

e) PbO, As₂O₃. *Bleimetaarsenit.* Pb(AsO₂)₂. — 1. Aus Pb(C₂H₃O₂)₂ und sd.-gesättigtem wss. As₂O₃. KÜHN. — 2. Aus normalem Bleisalz durch eine sd.-gesättigte Lsg. von As₂O₃ in NH₃. BERZELIUS. Branchbar. STAVENHAGEN (34). Aus verd. Lsgg. A. SCHAFARIK (*Ber. Wien. Akad.* [II] 47. (1863) 256). — 3. Aus normalem Bleisalz und KAsO₂. FILHOL. — Weißes Pulver, BERZELIUS; grobkörniges, u. Mk. warzig-rauhe Kugeln aus konzentrisch gelagerten Prismen. D.²³ 5.85. SCHAFARIK. U. Mk. nicht kristallinisch. STAVENHAGEN (34). — Wird beim Reiben im Mörser stärker el. als S. — Schm. beim Erhitzen unter Verlust von etwas As₂O₃ und gebundenem H₂O zu einem gelblichen sehr idioelektrischen Glase. Swl. in W. — Gef. 52.64% PbO, Rest As₂O₃ (ber. 53.47). BERZELIUS.

B.² *Kolloides Arsenit.* — Man versetzt die Lsg. von 2 g lysalbinsaurem Na in 20 ccm W. mit Pb(C₂H₃O₂)₂-Lsg., so lange ein Nd. entsteht, filtriert, wäscht mit ausgekochtem W., löst in stark verd. NaOH, versetzt mit Na₂HAsO₃, läßt die weiße milchige Fl. mehrere Stdn. stehen, filtriert, dialysiert, auch noch nach beträchtlichem Sedimentieren, bis das Außenwasser frei von As ist, engt das im auffallenden Lichte milchigweiße, im durchfallenden gelbweiße Filtrat auf dem Wasserbad etwas ein, versetzt mit abs. A. und Ae., filtriert nach einiger Zeit die gelbe körnige M. und trocknet über H₂SO₄ in der Leere. — Hellgelbes in W. ll. Pulver. Aus der Lsg. in eine Spur NaOH enthaltendem W. über H₂SO₄ in der Leere bräunlichgelbe Lamellen. Ll. in W. zu einer weißen, bläulich stichigen Fl., im durchfallenden Licht schwach gelblich. Das sechsfache Vol. n. NaCl-Lsg. verändert auch beim Erwärmen nicht; das fünffache Vol. gesättigter scheidet beim Kochen Flocken aus. Das fünffache Vol. 0.5 n. Na₂HPO₄ wirkt nicht; das von n. CaCl₂ gibt erst beim Erwärmen Trübung, nach längerem Stehen Flocken. — Gef. 9.64% Pb, 4.60 AsO₃, 7.0 H₂O (bei 100°). A. DEXHEIMER (*Über die Darst. anorg. Kolloide in kolloidalen organ. Medien, Dissert., Erlangen 1910, 53*).

C. *Bleiarsenate.* C.¹ *Pb^{II}-Salze.* C.^{1,2} *Kristalloid.* a) *Allgemeines.* — 1. Aus Pb(C₂H₃O₂)₂ scheidet überschüssiges Na₃(AsO₄)₂ ein basisches Salz ab. GRAHAM (*Phil. Trans.* 133, (1833) 266). Fällt man Pb(NO₃)₂ und Pb(C₂H₃O₂)₂ mit Na₃AsO₄ und Na₂HAsO₄, wobei teils die ersteren, teils die letzteren Verbindungen im Überschuß und die Konz. 0.4 Mol. PbO bzw. As₂O₅/l sind, so entsteht ein Pb₃(AsO₄)₂ nahe kommender Nd. (PbO: As₂O₅ = 2.96) aus überschüssigem Na₂HAsO₄ durch Pb(C₂H₃O₂)₂, ein etwa PbHAsO₄ entsprechender (PbO: As₂O₅ = 2.19 oder 2.12) aus überschüssigem Pb(NO₃)₂ durch Na₂HAsO₄ oder aus überschüssigem Na₂HAsO₄ durch Pb(NO₃)₂. Sonst bilden sich andersbasische Verb. oder Gemenge (PbO: As₂O₅ = 3.14 bis 3.36). C. C. McDONNELL u. C. M. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* 38, (1916) 2034). — 2. Im System Na₂HAsO₄: Pb(NO₃)₂: viel H₂O findet sich bei 25° nur die eine Verb. PbHAsO₄. B. E. CURRY u. T. O. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* 37, (1915) 1687). Aus Pb(NO₃)₂ und Pb(C₂H₃O₂)₂ fällt Na₂HAsO₄

Gemenge von $PbHASO_4$ und $Pb_5(OH)(AsO_4)_3$. Ist die Rk. bei niedriger Temp. zum Gleichgewicht gelangt, so besteht, namentlich bei höherer Konz., der Nd. hauptsächlich aus $PbHASO_4$. Bei unendlicher Verd. bildet sich zuerst fast reines $Pb_5(OH)(AsO_4)_3$, namentlich bei stark überschüssigem Na_2HASO_4 und bei höherer Temp. G. E. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* 38, (1916) 2026). 1 T. Na_2HASO_4 , 7 oder 12 H_2O liefert mit 2 T. $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$, einen Nd. von $Pb_3(AsO_4)_2$, mit $Pb(NO_3)_2$ (1.7 T. auf 1 T. Na_2HASO_4) dagegen $PbHASO_4$, dem sich gelegentlich $Pb_3(AsO_4)_2$ oder $Pb(HAsO_4)_2$ beimischt. Durch rohes Na_2HASO_4 fällt aus 2.5 T. $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$ ein Gemenge von $Pb_3(AsO_4)_2$ mit $PbHASO_4$, aus $Pb(NO_3)_2$ entweder ein Gemenge oder $PbHASO_4$ oder $Pb_3(AsO_4)_2$. Es ist gleichgültig, ob das Acetat oder Nitrat zum Arsenat oder umgekehrt gesetzt wird. SP. U. PICKERING (*Proc. Chem. Soc.* 23, (1907) 35; *J. Chem. Soc.* 91, (1907) 309). Na_2HASO_4 fällt ein je nach der Art des l. Bleisalzes, nach Temp. und Konz. wechselndes Gemenge von $Pb_3(AsO_4)_2$ und $PbHASO_4$. E. J. SMITH (*Mass. State Board Agr. Ann. Report* 45, (1897) 357) bei [wie auch die folgenden Angaben] H. V. TARTAR u. R. H. ROBINSON (*J. Am. Chem. Soc.* 36, (1914) 1844); Mc DONNELL u. SMITH (2031). Das Gemenge wurde als Insektenvergiftungsmittel zuerst von MOULTON (*Mass. Board Agric. Report* 41, (1894) 282) dargestellt. TARTAR u. ROBINSON. Unter sonst gleichen Umständen befördert $Pb(C_2H_3O_2)_2$ die B. von Pb_3AsO_4 , $Pb(NO_3)_2$ die von $PbHASO_4$. HOLLAND u. REED (*24. Ann. Report Mass. Agr. Exp. Sta.*) Die Rkk. sind: $3Pb(C_2H_3O_2)_2 + 2Na_2HASO_4 \rightarrow Pb_3(AsO_4)_2 + 4NaC_2H_3O_2 + 2CH_3CO_2H$ und $Pb(NO_3)_2 + Na_2HASO_4 \rightarrow PbHASO_4 + 2NaNO_3$. $PbHASO_4$ weicht etwas von der theoretischen Zus. ab, weil zum kleinen Teil eine unbekannte Sekundärkk. verläuft. HAYWOOD (*Bur. Chem., U.S. Dept. Agr., Bull.* 105, (1907) 165); TARTAR u. ROBINSON; Mc DONNELL u. SMITH (2031). Das aus $Pb(NO_3)_2$ entstehende Prod. ist meist etwas stärker basisch als $PbHASO_4$, SMITH; weil sich gewöhnlich etwas $Pb_3(AsO_4)_2$ beimengt. Doch verläuft die Rk. fast theoretisch nach der zweiten der obigen Gleichungen. HAYWOOD u. Mc DONNELL (*Bur. Chem., U.S. Dept. Agr., Bull.* 131). Aus $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und Na_2HASO_4 in geeigneten Verhältnissen läßt sich ein Prod., das stärker basisch als $Pb_3(AsO_4)_2$ ist, erhalten. Mc DONNELL u. SMITH (2031). Es kann sich zuweilen in der Hauptsache $PbHASO_4$ bilden. HAYWOOD u. Mc DONNELL (*Bur. Chem., U.S. Dept. Agr., Bull.* 131). Dies findet unter gewissen Bedingungen in verd. Lsgg. statt. HOLLAND u. REED. Aus $Pb(NO_3)_2$ und $Pb(C_2H_3O_2)_2$ fällt Na_2HASO_4 wechselnde Gemenge von $PbHASO_4$ und $2Pb(OH)_2 \cdot 21Pb_3(AsO_4)_2$. TARTAR u. ROBINSON (1849, 1847, 1852). — 3. $Pb(NO_3)_2$ oder $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und KH_2AsO_4 geben, wenigstens bei mäßigen Verdd., $PbHASO_4$ unter Freiwerden von HNO_3 oder $HC_2H_3O_2$, ebenso $Pb(NO_3)_2$ und H_2AsO_4 bei gewöhnlichen Verdd., sodaß $Pb(H_2AsO_4)_2$ bei mäßiger Säurekonz. unbeständig ist. Es wird erst beständig bei 80 bis 86% H_3AsO_4 . Mc DONNELL u. SMITH (2028). — 4. Aus Pb und As_2O_3 bilden sich beim Zufließen von HNO_3 bei 90° je nach den Mengen der Bestandteile $Pb(H_2AsO_4)_2$, $PbHASO_4$ oder $Pb_3(AsO_4)_2$. HNO_3 läßt sich aus den N-O-Verbb. fast quantitativ wiedergewinnen. So sind auch die Arsenate des Cu, Zn, Fe, Sn darstellbar. MERRIMAC CHEMICAL CO. (*D. R.-P.* 332201, 14. 10. 1919). — 5. Aus den Schmelzen der Bestandteile bildet sich die Verb. $PbO \cdot 3Pb_3(AsO_4)_2$, die der Cl-Verb., dem Mimetesit [S. 684] entspricht, nicht. M. AMADORI (*Gazz. chim. ital.* 49, (1919) I, 38).

b) $8PbO \cdot As_2O_5 \cdot xH_2O$. α) Wasserfrei. $5PbO \cdot Pb_3(AsO_4)_2$. — Aus den Schmelzen der Bestandteile. AMADORI.

β) Mit $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O . — 1. Man gießt die filtrierte gesättigte Lsg. von $PbHASO_4$ in k. 10%ig. KOH schnell in 5 bis 8 Vol. sd. W. und trocknet bei 110°. Aus der Lsg. in k. oder h. 10%ig. NaOH und 5 Vol. sd. W. entstehen je nach der Verd. und der Art des Mischens fast sofort Ndd. von wechselnder Zus. [S. a. Verb. d.) Auch der Rückstand, der beim Zufügen von $PbHASO_4$ zu 10%ig. NaOH über

den Sättigungspunkt hinaus bleibt, hat $\text{PbO}:\text{As}_2\text{O}_5 = 7.98:1$. — 2. Man fügt zu 600 ccm Lsg. von je 50 g $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ und NaOH 100 ccm 25%ig. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, filtriert, versetzt das Filtrat wieder mit 100 ccm $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, wiederholt dies zweimal, wäscht und trocknet bei 105° . Die ersten drei Näd. sind Gemenge von $\text{Pb}(\text{OH})_2$ und einem basischen Bleiarsenat. Die folgenden drei Filtrate geben die Verb. — 3. Aehnlich wie c). Man schüttelt frisch bereitete $\text{Pb}(\text{OH})_2$ -Paste kräftig mit je 25 ccm 0.05 n. $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (17 g/l), bis dieses auch bei langem Schütteln im kleinen Ueberschuß bleibt, filtriert, wäscht mit h. W. und trocknet zwischen Fließpapier, dann über H_2SO_4 . — Nach (1) krist., nach (2) und (3) überwiegend amorph (weißes flaumiges Pulver). Weiße, sehr dünne, wohl rhombische Tafeln, gewöhnlich viereckig, oft mit abgerundeten Seiten; wohl (Wm. H. Fry) zweiachsig, positiv, schwach doppelbrechend; kleinster Brechungsindex etwas über 2.22 (Na, 20°). $D_{15}^{15} 8.04$. Bei 200° nicht völlig wasserfrei. Schm. leicht ohne Zers.; erstarrt kristallinisch. Das aus Bleisalzen des Handels dargestellte wird häufig in einigen Min. dunkelbraun oder purpurn; vielleicht durch Ag-Verb., obgleich andere Bleiarsenate die Erscheinung nicht zeigten. C. C. McDONNELL u. C. M. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* 39, (1917) 938 [II]).

| | Mc DONNELL u. SMITH. | | | | |
|---|----------------------|-------|-------|-------|-------|
| | nach (1) | (2) | (3) | (3) | (3) |
| PbO | 88.20 | 88.31 | 88.61 | 88.67 | 88.67 |
| As_2O_5 | 11.36 | 11.28 | 10.76 | 10.91 | 10.94 |
| H_2O | 0.44 | 0.34 | 0.26 | 0.21 | 0.18 |
| $8\text{PbO}, \text{As}_2\text{O}_5, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ | 100.00 | 99.93 | 99.63 | 99.79 | 99.79 |

Nach (1) Mittel aus 6 Darstt. und Analysen; $\text{PbO}:\text{As}_2\text{O}_5 = 8.07:1$, nach (2) $8.04:1$, nach (3) $8.17:1$. McDONNELL u. SMITH.

c) $15\text{PbO}, 2\text{As}_2\text{O}_5$ (?). — Die Formel ist komplex und liegt zwischen $9\text{PbO}, \text{As}_2\text{O}_5$ und $6\text{PbO}, \text{As}_2\text{O}_5$. — Frisch gefälltes Bleihydroxyd wird mit allmählich zugesetztem 0.05 n. Natriumarsenat geschüttelt, bis die Lsg. die ber. Alkalität hat. [Vgl. $6\text{PbO}, \text{N}_2\text{O}_5, \text{H}_2\text{O}$, S. 269.] D. STRÖMHOLM (*Z. anorg. Chem.* 38, (1904) 446). So entsteht b). McDONNELL u. SMITH (II, 938). — Etwas voluminöse M. aus sehr kleinen Kristallen. — Gef. nach Abzug eines geringen H_2O -Gehalts 88.37 und 87.91% PbO (ber. für obige Formel 87.91, für $8\text{PbO}, \text{As}_2\text{O}_5$ 88.58). STRÖMHOLM.

d) $4\text{PbO}, \text{As}_2\text{O}_5$. Bzw. $\text{PbO}, \text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$. — Bildet sich in den Schmelzen der Bestandteile, zers. sich aber. AMADORI.

e) $7\text{PbO}, 2\text{As}_2\text{O}_5, \text{H}_2\text{O}$. Bzw. $\text{Pb}_5(\text{PbOH})_2(\text{AsO}_4)_4$. — Man gießt [vgl. (1) von b, β] mit PbHAsO_4 bei Zimmertemp. gesättigtes wss. NaOH oder KOH in 25 bis 50 Vol. sd. W., wäscht und trocknet bei 105° . Die Verb. entsteht von 20 Vol. W. ab allein, bei 10 bis 20 Vol. in Gemengen mit b). — Sehr kleine Prismen, oft im spitzen Winkel gekreuzt, zuweilen in Bündeln wie Weizengarben. $D_{15}^{15} 7.08$. Doppelbrechung, parallele Auslöschung, negativ, Brechungsindex etwa 2.07 (Na, 20°). McDONNELL u. SMITH (II, 942).

| | McDONNELL u. SMITH. | | | |
|---|---------------------|-------|--------|-------|
| | PbO | 76.58 | 76.65 | 76.90 |
| As_2O_5 | 22.54 | 22.38 | 22.43 | 22.63 |
| H_2O | 0.88 | 0.74 | 0.74 | 0.74 |
| $7\text{PbO}, 2\text{As}_2\text{O}_5, \text{H}_2\text{O}$ | 100.00 | 99.77 | 100.07 | 99.94 |
| $\text{PbO}:\text{As}_2\text{O}_5$ | 3.50 | 3.53 | 3.49 | 3.52 |

f) $10\text{PbO}, 3\text{As}_2\text{O}_5$. Mit 1 oder 3 Mol. H_2O . $\text{Pb}_5(\text{OH})(\text{AsO}_4)_3$. Hydroxymimetit. Oder $\text{Pb}_4(\text{PbOH})(\text{AsO}_4)_3, \text{H}_2\text{O}$. Oder $2\text{Pb}(\text{OH})_2, 7\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2, 5\text{H}_2\text{O}$. — Letztere Formel nach McDONNELL u. SMITH. S. a. g). — 1. Man digeriert PbHAsO_4 mit

5%₀ig. NH_3 3 Stdn. auf dem Dampfbad, filtriert, wäscht und trocknet bei 110° . Das PbHAsO_4 verliert 15,22 (15,28)% an Gew. und läßt 39,9 (39,94)% As in das Filtrat gehen (ber. für $5\text{PbHAsO}_4 + 6\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{Pb}_5(\text{OH})(\text{AsO}_4)_3 + 2(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$: 15,32, 40,00). G. E. SMITH (2015). Man fügt (a) PbHAsO_4 zu sd. 70%₀ig. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ -Lsg., die mit $\frac{1}{4}$ Vol. konz. NH_3 versetzt ist, filtriert die schwache Lsg., gießt in 5 bis 10 Vol. sd. W., filtriert, wäscht mit sd. W. und trocknet bei 105° . Zur Darst. größerer Kristalle erhitzt man (b) die amkal. gesättigte Lsg. mit überschüssigem PbHAsO_4 auf dem Dampfbad im lose verstopften Kolben unter gelegentlicher Ergänzung des NH_3 . Kristalle erscheinen in einigen Tagen, sind aber erst nach mehreren Monaten mit der Lupe einzeln als solche zu erkennen. Waschen und Trocknen bei 105° . Mc DONNELL u. SMITH (II, 941). Etwas weniger rein nach (2) und (3) [s. a. Darst. (2) unter a)]. — 2. Aus $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ durch Na_2HAsO_4 in Verdd. unter 0.001 mol., wenn der Nd. sofort, nachdem er sich gesetzt hat, durch Dekantieren von der Fl. befreit, gewaschen und getrocknet wird. — 3. Ebenso aus $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$. SMITH (2024). — Weißes amorphes Pulver. SMITH (2017). Kristalle wie Mimetesit [s. 685]; hexagonales Prisma mit basischem Pinakoid, oft abgestumpft durch die Pyramide zweiter Ordnung; einachsigt, ziemlich schwach negativ doppelbrechend, Index etwa 2.09. D_{15}^{15} 6.86. Mc DONNELL u. SMITH (II, 942).

| Berechnet für $\text{Pb}_5(\text{OH})(\text{AsO}_4)_3$ | | | | SMITH. Gefunden | | | |
|--|--------|-------|-------|-----------------|-------|-------|------|
| | nach | (1) | | (2) | | (3) | |
| PbO | 75,924 | 74,98 | 75,05 | 74,6 | 74,2 | 74,9 | 74,3 |
| As ₂ O ₅ | 23,463 | 23,43 | 23,46 | 23,52 | 23,94 | 23,26 | 23,9 |

| Berechnet für $2\text{Pb}(\text{OH})_2, 7\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2, 5\text{H}_2\text{O}$ | | | | McDONNELL u. SMITH. Gefunden | | | |
|--|-------|--|-------|------------------------------|-------|--------|-------|
| | | $\text{Pb}_4(\text{PbOH})(\text{AsO}_4)_3, \text{H}_2\text{O}$ | nach | (1, a) | | (1, b) | |
| PbO | 74,72 | 75,00 | 74,92 | 74,70 | 74,51 | 74,51 | 74,51 |
| As ₂ O ₅ | 23,43 | 23,20 | 23,54 | 23,54 | 23,30 | 23,30 | 23,30 |
| PbO : As ₂ O ₅ | 3,33 | 3,28 | 3,30 | 3,27 | 3,30 | 3,30 | 3,30 |

g) $65\text{PbO}, 21\text{As}_2\text{O}_5, 12\text{H}_2\text{O}$. Bzw. $2\text{Pb}(\text{OH})_2, 21\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2, 10\text{H}_2\text{O}$ (?). — Ist die Verb. f). SMITH (2016); McDONNELL u. SMITH (2034). — Man erhitzt PbHAsO_4 mit NH_3 , das durch Dest. über $\text{Ba}(\text{OH})_2$ von Karbonat befreit ist, 3 Stdn. gelinde auf dem Dampfbade, wäscht sorgfältig und trocknet bei 110° . — Weißes amorphes körniges Pulver. Gibt unter 200° kein H_2O ab. Verändert bei 130° nicht die Farbe. D_{15}^{20} 7.105 (Mittel aus 2 Bestt.). Unl. in Wasser. TARTAR u. ROBINSON (1848, 1850, 1851).

| TARTAR u. ROBINSON. Gefunden | | | | | |
|--------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|--|
| PbO | 74,72 | 74,68 | 74,86 | 74,61 | |
| As ₂ O ₅ | 23,42 | 23,43 | 23,42 | 23,46 | |
| PbO : As ₂ O ₅ | 3,190 : 1 | 3,189 : 1 | 3,196 : 1 | 3,180 : 1 | |

Die gef. Zahlen führen zur Formel $2\text{Pb}(\text{OH})_2, 7\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2, 5\text{H}_2\text{O}$. Mc DONNELL u. SMITH (II, 941).

h) $3\text{PbO}, \text{As}_2\text{O}_5, x\text{H}_2\text{O}$. *Tribliorthoarsenat*. $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2, x\text{H}_2\text{O}$. *Gesättigtes Bleiarsenat*. α) *Wasserfrei*. — Ein dem *Mimetesit* [s. unter Pb, As und Cl] nahestehendes Mineral ist fast die reine Verb. — Vollständig rein wohl noch nicht dargestellt. [s die Angaben unter a.)] — 1. PbO (77,19%) und As₂O₅ werden im el. Drehofen, am besten bei 450° , geröstet. Oxydation von As₂O₃ zunächst sehr schnell, zuletzt äußerst langsam; vielleicht unter katalytischer Vermittlung von Pb₂O₄. O. W. BROWN, C. R. VORIS u. C. O. HENKE (*J. Ind. Eng. Chem.* 13, (1921) 531). Man erhitzt PbO₂ mit As₂O₃ im bedeckten Tiegel allmählich bis zum Glühen, kocht aus dem farblosen Pulver mit W. As₂O₃ aus,

trocknet den Rückstand und schm. Enthält wohl etwas $\text{Pb}_2\text{As}_2\text{O}_7$. O. SCHAIRER (*Chem. Ztg.* 28, (1904) 15). — 2. Aus der Lsg. von 1 T. Na_3AsO_4 durch die von 1 T. $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$. Fügt man umgekehrt Na_3AsO_4 zu $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, sodaß also dieses vorwaltet, so wird der Nd. basisch. TH. GRAHAM (*Pogg.* 32, (1834) 51). — 3. Aus $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ durch neutrale Alkaliarsenatlsg., G. C. WITTSTEIN (*Vollst. etymol.-chem. Handwörterb., München 1847*, II, 929); durch Na_2HASO_4 , wobei in der Fl. freie Essigsäure bleibt. E. MITSCHERLICH (*Sv. Vet. Akad. Handl.* 1821, 4; *Ann. Chim. Phys.* 19, (1821) 405); PICKERING. So entsteht $2\text{PbO}, \text{As}_2\text{O}_5$. H. SALKOWSKI (*J. prakt. Chem.* 104, (1861) 129). Aus überschüssigem Na_2HASO_4 durch $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, McDONNELL u. SMITH (2034), oder ein anderes Bleisalz. In der Fl. entsteht NaH_2AsO_4 . MITSCHERLICH. Aus verd. Lsgg. von $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ und Na_2HASO_4 unter gewissen Bedingungen. HOLLAND u. REED. So nicht darstellbar. TARTAR u. ROBINSON (1847). — 4. Aus PbHASO_4 durch längere Behandlung mit öfter ersetzttem W., VOLCK (*Science* 33, (1911) 868); nicht, auch nicht durch sd. Wasser. TARTAR u. ROBINSON (1850). — 5. Aus PbHASO_4 und NH_3 . BERZELIUS; McDONNELL u. SMITH (2366). [s. a. unter β) und k?).] Die Verb. enthält etwas weniger als die ber. Menge As_2O_5 . VOLCK. So entsteht gl. TARTAR u. ROBINSON (1848). — 6. Ein Gemenge von PbHASO_4 oder $\text{Pb}_2\text{As}_2\text{O}_7$ und PbO in den Verhältnissen, die zur B. von $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$ nötig sind, schm. schwierig von dem Gebläse, wird aber fl. im Ofen. Die Schmelze erstarrt zu einer hell gelblichbraunen durchsichtigen kristallinen M., in der einzelne Kristalle auch nach dem Zerkleinern u. Mk. nicht zu unterscheiden sind, und die meist durch unregelmäßige Zwillingbildung im parallel polarisierten Lichte gesprenkelt aussieht; schwache positive Doppelbrechung. D_{15}^{15} 7.32. Schm. man kleine Mengen vor dem Lötrohr, so erstarren hängende Tropfen zu vielfächigen Kristallen, die etwas denen des Granats gleichen, dunkelbraun, schillernd und undurchsichtig sind, und deren (wahrscheinlich nicht wirklich kristallographische) Flächen harzähnlichen Glanz und etwas maschlges Aussehen haben. McDONNELL u. SMITH (2034).

Nach (1) gelblich weiße kristallinische M., SCHAIRER [s. a. die vorhergehenden Angaben unter (6)]; nach (5) weißes schmelzbares Pulver. BERZELIUS. D_{15}^{15} des amorphen 7.00, nach dem Schm. 7.30. McDONNELL u. SMITH (I). — Schwaches Glühen backt zusammen, schm. aber nicht, und färbt (in der Hitze) gelb. GRAHAM. Spez. (Mol.-)Wärme des geschm. 0.0728 (65.4). V. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 1, (1841) 129; *Pogg.* 55, (1841) 83, 93). Brechungsindex (n_D) des geschm. 2.14. McDONNELL u. SMITH (II, 943). — Unl. in W., NH_3 und NH_4 -Salzlsgg. WITTSTEIN. L. in alkal. W., NaCl - und Calcium-polysulfidlsgg. weniger als PbHASO_4 . BRADLEY u. TARTAR. — HNO_3 macht beim Kochen H_3AsO_4 frei, zers. vollständig, wenn sie so konz. ist, daß sie $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ nicht löst. Beim Verd. scheidet sich PbHASO_4 in Schuppen ab. E. DUVILLIER (*Compt. rend.* 81, (1875) 1251). — Der beim Behandeln mit Calciumsulfidlsgg. bleibende Rückstand ist grün. BRADLEY u. TARTAR. — HCl -Gas zers. bei mäßiger Hitze vollständig zu PbCl_2 und sich verflüchtigende As-Verbb. J. G. HIBBS (*Action of Hydrochloric Acid Gas upon Arsenates and Nitrates, Thesis Univ. Pennsylvania, Philadelphia 1896*, 9); E. F. SMITH u. J. G. HIBBS (*J. Am. Chem. Soc.* 17, (1895) 685). — Seifenlsg. löst in Spuren. Unterschied von PbHASO_4 [s. 677]. TARTAR u. BUNDY.

| | SCHAIRER. | | | | GRAHAM. | BERZELIUS. | MASSIE. | |
|----|-----------|----------|--------------------------------------|-----|----------|------------|---------|--------|
| | Berechnet | Gefunden | | | nach (2) | (5) | | |
| Pb | 69.07 | 68.85 | 3PbO | 669 | 74.42 | 74.33 | 74.75 | 76.82 |
| As | 16.69 | 16.99 | AsO ₅ | 230 | 25.58 | 25.67 | 25.25 | 23.41 |
| | | | 3PbO, As ₂ O ₅ | 899 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.93 |

Natürliches aus der Richmond-Grube, Nevada, D. 6.92. Summe mit 0.70% Cl. MASSIE (*Chem. N.* 46, (1882) 215).

β) Mit etwa 0.5 Mol. H_2O . — Beim Behandeln von PbHASO_4 mit der ber. Menge 0.1 n. NH_3 entsteht ein amorphes Pulver von D_{15}^{15} 7.00, das

etwas weniger als $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O bei 110° zurückhält. — Gef. 73.62% PbO , 25.46 As_2O_5 , 0.92 H_2O ; auf die wasserfreie Verb. umgerechnet: 74.30 PbO , 25.70 As_2O_5 (ber. 74.44, 25.56). McDONNELL u. SMITH (2368).

i) Gemenge von $Pb_3(AsO_4)_2$ mit $PbHASO_4$. — Solche Gemenge [vgl. a. (2) unter a)] sind meist die als Insektenvertilgungsmittel [S. 163 unter H, a)] benutzten Prodd.; nach TARTAR u. GRANT Gemenge von $PbHASO_4$ und $[Pb_4(PbOH)(AsO_4)_3, H_2O]$ [?]. — [Diese techn. Präparate werden an dieser Stelle zusammen behandelt.] — Die meisten Handelsmarken enthalten mehr Pb und weniger As_2O_5 , als die für $PbHASO_4$ ber. Mengen. B. E. CURRY u. T. O. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* 37, (1915) 1686). Prüfung von 82 Proben: A. MCGILL (*Lab. Inland Rev. Dept., Ottawa, Bull.* 284). — Die techn. wichtige Schwebefähigkeit in W. hängt ab von der Feinheit und Benetzbarkeit. Letztere kann durch Zusätze (leimartige Stoffe usw.) erhöht werden, R. H. ROBINSON (*J. Ind. Eng. Chem.* 14, (1922) 313), durch Zusatz von entzuckerter Melasse oder Kochablauge von der Papierherst. während der Fällung (des sauren Arsenats). CH. H. SAKRYD u. H. M. ROSENCRANS für THE GRASSELLI CHEMICAL CO. (*Am. P.* 1390647/48, 25. 4. 1921). Gemische mit organischen Kolloiden: R. E. WILSON für PITTSBURGH PLATE GLASS CO. (*Am. P.* 1393474, 1. 3. 1919). — Zum Schutz junger Kiefern, W. MIDDLETON (*J. Agric. Research* 20, 741; C.-B. 1921, III, 386); von Zuckerrohr. B. T. BARRETT (*Sugar* 23, (1920) 400). Die zur Tötung von Insekten benutzten Aufschwemmungen (2%ig.) sind unschädlich für Menschen und Haustiere. F. HERRMANN (*Landw. Jahrb.* 56, *Ergänz.* I, 99; C.-B. 1921, III, 503). Zartes Laub wird stark verbrannt. C. C. McDONNELL u. J. J. T. GRAHAM (*J. Am. Chem. Soc.* 39, (1917) 1912). Vergiftungen in Amerika: A. HAMILTON (*Chem. Trade J.* 65, (1919) 365; C.-B. 1920, II, 398).

1. Aus Pb und As_2O_5 . Man elektrol. zwischen 2.5 bis 5 cm entfernten Elektroden 0.05%ige Arsensäure mit 1 bis 2% $NaClO_3$ oder Na_2HASO_4 mit 1.2 bis 1.8 Amp./qdm. Im ersten Falle enthält das Prod. mehr saure, im zweiten mehr basische Verb. H. V. TARTAR u. G. G. GRANT (*J. Ind. Eng. Chem.* 14, (1922) 311). Das erste Prod. ist kristallinisch und gut in W. aufschwemmbar, das zweite amorph. J. F. CULLEN u. T. E. HARPER (*J. Ind. Eng. Chem.* 14, (1922) 651). Oxydation von As_2O_3 (z. B. durch HNO_3) in Ggw. von Blei. MERRIMAC CHEMICAL CO. (*D. R.-P.* 332201, 14. 10. 1919; Priorität 23. 7. 1915). — 2. Aus Bleioxyden und As_2O_3 oder As_2O_5 (H_3AsO_4). [Ueber trockene Darst. s. $Pb_3(AsO_4)_2$, S. 672.] Aus sublimiertem PbO und As_2O_3 in Ggw. von Wasser. E. O. BARSTOW u. J. A. CAVANAGH für DOW CHEM. CO. (*Am. P.* 1228516 (1916)). Zugabe von As_2O_5 oder H_3AsO_4 zu Aufschwemmungen von PbO in Fl., in denen nur PbO sich teilweise hydrolysiert. O. F. HEDENBURG, D. S. PRATT u. TOLEDO RED SPRAY CO. (*Am. P.* 1344035, 1. 7. 1919). Aus PbO und H_3AsO_4 entsteht eine krustige Verb. Die Rk. wird beschleunigt und der Nd. flockig durch Ggw. von 0.005 Aeq. H_2SiF_6 , I. P. LILME (*Am. P.* 1267428; *Chem. Met. Engng.* 19, (1918) 209); durch Ameisensäure. LILME für THE GRASSELLI CHEM. CO. (*Am. P.* 1302186, 7. 11. 1918). Aus PbO und H_3AsO_4 in Ggw. eines neutralen Nitrats. M. L. TOWER u. F. L. BEGRUP für NIAGARA SPRAYER CO. (*Am. P.* 1387213, 31. 8. 1920). Aus der bei der Darst. von $NaNO_2$ durch Erhitzen von $NaNO_3$ mit Pb als Nebenprod. erhaltenen Pb-Verb. durch H_3AsO_4 . M. W. BUTLER für THE HARSHAW, FULLER AND GOODWIN CO. (*Am. P.* 1324300, 8. 12. 1917). Man oxydiert As_2O_3 in Ggw. von W. durch Cl, sättigt HCl mit PbO ab, trennt von $PbCl_2$ und führt durch weitem Zusatz von PbO die H_3AsO_4 in $PbHASO_4$ über. E. O. BARSTOW für THE CLEVELAND TRUST CO. (*Am. P.* 1141920, 10. 6. 1911). — 3. Aus $PbCl_2$ und Na_3AsO_4 . Zur Darst. von $Pb_3(AsO_4)_2$. Verrühren mit einer zur Lsg. des $PbCl_2$ nügenügenden Menge W. Verwendet man Handelsars., das ein Gemisch von Na_2HASO_4 und NaH_2AsO_4 ist, so muß etwas Na_2CO_3 zugesetzt werden. E. O. BARSTOW u. DOW CHEMICAL CO. (*Am. P.* 1014742 (1911)). — 4. Aus Bleicarbonaten. In Paste durch Verreiben von $PbCO_3$ oder Bleiweiß mit As_2O_3 in Ggw. von W., im besondern durch Mahlen von Bleiweiß in konz. wss. H_3AsO_4 . J. LITTLE JR. (*Engl. P.* 121101, 19. 8. 1918; *Chem. Met. Engng.* 20, (1919) 487). Aus einer unl. Pb-Verb. und As_2O_3 -Lsg. in Ggw. eines sulfurierten aromatischen Kohlenwasserstoffes. J. KIRBY, M. S. HOPKINS u. CH. B. BERNHART (*Am. P.* 1398267, 28. 7. 1921). — 5. Aus Bleiacetat. Aus der Lsg. von PbO in verd. Essigsäure durch wenig H_3AsO_4 . M. L. TOWER (*Am. P.* 1387212, 3. 8. 1920). Beim Fälln. mit Natriumarsenat nimmt man am besten einen kleinen Ueberschuß von $Pb(C_2H_3O_2)_2$. F. T. SHUTT (*Chem. N.* 74, (1896) 17). Aus w. gesättigter basischer Bleiacetatlsg. wird durch gesättigte As_2O_3 -Lsg. ein als Schutzfarbe gegen Fäulnis und Angriffe brauchbares Bleiarsenat erhalten. P. DENNISTON u. J. McMILLAN (*Engl. P.* 3945, 25. 10. 1877). Man fällt mit 58- bis 60%ig. Arsensäure (65° bis 70° Bé.) eine basische Lsg. aus 39 T. PbO , 10 T. 70%ig. Essigsäure und 1 T. HNO_3 (40° Bé.). A. O. ALLEN für JOHN LUCAS & Co., INC. (*Am. P.* 1427049, 29. 6. 1921). — W. löst As_2O_5 ; mehr bei Ggw. von NaCl. HEADDEN (*Col. Agric. Exper. Station, Bull.* 131, (1908) 22; 157, (1910) 30); HAYWOOD u. McDONNELL (*Bur. Chem., Bull.* 131, (1910) 46). —

Sd. W. zers. nicht, zieht nur sonst vorhandenes in W. l. As aus. G. P. GRAY u. A. W. CHRISTIE (*J. Ind. Eng. Chem.* 8, (1916) 1109). Dieses ist als As_2O_3 mit dem Bleiarisenate verbunden und durch k. W. schwer auswaschbar. H. A. SCHOLZ u. P. J. WALDSTEIN (*J. Ind. Eng. Chem.* 9, (1917) 682).

k) $2PbO, As_2O_5, xH_2O$. k¹) Wasserfrei. $Pb_2As_2O_7$. *Dibleipyoarsenat*. — 1. Aus $PbHASO_4$ beim Schm. in Weißglut, BERZELIUS (*Schw.* 23, (1818) 174; *Ann. Chim. Phys.* 11, (1819) 229), THÉNARD, H. SALKOWSKI (*J. prakt. Chem.* 104, (1868) 129); bei Dunkelrotglut, TARTAR u. ROBINSON (1849); bei 300°. Am einfachsten. McDONNELL u. SMITH (I, 2037). — 2. Man sättigt bei niedriger Temp. geschm. $KAsO_3$ mit PbO oder läßt große Mengen PbO auf $NaAsO_3$ wirken, das mit weniger als 10% NaCl gemischt sein kann. Bei mehr als 10% bildet sich Mimetesit [S. 684]. C. LEFÈVRE (*Ann. Chim. Phys.* [6] 27, (1892) 25). — 3. Schm. von PbO mit As_2O_5 oder von $Pb(NO_3)_2$ mit $(NH_4)_2H_2AsO_4$. McDONNELL u. SMITH (I). — 4. Aus H_3AsO_4 und basischem Bleicarbonat. VOLCK; LUTHER u. VOLCK (*Am. P.* 903 389).

Undurchsichtige, BERZELIUS, krist., MITSCHERLICH, nicht krist., H. ROSE, weiße gläserne M., etwas kristallinisch. TARTAR u. ROBINSON. Aus dem Schmelzfluß (vor dem Gebläse) hellgelbe kristallinische M. Die beim Zerkleinern erhaltenen unregelmäßigen Stücke haben schwach geneigte Auslöschung, sind zweiachsig, positiv, von mittlerer Doppelbrechung. McDONNELL u. SMITH. Brechungsindex $\beta = 203$ (Na, 20°). McDONNELL u. SMITH (II, 943, Fußnote). Farblose durchsichtige Blättchen, isomorph mit den Erdalkalipyroarsenaten. LEFÈVRE. — D.¹⁵ in Benzol, bezogen auf W., 6,85. McDONNELL u. SMITH. — Leicht schmelzbar bei lebhafter Rotglut. LEFÈVRE (54). — H reduziert gegen 500° zu As_2O_3 , As und Pb. LEFÈVRE (58). — Das feine Pulver nimmt beim Befechten W. auf und geht in $PbHASO_4$ über. McDONNELL u. SMITH (I). K. W. macht die Kristalle bald undurchsichtig. LEFÈVRE.

| | | | BERZELIUS. | THÉNARD. | SALKOWSKI. | LEFÈVRE. | |
|-----------------|-----|--------|------------|----------|------------|----------|--------|
| 2PbO | 446 | 65.98 | 65.86 | 64.3 | 66.38 | 66.29 | 66.35 |
| As_2O_5 | 230 | 34.02 | 34.14 | 35.7 | 34.35 | 33.84 | 33.70 |
| 2PbO, As_3O_6 | 676 | 100.00 | 100.00 | 100.0 | 100.73 | 100.13 | 100.05 |

k²) Mit 1 Mol. H_2O . $PbHASO_4$. *Dibleiorthoarsenat*. *Sekundäres Bleiorthoarsenat*. $\frac{2}{3}$ -gesättigtes Bleiarisenate. *Bleiarisenmonetit*. — S. a. unter a) [S. 669, 670].

a) *Darstellung*. — 1. Aus Pb durch Einw. von Luft und wss. H_3AsO_4 langsam. BERZELIUS; MITSCHERLICH. — 2. Aus $Pb(NO_3)_2$ -Lsg. und H_3AsO_4 . BERZELIUS. Man setzt zu je 100 ccm sd. 5%ig. $Pb(NO_3)_2$ -Lsg., sobald sie zur Ruhe gekommen ist, 1 ccm HNO_3 , dann in kleinen Anteilen etwa 6 g H_3AsO_4 in konz. Lsg., dekantiert die Mutterlauge von den schlecht ausgebildeten Kristallen des ersten Anschusses und läßt krist. H. GOGUEL (*Contrib. à l'étude des Arsénates et Antimoniates crist. prép. par voie humide, Bordeaux* 1894, 53; *Mém. Soc. Sci. phys. nat. Bordeaux* [5] 1, (1896) 135; *Z. Kryst.* 30, (1899) 207). — 3. Aus (a) mäßig starker, (b) sehr verd. $Pb(NO_3)_2$ -Lsg. durch überschüssiges KH_2AsO_4 . C. C. McDONNELL u. C. M. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* 38, (1916) 2031 [I]). — 4. Zu überschüssigem $Pb(NO_3)_2$ wird allmählich $(NH_4)_2HASO_4$, K_2HASO_4 oder Na_2HASO_4 getropft. BERZELIUS; MITSCHERLICH. Es kann sich $Pb_3(AsO_4)_2$ beimengen. McDONNELL u. SMITH (I, 2030). Aus sehr verd. Lsgg. bei 25°. B. E. CURRY u. T. O. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* 37, (1915) 1685). Aus sehr verd. Lsgg. bei 10% Ueberschuß an Na_2HASO_4 . HOLLAND u. REED. Sehr geringe Aenderungen in den Vers.-Bedingungen beeinflussen die Rk. Weder verd. noch konz. Lsgg. noch Ueberschuß der einen oder der andern führen zum Ziel. Man fällt $Pb(NO_3)_2$ durch Na_2HASO_4 , wäscht vollständig mit W., löst in der gerade hinreichenden Menge HNO_3 , neutralisiert etwa 75% der

HNO_3 durch langsamen Zusatz von NH_3 unter Rühren, läßt über Nacht stehen, dekantiert, wäscht mit W., das schwach mit HNO_3 angesäuert ist und mit frisch ausgekochtem und trocknet bei 110° . H. V. TARTAR u. R. H. ROBINSON (*J. Am. Chem. Soc.* 36, (1914) 1846). Man mischt eine Lsg. von 30 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in 500 ccm W. mit einer von 28 g $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in 500 ccm W., löst den Nd. in einem kleinen Ueberschuß w. HNO_3 , erhitzt auf dem Wasserbad unter Zutropfeln von 0.3% ig. NH_3 und läßt 6 Tage stehen. A. DE SCHULTEN (*Bull. soc. franç. minér.* 27, (1904) 113). Man mischt 0.01 molare Lsgg. von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und Na_2HAsO_4 in äquimol. Mengen, läßt den Nd. mit der $1/2$ mol. Menge HNO_3 18 Stdn. stehen, wäscht mit salpetersaurem, dann mit reinem W. und trocknet bei 110° . G. E. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* 38, (1916) 2015). — 5. Aus wss. PbCl_2 und H_3AsO_4 . BERZELIUS. Man fügt PbCl_2 -Lsg. zu überschüssigem KH_2AsO_4 oder NaH_2AsO_4 . Aus gesättigten Lsgg. von PbCl_2 und 1. Arsenaten (0.04 Mol. $\text{As}_2\text{O}_5/1$) fällt $\text{Pb}_4(\text{PbCl})(\text{AsO}_4)_3$. McDONNELL u. SMITH (I, 2032). — 6. Man fällt $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ durch KH_2AsO_4 , J. VALENTIN (*Z. anal. Chem.* 54, (1915) 83); durch Na_2HAsO_4 , SALKOWSKI; in verd. Lsgg. unter ständigem Rühren, wäscht durch Dekantieren und trocknet bei 150° bis 170° . W. CL. EBAUGH (*Thesis Univ. Penn.* 1901; *J. Am. Chem. Soc.* 24, (1902) 491). — 7. Zur sd. Lsg. von $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$ in HNO_3 wird W. gesetzt. E. DUVILLIER (*Compt. rend.* 81, (1875) 1251).

β) *Erzeugung von Kristallen.* — S. a. DE SCHULTEN und SMITH unter α), sowie γ). — 1. Lange schlanke glitzernde aus k. mit PbHAsO_4 gesättigter verd. HNO_3 unter einer Glocke neben konz. NH_3 . — 2. Kristallinisch durch Zufügen von verd. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ -Lsg. zu einer Lsg. von PbHAsO_4 in sd. HNO_3 . — 3. Am befriedigendsten nach DUVILLIER durch Eingießen von sd. mit PbHAsO_4 gesättigter HNO_3 (1:4) in etwa das sechsfache Vol. sd. W. Kristallmasse aus sehr dünnen mit bloßem Auge sichtbaren Platten. — 4. Beim Abkühlen einer nicht verd. HNO_3 -Lsg. geringerer Anschuß viel größerer Kristalle, zuweilen $1 \times 1 \times 0.03$ mm. McDONNELL u. SMITH (I, 2032).

γ) *Eigenschaften.* — Weißes Pulver, BERZELIUS (*Lehrb.* 1845, III, 72); amorph, fein verteilt flockig. TARTAR u. ROBINSON (1847). Nach (6) unter α) kristallinisch. SALKOWSKI. Nach (2) und (4) unter α) weiße glimmerähnliche, silberglänzende, durchsichtige, sich fettig anfühlende monokline Tafeln. GOGUEL; DE SCHULTEN; SMITH; McDONNELL u. SMITH (I, 2033). Nach (7) Schuppen. DUVILLIER. Talkähnliche, $\{010\}$ mit den Randflächen $\{110\}$ und $\{011\}$; $(100):(001) = 83^\circ 24'$. Schwache Doppelbrechung; Achsenebene $\{010\}$, Auslöschung 21° bis 22° im spitzen Winkel β , GOGUEL; bis 2 mm; $\{010\}$, $\{110\}$, $\{011\}$, $\{111\}$, $\{112\}$. [Winkelmessungen im Original und *Z. Kryst.* 42, (1907) 189.] Ebene der optischen Achsen (010) ; eine Auslöschungsrichtung auf (010) bildet mit der c-Achse im stumpfen Winkel (a:c) einen Winkel von 38° . DE SCHULTEN. Spitzer Winkel 85° ; Auslöschung im stumpfen 29° ; optisch positiv; hohe Doppelbrechung. McDONNELL u. SMITH. [S. a. unter β].] Brechungsindices: $\alpha = 1.90$, $\gamma = 1.97$. McDONNELL u. SMITH (II, 943, Fußnote). — Triklin. D. 6.076. Aeq.-Vol. 57.1. P. NIGGLI (*Z. Kryst.* 56, (1921/2) 42, 44). — D. 16 6.076. DE SCHULTEN. D. 20 des amorphen 5.786 (Mittel aus 3 Best.). TARTAR u. ROBINSON (1850). D. 15 der Kristalle in W. 6.042 u. 6.053, von amorphem in Benzol 5.93. McDONNELL u. SMITH (1913, 2033). — Ueber 200° wasserfrei. In Rotglut unzers. GOGUEL. Verliert etwas über 200° nicht an Gew. Liefert bei dunkler Rotglut $\text{Pb}_2\text{As}_2\text{O}_7$. TARTAR u. ROBINSON (1849). Verliert bei etwa 280° sein H_2O und geht, ohne sein kristallinisches Aussehen zu verlieren, in $\text{Pb}_2\text{As}_2\text{O}_7$ über. Schm. bei heller Rotglut und krist. beim Abkühlen als $\text{Pb}_2\text{As}_2\text{O}_7$. McDONNELL u. SMITH (I, 2033). Leichter schmelzbar als $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$. MITSCHERLICH. [S. a. unter β].]

Unl. in W., GOGUEL, TARTAR u. ROBINSON (1850); swl. in sd. (aus 5 g

gehen in 6 Stdn. 4 mg As_2O_5 in 200 ccm W.). K. W. wirkt noch weniger, McDONNELL u. SMITH (I, 2033). Es löst viel mehr Pb als h., aber in geringerer Menge als $2\text{PbO} : \text{As}_2\text{O}_5$. Bei ständiger Erneuerung des k. oder h. W. entsteht in langer Zeit $\text{Pb}_3(\text{PbOH})(\text{AsO}_4)_3$. C. C. McDONNELL u. J. J. T. GRAHAM (*J. Am. Chem. Soc.* 39, (1912) 19, 7). [S. a. unter f), S. 674.] Hydrolysiert leicht zu $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$, VOLCK (*Science* 33, (1911) 868); kaum. TARTAR u. ROBINSON (1850). — Verd. NH_3 (0.0338 n.) führt in $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$ über, wobei die überstehende Fl. $(\text{NH}_4)_2\text{HAsO}_4$ enthält, bis die Umwandlung vollendet ist. Bei weiterem Zusatz von NH_3 entstehen feste Lsgg., die sich von $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$ bis zu einem nicht weiter veränderlichen basischen Arsenat mit $\text{PbO} : \text{As}_2\text{O}_5 = 1 : 3.253$ erstrecken. McDONNELL u. SMITH (I, 2366). H.NH_3 führt in f), SMITH (2016), g) über. TARTAR u. ROBINSON (1848). [Siehe S. 672.] L. in HNO_3 , BERZELIUS; selbst verd. GOGUEL. — Calciumpolysulfidlsgg. färben durch PbS sehr dunkel und lösen ziemlich leicht achtmal so viel As als aus $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$ [S. 673]. Auch Salzwasser wirkt deutlicher als auf $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$. C. E. BRADLEY u. H. V. TARTAR (*J. Ind. Eng. Chem.* 2, (1910) 328). — HCl-Gas treibt beim Erhitzen unter den Schmp. des PbCl_2 sämtliches As aus. Aehnlich wirkt ein mit HBr gemischter Luftstrom. EBAUGH (495, 496). L. in wss. HCl. BERZELIUS. Aus der Lsg. krist. Bleichloridarsenate [S. 684], auch neben PbHASO_4 und PbCl_2 . Wl. in sd. 40%ig. NH_4Cl -Lsg. (zu $\frac{1}{2}$ % des NH_4Cl) und in konz. NaCl-Lsg. [S. a. unter i).] Konz. und verd. Lsgg. von Alkalichlorid und von PbCl_2 führen in Chloridarsenate über, NaFl, KBr und langsamer KJ in die entsprechenden Verb. C. C. McDONNELL u. C. M. SMITH (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 42, (1916) 139). — Unl. in Essigsäure, BERZELIUS; in verd. VALENTIN. — Salze schwacher Säuren ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7, \text{Na}_2\text{SiO}_3$, Natriumsalze höherer Fettsäuren) führen in $\text{Pb}_5(\text{OH})(\text{AsO}_4)_3$ über. G. E. SMITH (2016, 2018). — Seifenlsg. löst zu 22.77 bis 45.82%. Unterschied von $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$ [S. 673]. H. V. TARTAR u. L. A. BUNDY (*J. Ind. Eng. Chem.* 5, (1913) 561). — Präparat mit 32.9% As_2O_5 als Insektenvertilgungsmittel. HERRMANN. [Weiteres unter i), S. 674.]

| | CHENEVIX. | | GOGUEL. | | TARTAR u. ROBINSON. | | |
|---|-----------|--------|---------|-------|---------------------|-----------|-----------|
| | nach | | (α, 2) | | (α, 4) | | |
| 2PbO | 446 | 64.26 | 63 | 63.73 | 63.77 | 63.92 | 63.70 |
| As_2O_5 | 230 | 33.15 | 33 | 33.27 | 32.99 | 32.98 | 32.88 |
| H_2O | 18 | 2.59 | 4 | 2.27 | 2.30 | | |
| 2PbO, $\text{As}_2\text{O}_5, \text{H}_2\text{O}$ | 694 | 100.00 | 100 | 99.27 | | | |
| Pb : As_2O_5 | 2 : 1 | | | | | 1.945 : 1 | 1.937 : 1 |

| | DE SCHULTEN. | SALKOWSKI. | McDONNELL u. SMITH. |
|-------------------------|--------------|------------|---------------------|
| | (α, 4) | (α, 6) | (β, 3) |
| PbO | 64.08 | | 64.20 |
| As_2O_5 | | | 33.13 |
| H_2O | 2.63 | 2.84 | |

McDONNELL u. SMITH ber. 64.29% PbO, 33.13 As_2O_5 ; TARTAR u. ROBINSON 64.46, 33.15. — Die Verb. enthält etwas H_2O , das bei 200° nicht fortgeht. Das Verf. zur Pb-Best. gab wohl zu niedrige Zahlen. TARTAR u. ROBINSON (1847). — Käufliches kann $\text{Pb}_2\text{As}_2\text{O}_7$ enthalten. VOLCK. Dies trifft nicht zu. TARTAR u. ROBINSON (1849).

1) $\text{PbO}, \text{As}_2\text{O}_5, x\text{H}_2\text{O}$. 1¹⁾ *Wasserfrei*. $\text{Pb}(\text{AsO}_3)_2$. *Bleimetaarsenat*. — 1. Man schm. feste H_3AsO_4 und PbO oder Pb_3O_4 im ber. Verhältnis zusammen, läßt die sehr leicht sich bildende dünne Schmelze langsam abkühlen, zerkleinert das bei Dunkelrotglut entstehende sehr spröde und nichtkristallinische durchsichtige Glas und macht die Stücke durch Wiedererhitzen halbf. Die M. wird fast sofort kristallinisch und enthält etwas Arsenit [s. Analyse]. Dasselbe ist der Fall (3.54% As_2O_3), wenn man $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ benutzt. McDONNELL u. SMITH (I, 2035). — 2. Aus $\text{Pb}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2$ unter Rotglut.

McDONNELL u. SMITH. — Hexagonale Täfelchen, beim Auftreten von Interferenzfarben kräftig blau, oder amorphe glasige M. D_{15}^{15} in Benzol, bezogen auf W., 6.42. W. wird, namentlich vom amorphen, schnell aus der Luft aufgenommen und zers. unter Undurchsichtigmachen, sodaß von 1 g der zu unfühlbarem Pulver zermahlene M. in 40 Stdn. bei 70° 21.34% As_2O_5 und 2.59% As_2O_3 in 100 ccm W. gehen. — Gef. 49.75% PbO, 47.12 As_2O_5 , 2.65 As_2O_3 (= 3.07 As_2O_5), Summe 99.52 (ber. 49.25, 50.75). McDONNELL u. SMITH (I, 2035).

1²) *Mit 1 Mol. H₂O. Monobleipyroarsenat.* $PbH_2As_2O_7$. — Aus $Pb(H_2AsO_4)_2$ bei 150°. McDONNELL u. SMITH (I, 2036). — Kommt in käuflichen Bleiarsenaten vor. BRÜNNICH u. F. SMITH (*Queensland Agric. J.* 26, (1911) 333). Unwahrscheinlich. McDONNELL u. SMITH.

1³) *Mit 2 Mol. H₂O. Monobleiorthoarsenat.* $Pb(H_2AsO_4)_2$. — 1. Man läßt zu einem Gemenge von 60 T. Pb und 25 T. As_2O_3 langsam unter Rühren 25 kg HNO_3 (40° Bé.) fließen, nötigenfalls unter Kühlen, sodaß die Temp. nicht über 90° steigt, und hält sie in dieser Höhe, gegebenenfalls durch Dampf. Bei andern Mengen der Bestandteile entstehen $PbHASO_4$ oder $Pb_3(AsO_4)_2$. MERRIMAC CHEMICAL Co. (*D. R.-P.* 332 201, 14. 10. 1919). — 2. Man kocht 400 g 86%ig. H_3AsO_4 -Lsg. (a) allein oder (b) vorteilhaft unter Zusatz von 2% HNO_3 , setzt allmählich 10 g $PbHASO_4$ zu, kocht mehrere Min. weiter, filtriert durch Asbest, läßt erkalten, zentrifugiert die kristallinische Abscheidung, wäscht mit abs. A. und trocknet bei 110°. Bei Konz. von 86 bis 93% H_3AsO_4 krist. $Pb(H_2AsO_4)_2$, bei solchen von 80% und weniger $PbHASO_4$. McDONNELL u. SMITH (I, 208).

Lange schmale rautenförmige mkr. Tafeln; wahrscheinlich triklin (oder monoklin), zweiachsig, wahrscheinlich negativ; sehr stark doppelbrechend. [Brechungsindices $\alpha = 1.74$, $\beta = 1.82$ (Na, 20°). McDONNELL u. SMITH (II, 943, Fußnote.) D_{15}^{15} 4.46. Bei sehr langsamem Erhitzen beginnt H_2O bei 140° zu entweichen; 7stündiges bei 150° vertreibt etwa 1 Mol., lange fortgesetztes und solches bei 210° nicht den Rest, Erhitzen über einer Flamme unter Rotglut 7.34% (ber. für 2 Mol. 7.37). Beim Schmelzen tritt teilweise Reduktion und Verlust von As_2O_3 ein. Sehr unbeständig: schon k. W. zersetzt in $PbHASO_4$ und H_3AsO_4 , wobei die Kristalle ihre Gestalt bewahren, aber fast ohne Ausnahme braun und nahezu undurchsichtig werden und ein zerbrochenes Aussehen erhalten. McDONNELL u. SMITH (I, 2029).

| | | McDONNELL u. SMITH. | |
|-----------------------|--------|---------------------|--------|
| | nach | (2, a) | (2, b) |
| PbO | 45.62 | 45.03 | 45.59 |
| As_2O_5 | 47.01 | 47.42 | 47.14 |
| H_2O | 7.37 | 7.55 | 7.34 |
| $PbO, As_2O_5, 2H_2O$ | 100.00 | 100.00 | 100.07 |

C.^{1, b} *Kolloides Bleiarsenat* (?). — Die Darst. auf folgende Weise gelang nicht. — Man fügt zu der Lsg. von 3 g protalbinsaurem Na in 30 ccm W. eine Lsg. von basischem Bleiacetat, so lange noch ein hellgelber Nd. entsteht, wäscht mit ausgekochtem W. das l. Pb fort, löst in stark verd. NaOH, tropft Na_2HASO_4 zu, löst den Nd., der anfangs fein körnig, dann flockig ist, in stark verd. NaOH, dialysiert die Lsg., die im auffallenden Lichte als gelbe Milch erscheint, im durchfallenden gelb ist, bis im Außenwasser As nicht mehr nachzuweisen ist, gießt von dem gelbweißen feinkörnigen Nd., der sich von Anfang an auf der Membran bildet, ab und engt auf dem Wasserbade mit ganz kleiner Flamme ein. Es entsteht ein weißer feinkörniger Nd., unl. in verd. NaOH. In der von ihm abgossenen Fl. sind Pb und As nicht nachzuweisen. A. DRXHEIMER (*Ueber die Darst. anorg. Kolloide in kolloidalen organ. Medien, Dissert., Erlangen 1910, 47*).

C.² *Pb^{IV}-Verbindung.* $Pb(HASO_4)_2$. — 1. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ liefert durch Doppelzers. mit Arsenaten eine sehr unbeständige Verb. J. HUSKIN bei B. BRAUNER (*Z. anorg. Chem.*

7, (1894) 2). — 2. Entsteht ähnlich wie Pb(HPO₄)₂ [S. 414]. — Gef. 42.01% Pb, 30.59 As (ber. 42.48, 30.83). A. HUTCHINSON u. W. POLLARD (*J. Chem. Soc.* 69, (1896) 224, Fußnote).

II. Blei und Arsen mit Stickstoff sowie mit Schwefel. A. (NH₄)₂-Pb[As₂(NH)₄O₄]₂. *Ammoniumbleiimidodimetaarsenat*. — Annähernd. — Durch Einw. der Lsg. von PbJ₂ in fl. NH₃ auf As₂O₅ wie bei der Cr- und Mo-Verb. [S. 635 u. 651]. — Weißer schwerer Nd. ROSENHEIM u. JACOBSONH (307).

| | ROSENHEIM u. JACOBSONH. | | |
|--|-------------------------|-------|-------|
| NH ₃ | 9.00 | 7.47 | 7.29 |
| Pb | 28.10 | 23.80 | 22.80 |
| As ₂ O ₅ | 62.90 | 67.30 | |
| (NH ₃) ₄ Pb(As ₂ O ₄) ₂ | 100.00 | 98.57 | |

B. xPbS₃yAs₂S₃. *Bleisulfarsenite*. a) *Allgemeines und Verschiedenes*. — As₂S₃ begünstigt die Verflüchtigung von PbS. Denn beim Weißglühen von 10 T. Bleiglanz mit 5 T. As₂S₃ im Kohlentiegel bleibt nur 1 T. dehnbares Pb zurück. J. FOURNET (*Ann. Chim. Phys.* 56, (1834) 412; *J. prakt. Chem.* 2, (1834) 490). — In der *Natur*. — Beim Zusammenschm. von PbS und As₂S₃ im H₂S-Strom entstehen wohl Gemische; nur 2PbS.As₂S₃ vielleicht als Verb. Beim Erhitzen von PbCl₂ mit As₂S₃ in einer Retorte im Sandbade, dann über freier Flamme bildet sich AsCl₃; doch wird stets etwas PbCl₂ nicht umgesetzt. Bei höherer Temp. sublimiert As₂S₃ reichlich. NH₃ entzieht den Schmelzen As₂S₃, mit Ausnahme der nach b) zusammengesetzten. H. SOMMERLAD (*Z. anorg. Chem.* 18, (1898) 442). — Na₂S in sd. 10% ig. Lsg. löst aus den natürlichen As₂S₃ und läßt PbS zurück. A. TERREIL (*Bull. soc. chim.* [2] 13, (1870) 116).

b) 4PbS.As₂S₃. a) *Natürlich*. — *Jordanit*. — Bleigrau, stark glänzend, sehr oft angelaufen (rot, grün, blaugrün, gelb); Strich schwarz [Unterschied von Dufrenoyzit und Skleroklas]; opak; Bruch muschlig. — Monoklin prismatisch; 0.4945 : 1 : 0.2655; β = 90° 33½'. Sehr flächenreiche Kombinationen von 35 beobachteten Formen; pseudohexagonal durch die Kombination von {100}, {101}, {101̄}; drei Prismenzonen schneiden sich in b{010} unter nahezu gleichen Winkeln. Lamellare Zwillingsbildung nach {101̄}. Vollkommen spaltbar nach {010}. (001) : (101) = *28° 6¼'; (010) : (250) = *38° 58¼'; (001) : (100) = 89° 26¼'; (010) : (110) = 63° 41'; (011) : (010) = 75° 8'; (111) : (010) = 76° 53'; (111̄) : (010) = 76° 47'; (111) : (111̄) = 26° 14'; (111̄) : (111̄) = 26° 26'. H. BAUMHAUER (*Ber. Berl. Akad.* 1891, 697, 915; *Z. Kryst.* 21, (1893) 207; 38, (1904) 635 [III]); R. H. SOLLY (*Z. Kryst.* 35, (1902) 329 [I]). Vgl. a. HINTZE (*Handb.* 1904, I, 1142); P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1908, II, 768); G. VOM RATH (*Verh. naturhist. Ver. Bonn*, März 1864; *Pogg.* 122, (1864) 387; *Ergänz.* 6, (1874) 363); SCHWANTKE bei C. GUILLEMAIN (*Beiträge z. Kenntnis der natürl. Sulfosalze*, Dissert., Breslau (Wüstegiersdorf) 1898, 40); TSCHERMAK (*Miner. Mitt.* 1873, 215); LEWIS (*Phil. Mag.* [5] 5, (1877) 139, 1878). — Kristalle häufig mit Anlauffarben. Auch schwarze kugelige Gebilde, D.²⁵ 6.339. H. BAUMHAUER (*Z. Kryst.* 24, (1895) 78). — Härte 3. — D. 6.3842 (6.4012), L. SIPÖCZ (*Miner. Mitt.* 1873, 29); 6.393, VOM RATH; 5.480 (Mittel aus 5 Bestt.), GUILLEMAIN (42); wohl wegen Einschluß von Pyrit zu niedrig; 6.413. SOLLY (I, 327).

| | SIPÖCZ. | LUDWIG. | GUILLEMAIN. | SACHS. | JACKSON. | | | | |
|--|---------|---------|-------------|--------|----------|-------|-------|-------|-------|
| Pb | 68.84 | 69.99 | 68.95 | 70.80 | 68.67 | 70.15 | 70.23 | 68.61 | 68.83 |
| As | 12.49 | 12.78 | 12.86 | 17.06 | 12.46 | 11.34 | 11.40 | 12.32 | 12.46 |
| S | 18.67 | 18.18 | 18.13 | 9.90 | 18.81 | 18.26 | 18.17 | 18.19 | 18.42 |
| Pb ₄ As ₂ S ₇ | 100.00 | 100.95 | 100.05 | 99.63 | 99.94 | 99.75 | 99.80 | 99.12 | 99.71 |

Aus dem Dolomit des Binnentals. Die zweite Summe mit 0.11% Sb. SIPÖCZ. — Von Nagyag; mit PbS gemengt; Summe mit 1.87% Sb. LUDWIG (*Miner. Mitt.* 1873, 216). — Stark glänzende Kristalle und Kristallfragmente aus dem Dolomit des Binnentals; gef. Pb : As : S = 4 : 2 : 7.1. GUILLEMAIN (41). — Aus der Blei-Scharleygrube bei Beuthen als Kluftausfüllung neben mulmigem Bleiglanz. Die erste Probe noch mit 0.18, die zweite mit 0.20% Eisen. A. SACHS (*C.-B. Miner.* 1904, 723). — Aus dem Binnental. JACKSON bei SOLLY (I, 328) und bei R. H. SOLLY u. H. JACKSON (*Miner. Mag.* 12, (1900) 282; *N. Jahrb. Miner.* 1901, II, 348).

Eine Abart aus dem Binnental, mattschwarz, häufig bunt angelaufen, die leicht in kleine, mit einem dünnen Häutchen (wohl As_2O_3) überzogene Teile zersprang, ergab bei 3 übereinstimmenden Analysen die Formel $Pb_4As_2S_{10}$, die unwahrscheinlich ist. Das Mineral war wohl ein zers. Jordanit. GUILLEMAIN (42).

β) Künstlich (?). — 1. Schm. der ber. Mengen PbS und As_2S_3 im H_2S -Strom. SOMMERLAD (446). — 2. Anhaltendes starkes Erhitzen von $Pb(As_2S_3)_2$ im H_2S -Strom, bis kein As_2S_3 mehr entweicht. SOMMERLAD (443). — Nach (1) bleigraue dichte M. D. 6.101; nach (2) schwarzgrau. Nicht zu starkes Erhitzen verdampft kein As_2S_3 . NH_3 wirkt nicht. H. KOH zers. SOMMERLAD.

| | SOMMERLAD. | | |
|---------------|------------|-------|--------|
| | nach | (1) | (2) |
| Pb | 68.89 | 69.20 | 68.72 |
| As | 12.48 | 12.26 | 12.93 |
| S | 18.63 | 18.18 | 18.66 |
| $Pb_4As_2S_7$ | 100.00 | 99.64 | 100.31 |

Gef. nach (2) [bei dem im Original die Summe 100.22 ber. ist] Pb : As : S = 3.8 : 2 : 6.78. SOMMERLAD (444).

c) $7PbS, 2As_2S_3$. — *Lengenbachit*. — Stahlgraue stark glänzende, oft sehr dünne, biegsame, undurchsichtige wahrscheinlich trikline Blätter. D. 5.80. R. H. SOLLY (*Miner. Mag.* 14, (1905) 72; *Bull. soc. franç. minér.* 28, (1905) 283). D. 15.5 5.85. — Gef. im Mittel 57.89% Pb, 13.46 As, 19.33 S; mit 0.17 Fe, 2.36 Cu, 5.64 Ag, 0.77 Sb Summe 99.62. Ersetzen Cu_2 und Ag_2 einen Teil des Pb, so ist Pb : As : S = 1.761 : 1 : 3.244 oder nahe 7 : 4 : 13. A. HUTCHINSON (*Z. Kryst.* 43, (1907) 465).

d) $10PbS, 3As_2S_3$. Oder $3PbS, As_2S_3$. — *Gütermannit*. — Mit Zunyit zusammen auf der Zuñi-Grube, Anvil Mountain bei Silverton, San Juan Co., Col. — Blaugrau; schwach metallglänzend. Härte 3. D. 17.5 5.94 (korr.). W. F. HILLEBRAND (*U. S. Geol. Surv. Bull.* 20, (1885). [Auch bei F. W. CLARKE (*Proc. Col. Scient. Soc.* 1883/84, 124; *U. S. Geol. Surv. Bull.* 419, (1910) 247; *Bull. soc. franç. minér.* 9, (1886) 146.] Funkenspektrnm: A. DE GRAMONT (*Bull. soc. franç. minér.* 18, (1895) 291). — Gef. 63.60 (61.63)% Pb, 13.40 (13.00) As, 19.67 (19.56) S; mit 1.77 (3.82) Zunyit u. a. Snmme 99.06 (99.63). HILLEBRAND.

Kupferhaltig als *Seligmannit*. — Kristallographisches über diesen bei R. H. SOLLY (*Miner. Mag.* 13, (1903) 336; *Z. Kryst.* 41, (1906) 421).

e) $2PbS, As_2S_3$. Bzw. $Pb_2As_2S_3$. *Bleipyrosulfarsenit*. α) *Dufrenoyisit*. — Von DAMOUR (*Ann. Chim. Phys.* [3] 14, (1845) 379) nach P. A. DUFRENOY benannt und in derben Proben analysiert; von SARTORIUS v. WALTERSHAUSEN (*Pogg.* 94, (1855) 117) zuerst erkannt und beschrieben. — Der von G. VOM RATH (*Pogg.* 122, (1864) 373) als rhombisch angegebene Dufrenoyisit aus dem Binnental ist nach B. H. SOLLY (*Z. Kryst.* 37, (1903) 331 [II]) monoklin prismatisch; 0.6510 : 1 : 0.6126; $\beta = 90^\circ 33\frac{1}{2}'$. Flächenreiche Kombinationen von 33 beobachteten Formen. (100) : (101) = $47^\circ 2\frac{1}{4}'$; (101) : (001) = $43^\circ 31\frac{1}{4}'$; (010) : (212) = $77^\circ 22'$; (100) : (101) = $46^\circ 27'$; (101) : (001) = $43^\circ 0'$; (010) : (011) = $58^\circ 30\frac{1}{2}'$. Vollkommen spaltbar nach {010}. Vgl. a. HINTZE (1036); GROTH (766); H. BAUMHAUER (*Z. Kryst.* 24, (1895) 78 [I]; III, 649). — Spröde und zerbrechlich. Blei- bis stahlgrau. Selten angelaufen; Strich chokoladen- oder rötlichbrann; undurchsichtig; lebhaft metallglänzend. Härte 3. D. 5.549, DAMOUR; D_4 5.555, LANDOLT, bei VOM RATH; D_{21} 5.569, VOM RATH; 5.52 bis 5.53, BAUMHAUER (I, 85); 5.50. SOLLY (II, 336). — Schm. im Kolben fast ohne Spratzen und gibt ein Sublimat von S und As_2S_3 . Das Sublimat im Glasrohr besteht unten aus As_2O_3 , oben aus S. Schm. auf Kohle leicht und verflüchtigt sich fast gänzlich. — Funkenspektrum: DE GRAMONT.

| | DAMOUR. | | | | BERENDES. | | KÖNIG. | GUILLEMAIN. | |
|---------------|---------|--------|-------|--------|-----------|-------|--------|-------------|--------|
| 2Pb | 414 | 57.18 | 55.40 | 56.61 | 57.09 | 53.62 | 52.02 | 57.42 | 57.38 |
| 2As | 150 | 20.72 | 20.69 | 20.87 | 20.73 | 21.76 | 21.35 | 20.89 | 21.01 |
| 5S | 160 | 22.10 | 22.40 | 22.30 | 22.18 | 23.27 | 23.11 | 22.55 | 21.94 |
| $Pb_2As_2S_5$ | 724 | 100.00 | 99.44 | 101.03 | 100.00 | 99.00 | 96.83 | 100.86 | 100.33 |

Die erste Summe mit 0.44% Fe, 0.30 Cu, 0.21 Ag; die zweite mit 0.32 Fe, 0.22 Cu, 0.71 Ag; die dritte Analyse unter Annahme isomorpher Beimengung der Fremdmetalle. DAMOUR. — Die erste Summe mit 0.30% Fe und 0.05 Ag. BERENDES (*De Dufrenoyisit Vallis Binnensis*,

Dissert., Bonn 1864); auch bei vom RATH (374); s. a. PETERSEN (*N. Jahrb. Miner.* 1867, 203). — Kristall. KÖNIG bei BAUMHAUER (I, 86). — Oberste Kruste von Kristallstücken. GUILLEMAIN (18).

β) *Künstlich* (?). — 1. Aus den ber. Mengen der Bestandteile bei nicht zu hoher Temp. im H_2S -Strom. Die durch Zusammenschm. von 6 Mol. $PbCl_2$ und 5 Mol. As_2S_3 entstehende M. enthält viel $PbCl_2$. SOMMERLAD (445). — 2. Längeres schwaches Erhitzen von $Pb(AsS_2)_4$ im Schiffchen in H_2S . SOMMERLAD (443). — 3. Fälln von Pb -Lsg. mit Natriumsulfarsenit. BERZELIUS (*Pogg.* 7, (1826) 147). — Nach (1) hell stahlgraue glänzende an Antimonglanz erinnernde M. aus kleinen Nadeln. Sehr leicht zu einem grauen Pulver zerreibbar. D. 5.505. Schm. leicht im Glasrohr; gibt erst in stärkerer Hitze As_2S_2 ab. NH_3 wirkt etwas. KOH , Alkalisulfide und Säuren zers. Nach (2) grauschwarze poröse M.; D. 5.590. SOMMERLAD. — Nach (3) rotbrauner, nach dem Trocknen schwarzer Nd. von braunem Pulver. Schm. leicht, ohne As_2S_3 zu verlieren, und erstarrt zu einer metallisch-grauen M. von glänzend kristallinischem Bruche und grauem Pulver. BERZELIUS. Ueber Zerlegung solcher Verb. s. FIELD (*Chem. Soc. Quart. J.* 14, (1862) 158; *J. B.* 1861, 974).

| | | SOMMERLAD. | | |
|---------------|--------|------------|--------|-------|
| | | nach | (1) | (2) |
| Pb | 57.18 | | 57.21 | 57.80 |
| As | 20.72 | | 20.86 | 20.48 |
| S | 22.10 | | 22.15 | |
| $Pb_2As_2S_5$ | 100.00 | | 100.22 | |

f) $3PbS_2As_2S_3$. *Rathit*. — Der aus dem Dolomit des Binnentals ist rhombisch bipyramidal. 0.4782:1:0.5112. Sehr flächenreiche Kristalle, manche fein gestreift, mit 62 beobachteten Formen z. T. sehr komplizierter Indices. Prismatisch nach der c-Achse. (010):(110) = $64^\circ 26\frac{1}{2}'$; (011):(010) = $62^\circ 55\frac{1}{2}'$; (111):(010) = $70^\circ 45'$; (111):(100) = $46^\circ 25'$; (111):(001) = $49^\circ 50'$; (101):(100) = $43^\circ 5\frac{1}{2}'$. Zwillingbildung nach {074} u. {015.1}. Vollkommen spaltbar nach {010}. H. BAUMHAUER (*Z. Kryst.* 25, (1896) 593); SOLLY (I, 336). Vgl. a. HINTZE (1020); GROTH (765). — D.¹⁵ 5.32. In Farbe und Glanz dem Dufrenoyisit ähnlich. BAUMHAUER. D. 5.412, 5.421; Härte 3; blei-, auch stahlgrau (wahrscheinlich durch winzige Pyriteinschlüsse); Strich chokoladenbraun, opak; Bruch muschlig. SOLLY (I, 339). — Spratz beim Erhitzen im offenen Rohr ziemlich stark, schm. dann leicht und erstarrt radialstrahlig. Stärkeres Erhitzen liefert gelbes und rotes Sublimat und SO_2 . Der Rückstand raucht auf Kohle vor dem Lötrohr stark, wird matt schwarz, schrumpft und hinterläßt schließlich eine mit Bleikügelchen durchsetzte schlackige M., l. in h. HNO_3 . BAUMHAUER.

| | | BÖHMER. | | JACKSON. | |
|---------------|--------|---------|-------|----------|-------|
| Pb | 51.37 | 52.98 | 51.51 | 51.62 | 52.43 |
| As | 24.81 | 17.21 | 24.62 | 24.91 | 21.96 |
| S | 23.82 | 23.72 | 23.41 | 23.62 | 24.12 |
| $Pb_2As_4S_9$ | 100.00 | 99.03 | 99.54 | 100.15 | 99.27 |

Summe mit 4.53% Sb und 0.56 Fe. BÖHMER bei BAUMHAUER (599). Die letzte Summe einschließlich 0.43 Sb und 0.33 Fe. JACKSON bei SOLLY (I, 326, 328) und bei SOLLY u. JACKSON.

Wiltshireit. — Zuerst, W. J. LEWIS (*Phil. Mag.* [6] 20, (1910) 474), für ein besonderes Mineral gehalten, ist identisch mit Rathit. SOLLY (*Miner. Mag.* 16, (1913) 121); W. J. LEWIS (*Miner. Mag.* 16, (1913) 197; *N. Jahrb. Miner.* 1914, I, 188 [III]). — Bleigraue, an den Endflächen zinnweiße zusammengehäufte Kriställchen, W. J. LEWIS (*Z. Kryst.* 48, (1910) 514); verhältnismäßig einfach (Rathit komplizierte Zwillinge); rhombisch (monoklin?), 0.5869:1:1.0698, $\beta = 79^\circ 16'$. LEWIS (II).

g) $4PbS_2As_2S_3$. *Baumhauerit*. — Der aus dem weißen Dolomit des Langenbachbetts im Binnental ist monoklin prismatisch; 1.1368:1:0.9472; $\beta = 97^\circ 17'$. Sehr flächenreiche Kristalle (über 50 Formen beobachtet). a[100] vorherrschend. (100):(101) = $50^\circ 27'$; (101):(001) = $32^\circ 16'$; (010):(111) = $50^\circ 33'$. Vollkommen spaltbar nach a. Bruch muschlig. Härte 3. D. 5.330. Blei- bis stahlgrau, zuweilen bunt angelaufen; Strich chokoladenbraun, undurchsichtig. Metallglanz. SOLLY (II, 321). [S. a. SOLLY (*Miner. Mag.* 13, (1903) 336; *Z. Kryst.* 41, (1905) 421).] Vgl. a. GROTH (765); BAUMHAUER (III, 652). — Gef. von H. JACKSON 48.86% Pb, 26.42 As, 24.39 S, Summe 99.67 (ber. 48.75, 26.64, 24.61). SOLLY (II, 329).

Liveingit aus dem Binnental, monoklin, angelanfener Zwillling nach (100) hat 47.58% Pb, 26.93 As, 24.91 S. R. H. SOLLY u. H. JACKSON (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* 11, (1901) 239; *Z. Kryst.* 37, (1903) 304). — Hierher scheint auch ein Mineral, D. 5.405, zu gehören, in dem UHRLAUB (*Pogg.* 100, (1857) 540) fand 47.58 Pb (0.94 Ag), 25.74 As, 24.66 S, Summe 98.92. SOLLY.

h) $\text{PbS}, \text{As}_2\text{S}_3$. *Bleimetarsulfarsenit*. $\text{Pb}(\text{AsS}_2)_2$. α) *Sartorit*. — Auch *Arsenomelan*, *Skleroklas* oder *Bleiarzensglanz* genannt. Mit andern Bleisulfarseniten im Dolomit des Binnentals (Schweiz). — Das zuerst von G. VOM RATH (*Pogg.* 122, (1864) 380) als rhombisch beschriebene Mineral ist nach TRECHMANN (*Z. Kryst.* 43, (1907) 548) monoklin prismatisch mit 1.2755 : 1 : 1.1949; $\beta = 102^\circ 12'$. Ueber 90 beobachtete Formen an den meist nach der b-Achse verlängerten Kristallen. (100):(01) = $40^\circ 24\frac{1}{2}'$; (100):(10) = $53^\circ 25'$; (100):(110) = $51^\circ 16'$. Zwillinge nach {100}. Dentlich spaltbar nach {100}. Vgl. a. GROTH (764), HINTZE (999); BAUMHAUER. Kommt in zwei kristallographisch verschiedenen, chem. wohl gleichen Arten vor. G. F. H. SMITH u. R. H. SOLLY (*Miner. Mag.* 18, (1919) 259). Aeußerst spröde und zerbrechlich. Härte 3; D. 5.393, nach BAUMHAUER (*Ber. Berl. Akad.* 12, (1895) 243; *Z. Kryst.* 29, (1898) 159) 5.05, nach SOLLY (I, 325) 4.980. Licht bleigran, Strich rötlichbraun. Verhält sich chemisch wie d) aber zerspritzt stark beim Erhitzen; frisch gebrochen, schon im Sonnenlicht. Schm. leicht.

| | | v. WALTERS-
HAUSEN. | STOCKAR-
ESCHER. | KÖNIG. | JACKSON. | | | |
|---------------------------|-----|------------------------|---------------------|--------|----------|-------|-------|-------|
| Pb | 207 | 42.68 | 44.56 | 47.22 | 46.08 | 43.24 | 43.93 | 43.72 |
| 2As | 150 | 30.93 | 28.56 | 26.58 | 26.28 | 30.80 | 30.46 | 30.12 |
| 4S | 128 | 26.39 | 25.91 | 25.54 | 25.26 | 25.81 | 25.60 | 25.12 |
| PbAs_2S_4 | 485 | 100.00 | 99.90 | 100.96 | 97.26 | 99.85 | 99.99 | 98.96 |

Die Summe einschließlich 0.45 Fe und 0.42 Ag, SARTORIUS v. WALTERSHAUSEN; einschließlich 1.62 Ag. STOCKAR-ESCHER (KENNOTT'S *Miner. Forschungen* 1856/57, 176). KÖNIG bei BAUMHAUER. H. JACKSON bei SOLLY (I, 326) und bei SOLLY u. JACKSON. Andere Analysen in der Literatur unter d). — BAUMHAUER bevorzugt nach der Analyse von KÖNIG, deren Verlust (2.38%) er zum As rechnet oder auf die drei Bestandteile gleichmäßig verteilt, die Formel $3(\text{PbS}, \text{As}_2\text{S}_3), 2\text{PbS}, \text{As}_2\text{S}_3$, die ergibt: 46.30% Pb, 28.38 As, 25.32 S.

β) *Künstlich* (?). — Da die physik. Eigenschaften der M. nach (1) anders wie die von α) sind, liegt wohl ein Gemisch vor. — 1. Zusammenschm. der Bestandteile in ber. Mengen im H_2S -Strom. — 2. Das Gemisch von 3 Mol. PbCl_2 und 4 Mol. As_2S_3 wird auf dem Sandbade schwarz ohne zu schm. und läßt nur wenig AsCl_3 dest. Es schm. über freier Flamme, entw. AsCl_3 , aber nicht die ber. Menge, und läßt As_2S_3 sublimieren. Die Schmelze sondert sich in zwei Schichten, von denen die obere dunkelrot glasartig ist und im wesentlichen aus As_2S_3 besteht, während die untere schwarzgraue, kristallinische und sehr spröde viel PbCl_2 enthält. Wird PbCl_2 mit stark überschüssigem As_2S_3 im bedeckten Porzellantiegel, der in einem mit MgO gefüllten Thontiegel eingebettet ist, im Windofen erhitzt, so hinterbleibt im wesentlichen geschm. PbS mit etwas PbCl_2 und As_2S_3 . — Schwarze glänzende, sehr leicht zerdrückbare M. von schwarzem Pulver und Strich. D. 4.585. Erhitzen in H_2S führt in $2\text{PbS}, \text{As}_2\text{S}_3$ und in $4\text{PS}, \text{As}_2\text{S}_3$ [s. diese] über. KOH, Alkalisulfide, HNO_3 und HCl zers. — Gef. 42.21% Pb, 30.54 As, 26.83 S, Summe 99.58 (ber. 42.68, 30.90, 26.39). SOMMERLAD (442).

C. $x\text{PbS}_y\text{As}_2\text{S}_5$. *Bleisulfarsenate*. — Pb-Salze werden durch Na_3As_4 rot, durch $\text{Na}_4\text{As}_2\text{S}_7$ dunkelbraun gefällt. — Beide Ndd. sind nach dem Trocknen schwarz. BERZLIUS.

D. *Bleiarsen(3)-sulfat*. *Mit basischem Arsensulfat*. $\text{As}_2\text{O}_3, \text{SO}_3, \text{PbSO}_4$. — Eine Verb. mit normalem Arsensulfat konnte nicht erhalten werden. — Man löst 1.25 Mol. As_2O_3 und 1 Mol. frisch gefälltes PbSO_4 in konz. H_2SO_4 , raucht ab und preßt zwischen erwärmten Thonplatten die Mutterlauge ab. — Mikrokristallinisches Pulver. Sehr unbeständig. H. KÜHL (*Arch. Pharm.* 245, (1907) 379).

| | KÜHL. | |
|---------------|-----------|----------|
| | Berechnet | Gefunden |
| As | 25.82 | 25.54 |
| Pb | 35.62 | 35.95 |
| SO_4 | 33.05 | 33.24 |
| | | 25.66 |
| | | 35.78 |
| | | 33.95 |

III. Blei, Arsen und Halogene. A. *Fluorverbindungen.* a) *Arsenbleifluoride.* a¹) *Arsen(3)-verbindung.* — Die Lsg. von As_2S_3 in überschüssiger HFl löst wenig $PbCO_3$. — H_2S fällt aus der Lsg. sämtliches As und Blei. F. FISCHER u. K. THIELE (*Z. anorg. Chem.* 67, (1910) 314).

a²) *Arsen(5)-verbindung.* — Die Lsg. von As_2S_5 in überschüssiger HFl löst ziemlich reichlich $PbCO_3$. — Elektrolyse schlägt auf Platinblech festes und zusammenhängendes arsenhaltiges Pb nieder. H_2S fällt Pb und As völlig. FISCHER u. THIELE.

b) *Bleifluoridarsenat.* $PbF_{12} \cdot 3Pb_3(AsO_4)_2$. *Fluormimetesit.* — 1. Schm. der Bestandteile. M. AMADORI (*Gazz. chim. ital.* 49, (1919) I, 38). — 2. $PbHASO_4$ wird 5 Stdn. mit NaFl-Lsg. (35 g/l) gekocht. C. C. McDONNELL u. C. M. SMITH (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 42, (1916) 140, *Fußnote* [II]). — Erstarrungspunkt 1042°. Gibt mit den Bestandteilen eutektische Gemische. AMADORI. — Gef. 23.71% As_2O_5 (ber. 23.44). McDONNELL u. SMITH.

B. *Chlorverbindungen.* B.¹ *Bleichloridarsenite.* a) $5PbO \cdot 2PbCl_2 \cdot As_2O_3$. *Bzw.* $2PbO \cdot 2PbCl_2 \cdot Pb_3(AsO_4)_2$. — *Ekdemit* (*ἑκδομήτος* = fremd, ungewöhnlich) bei Längban als kleine grobblättrige derbe, in gelben manganhaltigen Kalkspat eingesprenkte M. M. oder als grüngelber kristallinischer Anflug. — Tetragonal (vielleicht auch in zitronengelben Körnern rhombisch, also dimorph); doch nur derb mit ziemlich vollkommener Spaltbarkeit nach (001). Härte 2.5 bis 3; D. 7.14. Hellgelb, ins Grüne; auf der Spaltfläche starker Glasglanz, auf Bruchflächen Fettglanz. Schm. leicht zu einer gelben M., wobei $PbCl_2$ sublimiert. Ll. in HNO_3 ; in w. HCl zu einer Fl., die $KMnO_4$ reduziert. — Gef. 23.39% Pb, 8.00 Cl, 58.25 PbO, 10.60 As_2O_3 , Summe 100.24 (ber. 22.16, 7.58, 59.67, 10.59). A. E. NORDENSKIÖLD (*Geol. Fören.* 3, (1877) 376; *Z. Kryst.* 2, (1878) 306).

b) $9PbO \cdot 4PbCl_2 \cdot 2As_2O_3$. *Bzw.* $4PbCl_2 \cdot Pb_3As_4O_{15}$. — Diese Zus. haben sowohl a) als auch c). Die optischen Verschiedenheiten sind ebenfalls unwesentlich und wurden sekundär durch Druck hervorgerufen. A. HAMBERG (*Geol. Fören.* 11, (1889) 212; *Z. Kryst.* 19, (1891) 105).

c) $4PbO \cdot 2PbCl_2 \cdot As_2O_3$. *Bzw.* $PbO \cdot 2PbCl_2 \cdot Pb_3(AsO_4)_2$. — *Heliophyllit.* — Ist, wie auch a), $PbO \cdot 2PbCl_2 \cdot Pb_3(AsO_4)_2$ (ber. 79.74% PbO, 8.46 Cl, 13.71 As_2O_5 , Summe 101.91). C. F. RAMMELBERG (*Handb. Mineralchem., 2. Aufl., 2. Suppl., Leipzig 1895*, 160). In a) mindestens liegt aber ein Arsenit vor. PETERS. — Schwefelgelbe glänzende Blätter. Nach BRÖGGER rhombisch; 0.9666 : 1 : 2.2045. Täfelchen von c{001} und q{011}, Zwillinge nach {110}. (011) : (001) = 48° 48'; (011) : (011) = 78° 32'. c-Achse ist spitze Bisektrix; großer Achsenwinkel, starke Dispersion der Achsen $\rho > v$; auch starke Doppelbrechung. Ll. in HNO_3 unter Abscheidung von $PbCl_2$; l. in HCl. G. FLINK (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 1888, 571; *N. Jahrb. Miner.* 1890, I, 22; *Z. Kryst.* 19, (1891) 94). [Vgl. SÖGREN (*Geol. Fören.* 10, (1888) 441).]

| | FLINK. | | HAMBERG. | |
|--------------------------------|--------|--------|----------|--------|
| PbO | 81.28 | 80.70 | 81.03 | 80.99 |
| Cl | 8.63 | 8.00 | 8.05 | 7.96 |
| As_2O_5 | 12.03 | 11.69 | 10.85 | 10.49 |
| $6PbO \cdot 4Cl \cdot As_2O_3$ | 101.94 | 100.93 | 100.64 | 101.09 |
| Dem Cl äq. O | 1.94 | 1.80 | 1.80 | 1.79 |
| $2PbCl_2 \cdot Pb_4As_2O_7$ | 100.00 | 99.13 | 98.84 | 99.30 |

Die Summen mit 0.54% (Mn,Fe)O, FLINK; mit 0.08, 0.11 CaO, 0.07, 0.16 (Mn,Fe)O, 0.56, 1.38 Sb_2O_5 . HAMBERG.

B.² *Bleichloridarsenate.* a) *Verschiedenes.* — 1. Aus gemischten Lsgg. von Alkaliarsenat und -chlorid durch $Pb(NO_3)_2$ oder $Pb(C_2H_3O_2)_2$. [Zus. nicht angegeben.] H. ROSE (*Handb. anal. Chem., 5. Aufl., Braunschweig 1851*, II, 406). Durch $Pb(NO_3)_2$ oder $Pb(C_2H_3O_2)_2$ aus NaCl enthaltender Na_2HASO_4 -Lsg.; Einw. verd. Lsgg. von NaH_2AsO_4 und KH_2AsO_4 auf festes $PbCl_2$; aus verd. Lsgg. von $PbCl_2$ und Na_2HASO_4 , Na_3AsO_4 , selbst H_3AsO_4 . Aus überschüssigem NaH_2AsO_4 oder KH_2AsO_4 und $PbCl_2$ -Lsg. entsteht $PbHASO_4$. McDONNELL u. SMITH (II, 144, 143, *Fußnote*). — 2. Man fügt zu einer Lsg. von $PbHASO_4$

in verd. HCl (30 : 860 ccm) NH_3 , bis sich gerade ein Nd. zu bilden beginnt, und gießt die Lsg. in 10 l k. W. Läßt man die HCl-Lsg. krist., so mengen sich zuweilen PbHAsO_4 oder PbCl_2 , oder beide bei. McDONNELL u. SMITH (II, 141). — 3. Man setzt $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ zur h. Lsg. von PbHAsO_4 in verd. HCl, bis sich ein Nd. zu bilden beginnt, und läßt abkühlen. McDONNELL u. SMITH (II, 141). — 4. Man kocht PbHAsO_4 mit 40%ig. NH_4Cl -Lsg., die eine $\frac{1}{2}\%$ des NH_4Cl betragende Menge löst, gießt in viel k. W. und wäscht die l. Chloride fort. McDONNELL u. SMITH (II, 139). — 5. Man kocht PbHAsO_4 mit der Lsg. von 150 g NaCl in 500 ccm W. 1 Stde. und läßt das klare Filtrat erkalten. Nur wenige Kristalle. Ueber die Verw. verd. NaCl-Lsg. s. unter b). McDONNELL u. SMITH (II, 141). — 6. Man fügt zu der sd. NaCl-Lsg. H_3AsO_4 , dann $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ so lange, wie sich der Nd. gerade noch löst, und läßt erkalten. Etwas größere Ausbeute. McDONNELL u. SMITH (II, 142). — 7. Man läßt das Filtrat von (6) 5 Wochen bei etwa 15° stehen und wäscht die große Menge NaCl von der geringen Menge der Verb. fort. McDONNELL u. SMITH (II, 142). — 8. Aus PbHAsO_4 und w. PbCl_2 -Lsg. In die Lsg. geht freie HCl. Der feste Körper entspricht sehr nahe b). McDONNELL u. SMITH (II, 140).

Nach (2) bis (8) ähnlich b). Nach (2) Nd. aus mkr. langen hexagonalen Prismen mit Pyramiden derselben Ordnung am Ende oder einer Kombination von Pyramide und basischem Pinakoid; nach (3) viel größere (z. B. 0.07×0.01 mm); nach (4) gallertartiger Nd.; (6) Prismen mit Pyramiden 2. Ordnung (entgegen (2)); (7) wie Mimetit faßförmige Kristalle. McDONNELL u. SMITH. — Viel W. zers. nicht. H. ROSE.

Nach (2) bis (8) mit etwas mehr Cl als b). Außer c) scheint noch ein Chloridarsenat mit etwa 4% Cl zu bestehen. McDONNELL u. SMITH (II, 143, Fußnote).

| | Ber. für b) | nach | (2) | McDONNELL u. SMITH. | (3) | (4) |
|-------------------------|-------------|--------|--------|---------------------|---------------|--------|
| PbO | 74.97 | 75.06 | 74.83 | | | 74.64 |
| Cl | 2.38 | 2.66 | 2.96 | | 2.52 bis 2.83 | 2.72 |
| As_2O_5 | 23.18 | 22.84 | 22.76 | | | 22.81 |
| | 100.53 | 100.56 | 100.55 | | | 100.17 |
| Dem Cl äq. O | 0.53 | 0.60 | 0.67 | | | 0.61 |
| | 100.00 | 99.96 | 99.88 | | | 99.56 |

b) $\text{PbCl}_2 \cdot 3\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$. Bzw. $\text{Pb}_4(\text{PbCl})(\text{AsO}_4)_3$. — Ist ein komplexer Bleiarsenatapatit $[\text{Pb}(\text{PbAsO}_5\text{O}_2)_2\text{Pb}_3]\text{Cl}_2$. A. WERNER (Ber. 40, (1907) 4448). — S. a. Darst. und Eigenschaften unter a). — In der Natur als *Mimetesit* (*Mimetit*). — S. a. Bleigummi unter Pb, As, Al.

1. Man fügt $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$ zu schm. PbCl_2 , LECHARTIER (*Compt. rend.* 65, (1867) 174); arbeitet wie bei $\text{PbCl}_2 \cdot 3\text{Pb}_3(\text{PbO}_4)_2$ [S. 423], MICHEL, mit PbCl_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{HAsO}_4$, das in einem besondern Rohr eingebracht wird, und überschüssigem NH_4Cl im Einschmelzrohr. WEINSCHENK (492). — 2. Schm. von PbO mit NaAsO_3 , dem über 10% NaCl zugemischt sind. C. LEFÈVRE (*Ann. Chim. Phys.* [6] 27, (1892) 25). — 3. Aus gesättigten Lsgg. von PbCl_2 und l. Arsenaten (0.04 Mol. $\text{As}_2\text{O}_5/1$). C. C. McDONNELL u. C. M. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* 38, (1916) 2032 [1]). — 4. Man kocht PbHAsO_4 5 Min. mit (a) 2%ig., (b) 10%ig. NaCl-Lsg. 40% des As im PbHAsO_4 lösen sich als H_3AsO_4 und Na_2HAsO_4 . Die Lsg. wird deutlich sauer gegen Methylorange. McDONNELL u. SMITH (II, 140). — 5. Man fügt zu 2 l gesättigter sd. NaCl-Lsg. 30 g H_3AsO_4 , dann $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, bis der Nd. nicht mehr verschwindet, versetzt das klare Filtrat mit 600 ccm sd. W., dekantiert die klare Lsg. von dem sich fast sofort bildenden und sich schnell absetzenden Nd. nach einigen Min. und wäscht mit sd. W. durch Dekantieren chlorfrei. In viel kleinern Kristallen beim schnellen Zufügen der obigen gesättigten Lsg. in Alkalichlorid zu 3 bis 6 Vol. sd. W. Unter Verw. von k. W. entsteht c). McDONNELL u. SMITH (II, 144).

Kristalle, LECHARTIER; durchsichtig, von 2 cm Länge bei 1 mm Durchmesser. D. 7.12. MICHEL. Kristalle von der Form des Apatits, nicht so gut ausgebildet wie die des $PbCl_2 \cdot 3Pb_3(AsO_4)_2$. WEINSCHENK. Nach (5) hexagonal, schwach gelb (wohl durch Spuren von Verunreinigungen); nach F. E. WRIGHT optisch negativ, einachsigt (wie ein Mimetesit von Nertschinsk), $s = 2.13$, $\omega = 2.16$; parallele Auslöschung; D.¹⁶ 7.15. McDONNELL u. SMITH (II, 145). Krist. wohl aus der Leg. des amorphen in KOH durch Luft-CO₂ zu erhalten. G. CESARÉ (*Bull. Acad. Belg.* 1905, 327). — Erstarrungspunkt 1140°. Bildet mit den Bestandteilen eutektische Gemische. M. AMADORI (*Gazz. chim. ital.* 49, (1919) I, 38). — Ll. in verd. HNO₃. LECHARTIER. — Schm. mit der Fl-Verb., mit Pyromorphit oder mit Vanadinit ergibt Mischkristalle. AMADORI.

Mimetesit ist hexagonal bipyramidal; 1:0.7224. Meist Kombination von $m\{10\bar{1}0\}$, $o\{10\bar{1}1\}$, $c\{0001\}$, $(0001):10\bar{1}1 = 39^\circ 50'$. HAIDINGER. Weiße prismatische Kristalle mit c , m , $a\{11\bar{2}0\}$, $y\{20\bar{2}1\}$, $x\{10\bar{1}1\}$, $s\{11\bar{2}1\}$; $a:c = 1:0.7284$. A. SERRA (*Atti dei Linc.* [5] 18, (1909) I, 361). Brechnngsindizes: $\omega = 1.474$; $\varepsilon = 1.465$, DES CLOIZEAUX; an 3 Vorkommen: $\omega = 2.1326$ bis 2.1392 (C), 2.144 bis 2.1488 (D), 2.1915 bis 2.2220 (F); $\varepsilon = 2.1178$ bis 2.1236, 2.1286 bis 2.1346, 2.1750 bis 2.2053. H. L. BOWMAN (*Miner. Mag.* 13, (1903) 324; *Z. Kryst.* 41, (1906) 419). Vgl. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1908, II, 827). Kristallographisches auch bei E. BERTRAND (*Bull. soc. franç. minér.* 4, (1881) 35; 5, (1882) 254). Brechnngsindizes auch bei H. L. BOWMAN (*Miner. Mag.* 13, (1903) 324; *Z. Kryst.* 41, (1906) 419). Optisch zweiachsigt (im Gegensatz zu Pyromorphit [S. 424], JANNETAZ u. MICHEL; in einer Abart von Nertschinsk (mittlere Teile mit 2.25% P₂O₅) einachsigt. P. v. JEREMEJEV (*Verh. russ. miner. Ges.* [2] 22, (1886) 179; *Z. Kryst.* 13, (1888) 193). Kristalle kurz säulenförmig, nadelig, tafelförmig oder pyramidal, selten lose, meist einzeln aufgewachsen oder verbunden zu Drusen, zu stern-, rosetten-, knospen-, wulst- und fätschenförmigen Gruppen. Bisweilen bildet Mimetesit eine Hülle um Pyromorphit. — Pseudomorphosen nach gestricktem Bleiglanz, G. vom RATH, nach Anglesit. J. A. GENTH (*Am. Phil. Soc.*, 18. 3. 1887; *Z. Kryst.* 14, (1888) 293). Isomorph mit Pyromorphit, Vanadinit und Apatit. — Farblos, gewöhnlich gelb (honig- und wachsgelb), gelblich- oder pistaziengrün, [in letzterm Falle z. B. fätschenförmige Gebilde von grünlichgelbem Pulver aus der Roure-Grube bei Pontgibaud (Dept. Pny-de-Dôme), F. GONNARD (*Bull. soc. franç. minér.* 5, (1882) 45)], grau; durchscheinend. [Rötlicher und schwarzer von Långban: LINDGREN (*N. Jahrb. Miner.* 1882, 21).] Fett- oder Diamantglanz. Bruch muschlig bis uneben. Härte 3.5 bis 4. D. 6.98 bis 7.25. — Wird beim Erwärmen in demselben Sinne wie Apatit elektrisch. Beim Erkalten sind die Enden der Hauptachsen (Endflächen und umliegende Pyramidenflächen) positiv, die seitlichen Prismenflächen negativ. Vom Apatit verschieden, aber gleich gewissen Beryllen darin, haben die Prismenflächen, mit denen oder in deren Nähe die Kristalle aufgewachsen gewesen sind, nicht negative, sondern positive Spannung. W. G. HANKEL (*Wied. Ann.* 18, (1883) 423). — Gibt auf Kohle vor dem Lötrohr As-Gernch und wird mit Heftigkeit zu Pb-As reduziert. Ll. in HNO₃ und wss. KOH. BERZELIUS; G. ROSE; WÖHLER (*Pogg.* 4, (1825) 161). Ll. in schwacher HNO₃. PUF AHL. Ll. in k. konz. Citronensäure. H. C. BOLTON (*Ber.* 13, (1880) 732). HCl-Gas zers. so leicht wie $Pb_3(AsO_4)_2$ [S. 673]. HIBBS (10).

McDONNELL u. SMITH.

| | nach | (4, a) | (4, b) | (5) |
|--|--------|--------|--------|--------|
| PbO | 74.97 | 74.75 | 74.56 | 73.90 |
| Cl | 2.38 | 2.39 | 2.39 | 2.46 |
| As ₂ O ₅ | 23.18 | 23.25 | 23.39 | 23.18 |
| 10PbO, 2Cl, 3As ₂ O ₅ | 100.53 | 100.39 | 100.34 | 100.18 |
| Dem Cl äq. O | 0.53 | 0.54 | 0.54 | 0.55 |
| Pb ₄ (PbCl)(AsO ₄) ₄ | 100.00 | 99.85 | 99.80 | 99.63 |

Die Summe unter (5) mit 0.64% Na₂O. McDONNELL u. SMITH (II, 144).

| | MICHEL | BERGEMANN. | SMITH. |
|---|-----------|------------|--------|
| | Künstlich | Natürlich | |
| PbCl ₂ | 9.34 | 9.92 | 9.38 |
| 3Pb ₃ (AsO ₄) ₂ | 90.66 | 89.75 | 89.5 |
| PbCl ₂ · 3Pb ₃ (AsO ₄) ₂ | 100.00 | 99.67 | 99.73 |

| | RAMMELSBURG. | BEHRENDT. | DUFRENÓY. | |
|--|--------------|-----------|-----------|-------|
| PbO | 74.96 | 72.25 | 74.62 | 73.87 |
| Cl | 2.39 | 2.34 | 2.65 | 2.31 |
| As ₂ O ₅ | 23.20 | 22.88 | 22.20 | 21.65 |
| Pb ₁₀ Cl ₂ As ₆ O ₂₄ | 100.55 | 98.97 | 99.85 | 98.62 |

Mimetesit: Die gef. Summen einschließlich der später angegebenen Beimischungen. Ueber P₂O₅-haltigen (*Kampylit*) und Ca-haltigen (*Hedyphan*) s. S. 688 und S. 689. — Von Zacatecas. BERGEMANN (*Pogg.* 80, (1850) 401). — Phoenixville, 0,84% Pb₃(PO₄)₂. J. L. SMITH (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] 20, (1855) 248). — Berechnet von C. F. RAMMELSBURG (*Handb.* 1875, II, 337). — Grube Azulaques bei La Blanca, Zacatecas. 1,12 P₂O₅, 0,38 V₂O₅. BEHRENDT bei RAMMELSBURG (336). — Erste Probe aus Horrhausen, 0,38 P₂O₅; zweite aus Cornwall, 0,79 P₂O₅. DUFRENÓY (*Traité Minér.* III, 46).

| | JANNETTAZ
u. MICHEL. | WÖHLER. | RIVOT. | JANNETTAZ
u. MICHEL. | NIKOLAJEW. |
|---|-------------------------|---------|--------|-------------------------|------------|
| PbCl ₂ | 9.34 | 9.06 | 9.78 | 7.49 | |
| PbO | 67.53 | 63.25 | 67.75 | 68.09 | 72.54 |
| As ₂ O ₅ | 23.20 | 19.65 | 21.16 | 23.81 | 23.33 |
| PbCl ₂ , 9PbO, 3As ₂ O ₅ | 100.07 | 99.00 | 100.47 | 98.99 | |

| | KOENIG. | RIMATORI. | SERRA. | PUFAHL. |
|--------------------------------|---------|-----------|--------|---------|
| PbCl ₂ | 9.8 | 9.55 | 9.02 | 9.33 |
| PbO | 67.6 | 67.29 | 67.83 | 67.31 |
| As ₂ O ₅ | 22.6 | 23.16 | 22.89 | 23.12 |
| | 100.0 | 100.00 | 100.03 | 99.76 |

Ber. von E. JANNETTAZ u. L. MICHEL (*Bull. soc. franç. minér.* 4, (1881) 200). — Johannegeorgenstadt, 1,03 P₂O₅. WÖHLER. — Zacatecas (Mexiko), rein. RIVOT. — Johannegeorgenstadt, 1,30 P₂O₅. RIVOT. — Johannegeorgenstadt, fast rein, Spur P₂O₅. Die obigen Zahlen ber. ans 74,10% PbO, 23,41 As₂O₅. JANNETTAZ u. MICHEL. — Grube Kadaňskij bei Nértšinskij, wachs- bis branngelbe Kristalle. Mit 1,00 P₂O₅ [Cl nicht best.] 96,87. NIKOLAJEW bei von JEREMEJEW. — Grube San Toy, Santa Eulalia, Chihuahua, Mexiko, honiggelbe kleine Prismen. G. A. KOENIG (*J. Acad. Nat. Sci. Philad.* 15, 405; *Z. Kryst.* 55, (1916) 409). — As₂O₅ mit P₂O₅. C. RIMATORI bei LOVISATO. Kupfergrube Bena de Padru bei Ozieri, Sassari, farblose oder weiße Nadelchen, manchmal zu Netzen oder Krusten vereinigt; auch Sterne aus gelblichen kurzen Kriställchen. Härte 3,5. D. 6,51 (kleiner als gewöhnlich, vielleicht weil nicht völlig rein. D. LOVISATO (*Atti dei Linc.* [5] 13, (1904) II, 43). — Ebendaher, aber weiße Kristalle; Summe mit 0,29 P₂O₅. SERRA. — Farblose, auch lichtgraue (mit gelblichem Schein) durchscheinende bis milchige und undurchsichtige Prismen auf derbem *Mimetesit* aus Tsumeb (Südwestafrika). In vielen hundert Proben kein P₂O₅. PbCl₂ ans 2,38% Cl. O. PUFAHL (*C.-B. Miner.* 1920, 290).

| | GENTH. | KELLER. |
|--------------------------------|--------|---------|
| | I. | II. |
| Pb | 71.33 | 70.59 |
| Cl | 2.43 | 2.43 |
| As ₂ O ₅ | 24.78 | 24.70 |
| | 100.22 | 100.03 |

I. und II. aus der Diablo- und San Antonio-Grube (Mexiko), Mittel ans je 2 Analysen (II. von H. F. KELLER); Summen bei I. (II.) mit 0,46 (—)% CaO, 0,75 (1,67) SnO, 0,05 (0,09) P₂O₅, 0,42 (0,55) Glühverlust. GENTH.

c) PbCl₂, 2Pb₃(AsO₄)₂, H₂O. Bzw. Pb₅(PbCl₂)₂(AsO₄)₄, H₂O. — Eingießen der nach (5) unter b) [S. 684] bereiteten gesättigten sd. Lsg. in das fünffache Vol. k. W. (28° bis 30°). — Kristallinischer Nd. Beim Glühen wasserfrei. — Gef. 73,80% PbO, (0,32 Na₂O), 3,42 Cl, 22,30 As₂O₅, 0,97 H₂O, Summe 100,81, nach Abzug von 0,77 O (dem Cl-Gehalt entsprechend) 100,04. McDONNELL u. SMITH (II, 144, *Fußnote*).

d) 3PbCl₂, Pb₃(AsO₄)₂. — *Georgiadesit*. — Sehr selten unter den Neubildungen von Laurion [s. S. 345] in den Höhlungen einer stark glasigen Schlacke neben Laurionit sowie etwas Fiedlerit und Matlockit. Jüngste Bildung. — Weiße oder bräunlichgelbe,

harzglänzende bis 3 mm lange rhombische, scheinbar hexagonale Prismen, die nach der Basis etwas abgeflacht und parallel einer Seite tief gefurcht sind, mit hauptsächlich {100}, {010} und {011}; $a:b:c = 0.5770:1:0.2228$. Ebene der optischen Achsen parallel {100}; spitze Bisektrix positiv und parallel der senkrechten Achse. [Winkelmessungen im Original.] D. 7.1; Härte 3.5. Bei 150° kein Gewichtsverlust; schm. leicht im geschlossenen Rohr und läßt $PbCl_2$ sublimieren. K. W. greift nicht an. L. in k. HNO_3 . — Gef. 36.38% Pb [an Cl gebunden], 12.47 Cl, 38.86 PbO, 12.49 As_2O_5 , Summe 100.20 (ber. 35.83, 12.28, 38.61, 13.28). A. LACROIX u. A. DE SCHULTEN (*Compt. rend.* 145, (1907) 783; *Bull. soc. franç. minér.* 31, (1908) 86).

e) $PbO, 2Pb_3Cl_2, Pb(AsO_4)_2$ [?]. — S. unter B^1 , c) [S. 683].

f) $Pb(F,Cl)_2, 3Pb_3(AsO_4)_2$. — Die Schmelzen der Gemenge von PbF_2 , $PbCl_2$ und $Pb_3(AsO_4)_4$ geben Mischkristalle. M. AMADORI (*Gazz. chim. ital.* 49, (1919) I, 38).

C. Bromverbindung. Bleibromidarsenat. $PbBr_2, 3Pb_3(AsO_4)_2$. Brombleiarsenapatit. — Ist komplexes $Pb\{PbAsO_3 \cdot O\}_2Pb_3$] Br_2 wie die Cl-Verb. [S. 684]. WERNER. — 1. Schm. von 6 T. $PbBr_2$ mit 9 T. $Pb_3(AsO_4)_2$ und viel überschüssigem NaBr; Auswaschen. A. DITTE (*Compt. rend.* 96, (1883) 846; *Ann. Chim. Phys.* [6] 8, (1886) 523). — 2. Aus $PbHASO_4$ und 3.5% ig. KBr-Lsg. bei fünfständigem Kochen. C. C. McDONNELL u. C. M. SMITH (*Am. J. sci.* (Sill.) [4] 42, (1916) 140, Fußnote). — Gelblichweißes kristallinisches Pulver aus durchsichtigen hexagonalen Prismen und Blättern, oft farnkrautartig vereinigt. DITTE. — Gef. [welcher Bestandteil aus der Differenz?] 12.29% $PbBr_2$, 87.71 $Pb_3(AsO_4)_2$ (ber. 12.81, 87.19). DITTE. Gef. 5.79% Br, 21.92 As_2O_5 (ber. 5.22, 22.51). McDONNELL u. SMITH.

D. Jodverbindungen. a) Arsen(3)-bleijodid. $AsPb_3J_9 \cdot xH_2O$. α) Wasserfrei. — [Wohl aus β) gegen 45°. P.] Bildungswärme + 27.1 WE. — Lösungswärme (in 40 T. W. von 15°) + 12.5 WE. A. MOSNIER (*Ann. Chim. Phys.* [7] 12, (1897) 421).

β) Mit 12 Mol. H_2O . — Aus der gesättigten Lsg. von PbJ_2 in der sd. gesättigten von AsJ_3 in rauchender HJ. Bildungswärme + 3.6 WE. — Fine Nadeln. Lösungswärme — 8.2 WE. — W. A. und Ae. zers. MOSNIER.

| | MOSNIER. | | |
|--------------------------|----------|-------|-------|
| As | 3.64 | 3.55 | 3.58 |
| Pb | 30.21 | 30.10 | 30.15 |
| J | 55.62 | 55.5 | 55.54 |
| H_2O | 10.51 | 10.56 | 10.57 |
| $AsPb_3J_9 \cdot 12H_2O$ | 99.98 | 99.71 | 99.84 |

b) Bleijodidarsenat. $PbJ_2, 3Pb_3(AsO_4)_2$. Jodbleiarsenwagnerit. — 1. Man schm. unter Luftabschluß möglichst kurze Zeit 1 T. PbJ_2 und 3 T. $Pb_3(AsO_4)_2$ mit NaJ im großen Ueberschuß und wäscht. DITTE (532). — 2. Wie die Br-Verb. Die Rk. war in der Vers.-Zeit augenscheinlich nicht beendet. McDONNELL u. SMITH. — Gelbe sehr kleine Kristalle von undeutlicher Form. Ll. in h. verd. HNO_3 . DITTE. — Gef. [welcher Bestandteil aus der Differenz?] 34.29% PbJ_2 , 65.71 $Pb_3(AsO_4)_2$ (ber. 33.88, 66.12). DITTE. Gef. 23.57% As_2O_5 (ber. 21.84). McDONNELL u. SMITH.

IV. Blei und Arsen mit Phosphor, Kohlenstoff, Metallen. A. Mit Phosphor. a) Bleifluoridphosphatarsenat. $PbF_2, 3Pb_3(P,As_3O_4)_2$. — Mischkristalle aus den Schmelzen der Bestandteile. M. AMADORI (*Gazz. chim. ital.* 49, (1919) I, 38).

b) *Bleichloridphosphatarsenat*. $PbCl_2 \cdot 3Pb_3[(P,As)O_4]_2$. b¹) *Kampylit*. — In vielen *Mimetesiten* [S. 686] ist ein Teil des P durch As vertreten. Sie gehen auch als *Kampylite*. — Isomorphe Mischungen von Pyromorphit und Mimetit scheinen sich nur schwierig zu bilden. Es besteht die Neigung, daß der letztere nach außen, der erstere nach innen geht. JANNETTAZ u. MICHEL (202). — Grüner *Kampylit* von Roure und Rosiers (Pontgibaud) entstand durch Einw. von Apatitlsg. in CO₂-W. auf Bleiglanz und arsenhaltigen Pyrit. F. GONNARD (*Compt. rend.* 106, (1888) 77). Sonst bildet *Kampylit* pomeranzgelbe hexagonale, faßähnlich bauchige, wulstartig angeordnete Säulen. D. 6.8 bis 6.9. BREITHAUPT. D. 7.218. RAMMELSBURG.

| | WÖHLER. | | JANNETTAZ u. MICHEL. | | | |
|--------------------------------|---------|-------|----------------------|-------|-------|-------|
| | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. |
| PbCl ₂ | 10.09 | 9.6 | 9.20 | 11.17 | 9.05 | 9.85 |
| PbO | 72.99 | 73.02 | 71.00 | 70.32 | 70.03 | 75.12 |
| P ₂ O ₅ | 14.07 | 14.56 | 13.92 | 15.56 | 11.31 | 5.20 |
| As ₂ O ₅ | 2.32 | 2.72 | 3.54 | 2.44 | 8.98 | 9.28 |
| | 99.47 | 99.90 | 99.41 | 99.39 | 99.37 | 99.45 |

Aus — 1. Zschopau. — 2. Marienberg. — 3. u. 4. Zschopau. Summe bei 3. einschließlich 1.75 FeO. — 5. Roughten Hill. — 6. Cornwall. — Aus Caldbeckfell (Cumberland), D. 7.218, mit 76.97% PbO (einschließlich 0.5 CaO), 2.41 Cl, 3.34 P₂O₅, 18.47 As₂O₅, Summe 101.19. RAMMELSBURG (*Pogg.* 91, (1854) 316). — Aus dem Preobraschensischen Bergwerk (Sibirien), gelb, durch Pyrolusit außen schwarz, D. 6.653, mit 76.14 PbO, 2.38 Cl, 2.44 P₂O₅, 19.58 As₂O₅, Summe 100.54. STRUVE (*Verh. russ. miner. Ges.* 1857). Ein violett-rosenroter *Mimetesit* aus Långban, D. 5.85, ist mit 21.45% CaCO₃ verunreinigt (gef. von K. IWAYA 52.02 PbO, 1.88 Cl, 0.64 P₂O₅, 15.46 As₂O₅ usw., entsprechend 7.36 PbCl₂, 3.65 Pb₃(PO₄)₂, 57.88 Pb₃(AsO₄)₂-W. LINDGREN (*Geol. Fören.* 5, (1880) 262; *Z. Kryst.* 6, (1882) 511).

b²) *Künstlich*. — Man ersetzt bei der Darst. des $PbCl_2 \cdot 3Pb_3(PO_4)_2$ [S. 423] wechselnde Mengen des Pb₃(PO₄)₂ durch Pb₃(AsO₄)₂. MICHEL (134); AMADORI.

| | MICHEL. | | | | | | |
|--|---------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|
| | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. | 7. |
| PbCl ₂ | 10.03 | 8.98 | 10.07 | 9.79 | 10.31 | 10.12 | 9.71 |
| Pb ₃ (PO ₄) ₂ | 4.97 | 10.06 | 20.02 | 44.87 | 59.24 | 68.98 | 79.67 |
| Pb ₃ (AsO ₄) ₂ | 84.73 | 79.85 | 69.78 | 46.05 | 29.37 | 19.43 | 10.21 |
| $PbCl_2 \cdot 3Pb_3[(P,As)O_4]_2$ | 99.73 | 98.89 | 99.87 | 100.71 | 98.92 | 98.53 | 99.59 |

1. Wie *Mimetesit* von Cornwall; durchsichtige Kristalle, D. 6.93. — 2. Milchigweiße Kristalle, D. 6.97; in der Zus. sehr ähnlich der gelben Abart von Johannegeorgenstadt. — 3. Durchsichtig wie beste Quarzkristalle; 1 cm lang, 1 mm dick; mit guten Flächen; D. 6.93; Zus. wie *Kampylit*. — 5. Zus. [MICHEL addiert 99.51] etwa die der Kristalle von Roughten Hill, Cumberland. — 6. u. 7. Noch nicht in der Natur gef. MICHEL (135).

B. *Mit Kohlenstoff*. *Dimethyläthylphenylarsoniumbleijodid*. C₁₀H₁₆AsPbJ₃. — Aus PbJ₂ und (CH₃)₂C₂H₅·C₆H₅·As·J in wss. Aceton. — Hellgelbe Prismen. Schmp. 203°. — Gef. 25.5% Pb (ber. 25.9). G. J. BURROWS u. E. E. TURNER (*J. Chem. Soc.* 119, (1921) 1450).

C. *Mit Kalium*. a) *Bleiarsenkalium*. — Man glüht im gut verschlossenen Tiegel 2 T. Pb mit 1 T. As₂O₃ und 2 T. Weinstein. — W. verändert fast nicht, entw. aber in Ggw. von Hg, das das bedeckende Pb fortnimmt, in einigen Wochen viel AsH₃. SERULLAS (*J. Phys.* 93, (1821) 137).

b) *Kaliumbleiarsenat*. KPbAsO₄. — Man sättigt ein bei Dunkelrotglut geschm. Gemenge von KCl und über 25% K₂AsO₄ oder über 60% K₄As₂O₇ mit PbO. Bei weniger Arsenat entstehen gechlorte Prodd. — Farblose durchsichtige kleine Prismen. Wirkt auf das polarisierte Licht. C. LEFÈVRE (*Ann. Chim. Phys.* [6] 27, (1892) 25).

| LEFÈVRE. | | | |
|--|--------|--------|-------|
| K ₂ O | 12.21 | 12.48 | 11.85 |
| PbO | 57.92 | 58.12 | 57.81 |
| As ₂ O ₅ | 29.87 | 29.48 | 29.66 |
| K ₂ O, 2PbO, As ₂ O ₅ | 100.00 | 100.08 | 99.32 |

D. Mit Natrium. Natriumbleiarsenate. a) NaPbAsO₄. Orthoarsenat. — Wie die K-Verb. — Farblose durchsichtige Dendrite mit Wrkg. auf das polarisierte Licht. LEFÈVRE (26).

| LEFÈVRE. | | | |
|---|--------|-------|-------|
| Na ₂ O | 8.41 | | |
| PbO | 60.43 | 60.84 | 60.66 |
| As ₂ O ₅ | 31.16 | 31.54 | 31.22 |
| Na ₂ O, 2PbO, As ₂ O ₅ | 100.00 | | |

b) Na₄Pb₄(As₂O₇)₃. Pyroarsenat. — Aus der Lsg. von 15% PbO in bei niedriger Temp. geschm. NaAsO₃. — Farblose durchsichtige Blättchen. Wirkt nicht auf das polarisierte Licht. K. W. verändert oberflächlich etwas, macht undurchsichtig. LEFÈVRE (26).

| LEFÈVRE. | | | |
|---|--------|-------|-------|
| Na ₂ O | 7.27 | | |
| PbO | 52.28 | 52.39 | 52.46 |
| As ₂ O ₅ | 40.45 | 40.22 | 40.61 |
| 2Na ₂ O, 4PbO, 3As ₂ O ₅ | 100.00 | | |

E. Mit Calcium. a) Calciumbleichloridphosphatarсенат. PbCl₂, 3(Ca, Pb)₈(P, AsO₄)₂. Hedyphan. — So nennt BREITHAUPT Mimetesit [S. 686], in dem etwas As durch P, ziemlich viel Pb durch Ca vertreten ist. Weiße trübe derbe M.M. von fettartigem Diamantglanz, unvollkommen spaltbar nach einer hexagonalen Pyramide. Bruch muschlig. D. 5.4 bis 5.5. Härte 3.5 bis 4. Bei Villevielle in der Umgegend von Pontgibaud (Dept. Puy-de-Dôme) auf Quarz in schwärzlichen, lebhaft glänzenden Warzen von D. 6.6 und muschligem Bruch, F. GONNARD (*Bull. soc. franç. minér.* 5, (1882) 45); in gräulichen Trauben, D. 6.65. A. DAMOUR (*Bull. soc. franç. minér.* 6, (1883) 84).

| | DAMOUR. | | DOMEYKO. | | MICHAELSON. | | KERSTEN. |
|--------------------------------|---------|----|----------|--|-------------|--|----------|
| PbCl ₂ | 10.06 | Cl | 2.41 | | 3.06 | | 2.66 |
| CaO | 3.46 | | 8.31 | | 10.50 | | 14.09 |
| PbO | 63.25 | | 68.46 | | 57.45 | | 51.03 |
| P ₂ O ₅ | 3.44 | | 5.36 | | 3.19 | | |
| As ₂ O ₅ | 19.65 | | 12.06 | | 28.51 | | 22.78 |
| | 99.86 | | 99.50 | | 102.71 | | |

Ans Villevielle, 2.57% Cl. DAMOUR. — Aus der Mina grande bei Arqueros, Chile; gelb, erdig. Summe mit 0.96 CuO, 1.94 V₂O₅. DOMEYKO (*Ann. Min.* [4] 14, (1848) 145). — MICHAELSON bei RAMELSBERG (*Handb.*, 337). — Aus Långbanshyttan; derb, grau; D. 5.49. KERSTEN (*Schw.* 62, (1831) 1).

b) Baryumcalciumbleichloridarsenat. b¹) Hedyphan. — Gelblichweißer, von Långban (Schweden), D. 5.82, hat 8.03 (8.27)% BaO, 8.99 (7.85) CaO, 49.44 (41.01) PbO, 10 (9.17) Pb, 3.05 (3.14) Cl, 28.18 (29.01) As₂O₅; zusammen mit etwas K, Na, Mg, Fe, P₂O₅ und CO₂ Summe 100.27 (99.57). G. LINDSTRÖM (*Geol. Fören.* 4, (1878) 266; *Z. Kryst.* 4, (1880) 526; *Bull. soc. franç. minér.* 4, (1881) 44).

b²) Pleonektit. — Name von *πλεονεκτω* = mehr haben. — Grauweiß, mit metallartigem Fettglanz, derb. Härte 4. Aehnelt sehr b¹). Spratzt auf Kohle sehr heftig, schm. aber auch in starker Hitze nicht. — Enthält Pb, Cl, As, Sb; sowie etwas CaO, MgO, MnO, H₂O. L. J. IGERLSTRÖM (*Geol. Fören.* 11, (1889) 209). — Die Trennung von b¹) erscheint unberechtigt. H. BÄCKSTRÖM (*Z. Kryst.* 19, (1891) 108).

F. Mit Chrom. Bleichloridchromatarсенат. — Manche Abarten des *Mimetesits*, wie *Kampylit*, enthalten etwas PbCrO₄. — Zusatz von 0.03% PbCrO₄ zu PbCl₂, 3Pb₃(AsO₄)₂ macht die Kristalle gelb, 0.5% orangegeb. Grasgrün wird die Farbe nur ausnahmsweise, zweifelsohne bei Reduktion des CrO₃. MICHEL (136).

G. *Mit Wolfram. Bleiarsenwolframate.* a) $[\text{Pb}_5(\text{AsW}_9\text{O}_{29})_2]$. — Weißer unl. Nd. F. KEHRMANN (*Ann.* 245, (1888) 55).

b) $[\text{Pb}_3(\text{AsW}_8\text{O}_{28})_2]$. — Aehnlich dem Phosphorwolframat [S. 645]. KEHRMANN (54).

c) $18\text{WO}_3, \text{As}_2\text{O}_5, 3\text{H}_2\text{O}$, aq. gibt mit $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ keinen Nd. Das ll. Salz zers. sich nicht. F. KEHRMANN (mit E. BÖHM) (*Z. anorg. Chem.* 7, (1894) 425).

H. *Mit Molybdän.* — $18\text{MoO}_3, \text{As}_2\text{O}_5, 3\text{H}_2\text{O}$, aq. gibt mit $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ keinen Nd. Die Lsg. zers. sich bald unter Ansscheidung eines weißen Pulvers. KEHRMANN (mit BÖHM).

J. *Mit Vanadium.* a) *Bleifluoridvanadatarsenate.* $\text{PbF}_{12}, 3\text{Pb}_3[(\text{V}, \text{As})\text{O}_4]_2$. — Mischkristalle aus den Schmelzen der Bestandteile. M. AMADORI (*Gazz. chim. ital.* 49, (1919) I, 38).

b) *Bleichloridvanadatarsenate.* $\text{PbCl}_2, 3\text{Pb}_3[(\text{V}, \text{As})\text{O}_4]_2$. b¹) *Allgemeines.* — Mischkristalle wie nach a). AMADORI. — *Mimetesit* [S. 686] und *Hedyphan* [S. 689] enthalten zuweilen V_2O_5 .

b²) $\text{Pb}_{10}\text{Cl}_2(\text{VO}_4)_8(\text{AsO}_4)_3$. — Also gleiche Mol. Vanadinit und Mimetit. — Natürlich als *Endlicht* ans Lake Valley, Anna Co., New Mexico. — Wahrscheinlich schon von B. SILLIMAN (*Eng. Min. J.* 34, (1882) 199, 212) auf der Torrence-Grube, Socorro, N. M., beobachtet, aber für Vanadinit gehalten. — Gelblichweiße oder schwach strohgelbe stark glänzende hexagonale Prismen mit Pyramide und Endfläche, mitunter treppenförmig aufgebaut. GENTH (u. vom RATH). Brechungsindizes $\omega = 2,341$ (C), 2,358 (D); $\varepsilon = 2,292, 2,311$. H. L. BOWMAN (*Miner. Mag.* 13, (1903) 324; *Z. Kryst.* 41, (1906) 419). Wird beim Eindampfen mit HNO_3 auf dem Objektträger hellrot. (Unterschied von Vanadinit [S. 661]). A. LACROIX (*Bull. soc. franc. minér.* 31, (1908) 44). CCl_4 wirkt wie auf Vanadinit [S. 661]. JANNASCH u. HARWOOD. — Gef. von GENTH (nach Abzug der Verunreinigungen auf 100 ber.) 79,15% PbO , 2,18 Cl, 7,94 V_2O_5 , 10,73 As_2O_5 (ber. 7,11 Pb, 2,44 Cl, 68,99 PbO , 9,60 V_2O_5 , 11,86 As_2O_5). GENTH (*Proc. Am. Phil. Soc.* 1885); F. A. GENTH u. G. vom RATH (*Z. Kryst.* 10, (1885) 462).

Weniger As_2O_5 enthaltende Mineralien s. unter Vanadinit [S. 661].

K. *Mit Mangan.* $\text{MnPb}_3\text{H}(\text{AsO}_3)_3$. — *Trigonit.* — Blaß schwefelgelb bis braun. Durchscheinend bis durchsichtig. Monoklin-domatisch; $a:b:c = 1,0739:1:1,6590$; $\beta = 91^\circ 31'$. Die Kristalle ähneln gewöhnlich dreiseitigen Prismen. Spaltbarkeit sehr ausgeprägt parallel e [010], weniger nach p [101]. D. 8,28. Härte 2 bis 3. — Schm. leicht zu einer dunkelroten Fl., die W. abgibt. Ll. in verd. HNO_3 . — Gef. von R. MAUZELIUS 6,79% MnO , 63,40 PbO , 28,83 As_2O_3 , 0,81 H_2O , Summe mit verschiedenen kleinern Beimengungen 100,45. G. FLINK (*Geol. Fören.* 42, (1920) 436; *N. Jahrb. Miner.* 1922, I, 301).

Blei und Antimon.

A. *Antimonblei.* — *Hartblei.* — *Lettern- und Lagermetall.* — Im Hüttenbetriebe wurde eine Legierung von der $\text{Zns. Pb}_{19}\text{Sb}$ [s. nuter c) und d)] beobachtet. KERSTEN. Pb-Sb ist in isomorpher Mischung mit PbS , Cu_2S , Cu_3Sb und NiSb in Stufen ans einem Bleiöfen, die ans stenglig bis federförmig verwachsenen Oktaedern bestehen, anzunehmen. A. BRAND (*Z. Kryst.* 17, (1890) 266).

a) *Bildung und Darstellung.* — 1. Pb und Sb legieren sich fest schon bei 265° . [Näheres unter b), S. 692.] W. SPRING (*Z. physik. Chem.* 15, (1894) 74). Im allgemeinen schm. man sie zusammen [alte Angabe]; unter Einleiten von Gas in den Tiegel, A. MATTHIessen (*Pogg.* 110, (1860) 22); im H-, W. GONTERMANN (*Z. anorg. Chem.* 55, (1907) 420), oder im N-Strom, GONTERMANN (423), R. DURRER (*Physikal. Z.* 19, (1918) 86); in einer an

Leuchtgas reichen Atm. oder unter einer Holzkohlendecke. H. GAUTIER (*Bull. soc. d'encour.* [5] 1, (1896) 1306). Man trägt zerkleinertes Sb (14 bis 25%) in Pb bei Kirschrotglut unter Rühren ein und verhindert Oxydation durch Aufstreuen von Holzkohlenpulver oder Einbringen von Talg. FR. DE JUSSIEU (*Ann. Chim. Phys.* [5] 18, (1879) 138). Man trägt in einem Graphittiegel in geschm. KCN Blei ein, tropft, wenn dieses geschm. und rotglühend ist, Sb zu, schüttelt heftig, läßt langsam an der Luft abkühlen und wäscht mit fließendem Wasser. J. E. STEAD (*J. Soc. Chem. Ind.* 16, (1897) 201). — 2. Elektrol. aus dem alkal. Bleibad [s. 132], in dem ein Teil des $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ durch SbCl_3 ersetzt ist. Q. MARINO u. C. BOWEN (*Engl. P.* 130302, 29. 4. 1918). [Elektrol. auch bei W. G. KNOX (*Metal Ind. N. Y.* 18, (1920) 264).] — 3. Schm. von 5 T. Pb oder 2 T. PbO mit 1 T. Sb_2S_3 . (*Polyt. Notizbl.* 1873, Nr. 16; *Dingl.* 210, (1873) 235). — Man kühlt sehr schnell ab und schm. mehrmals um. MATTHIESSEN. — Beim Erstarren der Schmelzen treten *Seigerungen* auf; das Sb schwimmt nach oben, weil es leichter ist als das Eutektikum. STEAD (203). [S. a. unter c.)] Ueber Umschm. von Letternmetall s. I. HALL (*D. R.-P.* 334806, 21. 5. 1914; *Chem. Ztg.* 46, (1922) II, 140). Gießen unter Druck: CH. PACK (*Metal Ind. N. Y.* 18, (1920) 410).

b) *Das System.* — Die Unters. wird durch die starke Seigerung erschwert. — Einzelheiten über die den folgenden Angaben zugrunde liegenden Eigenschaften unter c). — Pb und Sb mischen sich fl. in allen Verhältnissen; fest entstehen weder Mischkristalle noch Verb. Demgemäß besteht die Kurve der Erstarrungspunkte aus zwei steilen Aesten, die sich im Eutektikum mit 13% Sb (228°) treffen, ROLAND-GOSSELIN bei GAUTIER (1307); mit 13% Sb (245°), R. LOEBE (*Metall.* 8, (1911) 8); mit 15% Sb (247.4°), GONTERMANN (420); mit 12.7% Sb (247°). STEAD (203). Das Eutektikum mit 87% Pb schm. [wie bekannt] bei 246°, M. WAHLERT (*Met.* 1920, 231); bei 248° bis 249°. L. J. GUREVICH u. J. S. HROMATKO (*Chem. Met. Engng.* 25, (1921) 62). Schm. man Pb ein, legt nach dem Erstarren ein Stückchen Sb darauf und schm. wieder durch Erhitzen von oben, so erfolgt Diffusion der fl. Metalle in einander und man erhält ein undeutliches Eutektikum. Besser wird das ternäre Pb-Sn-Sb. LE GRIS (*Rev. Mét.* 8, (1911) 614, 620, 622). Die in allen Verhältnissen entstehenden einheitlichen Schmelzen entmischen sich auch bei längerem Stehen nicht. C. R. A. WRIGHT u. C. THOMPSON (*Proc. Roy. Soc.* 48, (1890) 25); C. R. A. WRIGHT (*J. Soc. Chem. Ind.* 13, (1894) 1016). Die Konz. der gesättigten Mischkristalle ist durch thermische Analyse nicht zu bestimmen. G. TAMMANN (*Z. anorg. Chem.* 53, (1907) 454). — Dem Erstarrungsdiagramm entspricht vollständig die Mikrostruktur [s. a. W. CAMPBELL (*J. Franklin Inst.* 154, (1902) 201)]. A. SSAPOSHNIKOW u. J. KANIEWSKI (*J. russ. phys. Ges.* 39, (1907) 901; *C.-B.* 1908, I, 111). Dünnschliffe mit 0 bis 13% Sb zeigen große farkrautähnliche Kristallite von Pb in einem Eutektikum, solche mit 13 bis 100 Sb harte Sb-Kristalle in dem durch schwache HNO_3 zerlegbaren Eutektikum. G. CHARPY (*Bull. soc. d'encour.* [5] 2, (1897) 394). In Uebereinstimmung mit älteren Angaben [vgl. a. H. O. HOFMAN (*Metall. of Lead*, 26)] zeigen die Legierungen bis 10% Sb in einer eutektischen Grundmasse überschüssiges Pb, die Sb-reichern (bis 25% Sb) wachsende Mengen von freiem Sb (bei 12.6% Spuren). GUREVICH u. HROMATKO (63). Das mikrographisch (Aetzen mit 0.5 ccm HNO_3 , D. 1.42, in 99.5 ccm W.) und thermisch nachweisbare sowie synthetisch darstellbare Eutektikum mit 12.7% Sb zeigt in einer gleichförmigen Grundmasse Kerne, von denen radial Blättchen (hexagonal) ausstrahlen, die sich mit denen von anderen Kernen schneiden. STEAD (507). Das Eutektikum entspricht der Verb. Pb,Sb (ber 12.66% Sb), STEAD (203), wie die Zus. der meisten Eutektika sich durch einfache Formeln ausdrücken läßt. A. GORBOV (*J. russ. phys. Ges.* 41, (1909) 1241; *C.-B.* 1910, I, 712). Als Verb. Pb,Sb ist das Eutektikum vielleicht beim Schmp. vorhanden, spaltet sich aber beim Erstarren in seine Elemente. Dafür spricht, daß es in hexagonalen Formen zu krist. strebt, während die Bestandteile beim Erstarren getrennt Oktaederskelette geben. STRAD (507). —

Auch die Viskositätskurve bei 292° hat beim Eutektikum (13% Sb) ein scharfes Minimum, zu dessen beiden Seiten sie äußerst steil ansteigt. M. PLÜSS (*Z. anorg. Chem.* 93, (1915) 35). Ähnlich hat die Härte bei 13% Sb einen verhältnismäßigen Höchstwert. SSAPOSHNIKOW u. KANIEWSKI.

Auf das Fehlen einer Verb. deutet die große Annäherung der ber. Werte der spez. Vol. an die gef. E. MAEY (*Z. physik. Chem.* 38, (1901) 295). — Die Kurve der spezifischen Magnetisierungskoeffizienten weist auf eine Verb. mit 85 bis 86% Sb durch einen Knickpunkt hin. P. LEROUX (*Compt. rend.* 156, (1913) 1765). — Die el. Leitfähigkeit [s. unter c)] ergibt Lsgg. des einen Metalls im andern, A. MATTHIESSEN (*Pogg.* 110, (1860) 195); bei 50 At.-% Sb vielleicht eine Verb. W. GUERTLER (*Z. anorg. Chem.* 51, (1906) 415). Diese Verb. PbSb besteht aber nicht. Die Abweichungen der Kurve vom geradlinigen Verlauf sind auf die ungewöhnlich starke Seigerung zurückzuführen. GONTERMANN (425). Ein Höchstwert der Teilhaltezeiten bei etwa 40% Sb entspricht nicht einer Rk. zwischen Sb und Pb in festem Zustande und keiner Verb. zwischen einem bleireichen Mischkristall und Sb. GONTERMANN. Die von GONTERMANN dicht unter der Eutektikalen bei 244.8° gef. zweite Wärmewrkg. erfordert die Annahme einer besonderen Zwischenkristallart. W. GUERTLER (*Metallographie*, Berlin 1909, I, 795). Diese besteht nicht, GONTERMANN (424), LOEBE, zumal die Abnormität nur in Schmelzen mit primärer Ausscheidung von Sb auftritt. Vielleicht ist die Ursache des Temp.-Unterschiedes die, daß Sb anfangs an großen, später an kleinen Sb-Kristallen und infolgedessen im ersten Falle bei höherer Temp. als im zweiten krist. GONTERMANN.

Die Metalle diffundieren schon unter dem Schmp. in einander. Drückt man einen Zylinder aus Sb auf einen aus Pb mit frisch hergestellten fettfreien vollständig ebenen Flächen, so entsteht in 8 Stdn. bei 265° eine Legierung, die mehr in das Pb als in das Sb fortfließt. SPRING (74, 75). — Nach dem thermoel. Verhalten der Legierungen gegen Ni und Cu löst Sb geringe Mengen Pb, Pb aber kein Sb. E. RUDOLFI (*Z. anorg. Chem.* 67, (1910) 85). Noch 0.2% Pb enthalten die weißen kubischen Sb-Kristalle, D. 6.5, die zurück bleiben, wenn man die in einer flachen Eisenform abgekühlte Legierung mit 30% Sb mehrere Tage mit 10%ig. HNO_3 stehen läßt, den dunkeln Schlamm abbürstet, ihn durch W. von den schweren Kristallkörnern fortschwemmt, diese reibt und mit verd. HNO_3 kocht. Auch die weißen Kristalle in der 80- und 90%ig. Legierung sind wohl kein reines Sb, weil u. Mk. die Fläche des dunkeln Eutektikums verhältnismäßig klein ist. STEAD (203). — Nach den Potentialen gegen Pb in $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. vermag festes Sb bis zu 12 At.-% Pb zu lösen, N. PUSCHIN (*J. russ. phys. Ges.* 39, (1907) 869; *C.-B.* 1908, I, 108) [s. die Kurve Fig. 18 bei N. PUSCHIN (*Rev. Mét.* 4, (1907) 933)], während vielleicht Sb in Pb in geringem Maße l. ist. PETERS. Die gleichmäßige Aenderung der EMK. von Pb-Sb gegen Sb deutet darauf hin, daß sämtliche Legierungen Lsg. des einen Metalls in dem andern sind. H. P. LAURIE (*Chem. Soc.; Chem. N.* 69, (1894) 310). [S. a. H. LE CHATELIER (*Bull. soc. d'encour.* [4] 10, (1895) 195).] — Weil die spez. Wärme eine lineare Funktion der Konz. ist, sind Pb und Sb [in festem Zustande] nicht mischbar. DURRER. Eine sehr geringe Mischbarkeit ist wohl vorhanden. LOEBE.

c) *Physikalische Eigenschaften.* — *Struktur.* — Kristallinisch; die Legierungen aus nahezu gleichen At. krist. in ziemlich großen Schuppen, die andern in sehr feinen Kristallen, RICHE (*Compt. rend.* 55, (1862) 143); die Pb_2Sb entsprechende Legierung ist blättrig. FOURNET. Ein verunreinigtes [s. unter d)] Hartblei mit etwa 7% Sb von der Ofensohle der Muldenhütte bildet breite dünne sechsseitige Säulen, D. 9.21, Härte 3. KERSTEN (*Pogg.* 55, (1842) 118). Die Oberfläche kleiner Stücke mit 10% Sb zeigt nebeneinander die Oktaederskelette des Pb und die Sphärolithe des Eutektikums. Bei 6% Sb

sinkt das Eutektikum unter die zuerst erstarrenden Bleikristalle. STEAD (507). Das mkr. Gefüge von Hartblei mit 10 bis 40% Sb, das nach STOLBA [S. 56] krist. ist, oder dessen Schliche mit HCl geätzt sind, zeigt Oktaeder, die 1.7mal härter als Pb und nach Würfelflächen sehr vollkommen spaltbar sind, in einer weichen feinkörnigen Grundmasse. Die Oktaeder bilden häufig die Enden von rechtwinkligen Dendriten. Diese und durcheinander gewirte Nadeln, die hin und wieder zu sechsstrahligen Sternen verwachsen sind, können als Subindividuen größerer Oktaederflächen auftreten. H. BEHRENS (*Das mkr. Gefüge der Metalle u. Legier., Hamburg u. Leipzig 1894*, 59). Die Mikrostruktur der mit 0.5 ccm HNO₃, D. 1.42, in 99.5 ccm W. geätzten Schliche ist bis 12.7% Sb fast amorph. Mit zunehmendem Sb-Gehalt erscheint oben eine schon mit bloßem Auge sichtbare härtere silberweiße M., deren Menge zunimmt, bis sie bei 50% Sb allein vorhanden ist. Sie besteht aus fast reinen kubischen Sb-Kristallen in dem dunkeln Eutektikum. Die erstern nehmen von 50% Sb ab an Menge zu, bis sie bei 95% Sb praktisch allein vorhanden sind. Eine kleine Menge Eutektikum bleibt sehr deutlich als Umhüllung der Sb-Vierecke sichtbar. STEAD (202). [S a. STEAD sowie CHARPY unter b), S. 691.] Trotzdem das Eutektikum abwechselnde Blätter eines harten und eines weichen Bestandteils zeigt, tritt beim Ätzen keine perlenartige Struktur auf. STEAD (509). Löst man Legierungen mit 14 bis 25% Sb in geschm. Pb (gleichmäßige Mischung) und kühlt schnell ab, so bilden sich mkr. hexagonale Kristalle in einer schwammigen M. Dabei tritt Seigerung ein. Diese läßt sich vermeiden, wenn die Ofenhitze verringert und die Schmelze gerührt wird, bis sich in der Lsg., die sich vorher wie eine übersättigte verhielt, ein Kristall gebildet hat. Oder man führt diesen in abgekühltem Zustand ein. Er bildet dann für die weitere Kristallisation den Kern. JUSSIEU. Die Oberfläche des sehr langsam erkalteten glänzenden Eutektikums (12.7% Sb) sieht wie bereift aus und zeigt u. Mk. hexagonale Kristalle. STEAD (203). Hartbleiblöcke haben eine obere silberglänzende fein kristallinische spröde Schicht (im wesentlichen Sb) und eine untere weiche amorphe (mit 11.5% Sb, also das Eutektikum). Zwischen beide schiebt sich ein dunkelgraues amorphes Band von strahligem Bruch, das oft Hohlräume enthält. H. NISSENSON u. PH. SIEDLER (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 62, (1903) 421). Aufindung von Fehlern durch X-Strahlen: O. BERTOYA, sowie C. C. BISSETT (*Metal Ind., Lond.*, 17, (1920) 141, sowie 182). Bei sehr langsamem Erstarren einer Legierung mit 15 bis 40% Sb bilden sich die Sb-Kristalle nicht in der M. (aus der sie nach oben steigen), sondern an der Oberfläche, wachsen langsam nach unten, verzweigen sich, verwachsen mehr oder weniger und senden ihre Enden in das Eutektikum. STEAD (508).

Dichte. — Die Legierungen nehmen einen größeren Raum ein als ihre Bestandteile, MATTHIESSEN (24); einen kleinern mit einer höchsten Zusammensetzung bei Pb₅Sb. RICHE. [Hier und im folgenden bezeichnen die Formeln keine Verbb.] D. nach CALVERT u. JOHNSON (*Phil. Mag.* [4] 18, (1859) 354):

| | | | | | |
|--------------------|--------|--------------------|-------|-------------------|-------|
| Pb ₅ Sb | 10.556 | Pb ₂ Sb | 9.773 | PbSb ₃ | 7.830 |
| Pb ₁ Sb | 10.387 | PbSb | 8.953 | PbSb ₄ | 7.525 |
| Pb ₃ Sb | 10.136 | PbSb ₂ | 8.330 | PbSb ₆ | 7.432 |

D.¹⁸ nach RICHE (D. des Sb 6.641, des Pb 11.364):

| | | | | | | | |
|----------------------------------|--------|---------------------------------|--------|---------------------------------|--------|-------------------|-------|
| Pb ₇ Sb | 10.802 | Pb ₆ Sb | 10.615 | Pb ₃ Sb | 10.211 | PbSb | 8.999 |
| Pb ₁₃ Sb ₂ | 10.764 | Pb ₉ Sb ₂ | 10.541 | Pb ₆ Sb ₂ | 10.040 | PbSb ₂ | 8.233 |
| Pb ₄ Sb | 10.722 | Pb ₇ Sb | 10.455 | Pb ₄ Sb | 9.817 | PbSb ₄ | 7.622 |
| Pb ₁₁ Sb ₃ | 10.673 | Pb ₇ Sb ₂ | 10.344 | Pb ₃ Sb ₂ | 9.502 | PbSb ₆ | 7.361 |
| | | PbSb ₃ | 7.214 | | | | |

D.₀ nach MATTHIESSEN (28) (D.₀^{13.5} des Pb 11.376, D.₀^{14.3} des Sb 6.713):

| Zus. | t° | gef. | ber. |
|---------------------|-------|--------|--------|
| Pb ₂₀ Sb | 20.5° | 11.194 | 11.196 |
| Pb ₁₀ Sb | 19.9° | 10.930 | 10.952 |
| Pb ₅ Sb | 19.3° | 10.586 | 10.599 |
| Pb ₃ Sb | 15.4° | 10.144 | 10.211 |
| Pb ₂ Sb | 14.3° | 9.811 | 9.822 |
| PbSb | 11.7° | 8.989 | 9.045 |
| PbSb ₂ | 13.7° | 8.201 | 8.268 |

Die D. nimmt nach G. FAUNCE (*J. Anal. Chem.* 1, 121; *Z. anal. Chem.* 36, (1897) 344) durch je 1% Sb um 0.07 ab, bis 25% Sb, dann weniger. Im einzelnen D.¹⁵:

| | | | | | | | | | | |
|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|------|
| % Sb | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | |
| D. ¹⁵ | 11.369 | 11.293 | 11.217 | 11.143 | 11.070 | 10.996 | 10.922 | 10.850 | 10.778 | |
| % Sb | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | |
| D. ¹⁵ | 10.706 | 10.634 | 10.565 | 10.495 | 10.425 | 10.358 | 10.291 | 10.225 | 10.161 | |
| % Sb | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 30 | 40 |
| D. ¹⁵ | 10.098 | 10.036 | 9.974 | 9.914 | 9.855 | 9.795 | 9.737 | 9.679 | 9.39 | 8.86 |
| % Sb | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 | | | | |
| D. ¹⁵ | 8.38 | 7.96 | 7.59 | 7.27 | 6.97 | 6.686 | | | | |

Die D.D. gestatten die schnelle angenäherte Best. des Sb-Gehalts. Geringe Mengen Cu beeinflussen das Ergebnis unwesentlich. FAUNCE. [S. a. die Literatur auf S. 175.] — D. der eutektischen Legierung 10.48 (ber. 10.77), also das mehr als 1½fache der des Sb. STEAD (203). — Das spez. Vol. einer p% Sb enthaltenden Legierung läßt sich ber. nach $v = 0.08791 + 0.0006106 p$. Größte Abweichung +0.00100 für p=54.1. MAEY.

Die Härte ist selbst bei 50% Sb niedriger als die des Zn, gewöhnlich 1.5 bis 2.2. BEHRENS (58). Die der überwiegend Pb enthaltenden Legierungen ist viel höher als die von Pb-Bi und fast gleich der von Pb-Cd und Pb-Ag. Glühen bei 230° ändert sie verschieden, je nach dem Sb-Gehalt. Die Härte des Sb steigt durch wenig Pb etwas, fällt von 4% Pb ab wieder und beträgt bei 40% nur noch die Hälfte der des Sb. Erhitzen auf 220° vermindert sie. Im einzelnen ist die Kegeldruckhärte der abgeschreckten (geglühten) Legierungen [Werte zwischen je der ersten und zweiten Zahl]:

| | | | | |
|-------------|----|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Pb mit % Sb | 0 | 0.5 | 1 | 2 |
| Härte | 5 | 7.6, 8.2 (6.8, 7.1) | 9.8, 9.9 (9.5, 9.7) | 10.7, 10.9 (15.1, 16.5) |
| Pb mit % Sb | | 4 | 8 | |
| Härte | | 13.6, 13.9 (14.0, 14.3) | 16.8, 17.3 (15.8, 16.1) | |
| Sb mit % Pb | 0 | 2 | 4 | 8 |
| Härte | 75 | 78.5, 79.5 (77.0, 81.3) | 79.5, 85.0 (77.9, 78.8) | 74.0, 75.0 (70.0, 71.2) |
| Sb mit % Pb | | 20 | 40 | |
| Härte | | 63.0, 64.0 (61.2, 61.5) | 43.5, 44.2 (38.8, 40.1) | |

P. LUDWIK mit K. SCHIMMER (*Z. anorg. Chem.* 94, (1916) 174, 178, 168, 169). Brinellhärte (kg/qmm) (Stahlkugel von 1 cm Dm., Belastung 100kg) nach SŠAPOŠENIKOW u. KANIEWSKI:

| | | | | | | | | | | | |
|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| % Sb | 0 | 2 | 4 | 6 | 8.3 | 10.4 | 12 | 13 | 14 | 17 | 20 |
| Härte | 4.31 | 6.36 | 8.00 | 10.60 | 12.05 | 13.25 | 15.90 | 17.70 | 15.90 | 13.25 | 15.90 |
| % Sb | | 45 | 74.3 | 82.3 | 100 | | | | | | |
| Härte | | 18.75 | 21.20 | 27.60 | 39.80 | | | | | | |

Die Härte (5 mm-Kugel, 42,5 kg) steigt von 5,8 bei 2,8% Sb (Pb=3) allmählich auf 7,3 bei 10%. GUREVICH u. HROMATKO (63). Die Legierungen können durch plötzliche Abkühlung (Gießen in Metallformen) gehärtet werden. Die Härte nimmt von der Oberfläche nach der Mitte zu allmählich ab. JUSSIEU. Pb mit 13% Sb Brinellhärte 16,4; Fließgrenze 4,10 kg/qmm. *Metallbank u. Metallurg. Ges. A.-G. (D. R.-P. 307 672, 1. 11. 1917)*. Brinellhärte (1 cm-Kugel, 500 kg, $\frac{1}{4}$ Min.) bei 10% Sb 23. HALFSMANN (*Met. Erz* 17, (1920) 11). Für nicht stark beanspruchte, langsam laufende Lager benutzt man (namentlich in Amerika) Legierungen mit 10 bis 20% Sb, M. WAHLERT (*Met.* 1920, 231), mit 13%, H. M. WARING, BUREAU OF STANDARDS, G. K. BURGESS u. R. W. WOODWARD (*Chem. Met. Engng.* 19, (1918) 657, 660), HALFSMANN, mit etwa 20% (auch 1% Zn), in Deutschland mit 16%. W. KAISER (*Metall.* 8, (1911) 260, 307).

Die Legierung nach Pb₂Sb ist glänzend, spröde; die mit 50% Sb spröde und blättrig; die aus 3 T. Pb und 1 T. Sb hart, aber dehnbar. [Alte Angaben.] Die Dehnbarkeit nimmt bei 5% Sb weniger ab als Härte und Steifigkeit wachsen. Bei mehr als 25% Sb werden die Legierungen bröcklig und erhalten körnigen Bruch mit glitzernden Blättchen, deren Größe mit dem Sb-Gehalt zunimmt. BEHRENS (58). Die Zugfestigkeit erreicht bei 10% Sb einen Höchstwert (0,54 kg/qcm gegen 0,32 bei 2,6% Sb), die Einschnürung und demnach auch die Dehnbarkeit bei 4,5% Sb (34,5 bzw. 35,5% gegen 21,6 bzw. 15% bei 2,6% Sb). Mit zunehmendem Sb-Gehalt sinken diese Werte, besonders stark die letztern, sodaß bei 24,7% Sb Zugfestigkeit 0,43, Einschnürung 0,4%, Dehnung 1,3%. Einschnürung (Dehnung) sind bei 5% Sb 27,3 (28,5), bei 8% 22,1 (21,5), bei 10% 13,6 (15,5), bei 14% 9,3 (8,8). GUREVICH u. HROMATKO (63).

Spez. (At.-)Wärme bei 50 At.-% Sb 0,0388 (12,8), V. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 1, (1841) 129; *Pogg.* 53, (1841) 88); in Abhängigkeit von der Konz. (K) 0,04965—0,0001884 K. DURRER. — Schwindungskoeffizient des Eutektikums mit 13% Sb bei 232° 0,55%. F. WÜST (*Metall.* 6, (1909) 769). — Im geschm. Zustande D. und Viskosität (η im Mittel in cm⁻¹ g sek⁻¹) (nach der Durchflußmeth. im Kapillarapp.) bei 292° nach PLÜSS (36):

| | | | | | |
|--------|--------------------|---------|----------------------|---------|---------|
| % P | 92,38 ₆ | 89,98 | 87,03 | 84,60 | 83,05 |
| D. | 10,394 | 10,201 | 10,157 | 10,129 | 10,087 |
| η | 0,02654 | 0,02413 | 0,02354 ₅ | 0,02579 | 0,02768 |

Bei 13 bis 17% steigt die Viskosität [über die sonstige Gestalt der Kurve s. a. unter b), S. 692] um 4% ihres Mittelwertes. PLÜSS (35). — Der Erstarrungspunkt von Pb sinkt durch geringe Mengen Sb um etwa 3,9 für 1 At.-%; im einzelnen gef. für 0,622 At.-% Sb 3,98, 1,623% 3,92, 2,325% 3,9, 4,70% 3,74. C. T. HEYCOCK u. F. H. NEVILLE (*Chem. N.* 62, (1890) 280; *Proc. Chem. Soc.* 6, (1890) 158; *J. Chem. Soc.* 61, (1892) 911, 908). Temp. der beginnenden Erstarrung bei 1,3 At.-% Sb 315°, 3,44% 300°, 27,95% 253°, P. MÜLLER (*Metall.* 7, (1910) 769); nach ROLAND-GOSSELIN bei GAUTIER (1307):

| | | | | | | | | | | | | | | |
|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|------|-----|-----|-----|------|
| % Sb | 0 | 6,5 | 9,5 | 13 | 19 | 32 | 44 | 54,5 | 58,5 | 74,5 | 85 | 92 | 96 | 100 |
| t° | 326 | 272 | 255 | 228 | 270 | 350 | 418 | 465 | 485 | 550 | 578 | 600 | 612 | 632; |

nach GONTERMANN (420):

| | | | | | | | | | | | | | | |
|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| % Pb | 1 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 85 | 90 | 92 | 95 | 99 |
| t° | 633 | 608 | 585 | 552 | 520 | 491 | 439 | 373 | 303 | 258 | 252 | 272 | 291 | 323 |

Die Temp. der beginnenden Erstarrung liegt bei 87 bis 100% Pb umso näher am Schmp. des Pb (325°), je bleireicher die Legierung ist. Ehe der Schmp. des Pb erreicht wird, tritt eine deutliche Verzögerung bei 247° (der eutektischen Temp., 141° unter dem Mittel der Schmp. beider Metalle) auf. Denselben kritischen Punkt von sehr kurzer Dauer hat die Legierung mit 95% Sb, die einen ersten kritischen Punkt bei etwa 615° zeigt. STEAD (203). Da kein fester Schmp. vorhanden ist, sondern nur eine Verzögerung in der Ab-

kühlungsgeschwindigkeit von der Temp. der vollkommenen Verflüssigung bis zu der der B. des Entektikums, können die Bestt. des Schmp. nicht zur Berechnung der Zus. der Legierungen dienen. Der Schmp. des Pb (327.4°) sinkt durch 9.88% Sb auf 262°. GUREVICH u. HROMATKO (62). Die Legierungen mit 14 bis 25% Sb schm. bei etwa 355°. Sie geben bis zur Rotglut keine Dämpfe ab. Durch Erhitzen, namentlich durch mehrstündiges, werden sie reicher an Sb. JUSSIEU. Beim Weißglühen im Kohlentiegel verliert Pb₂Sb kein Sb, während PbSb wenig, PbSb₂ mehr und PbSb₆ sehr viel Sb abgibt. FOURNET.

Spez. Magnetisierungs-Koeffizienten nach LEROUX:

| | | | | | | | | |
|----------------------|-------|-------|-------|------|------|-------|-------|-------|
| % Sb | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 85 | 90 | 100 |
| $\gamma \times 10^8$ | -0.01 | -0.03 | -0.07 | -0.1 | -0.2 | -0.36 | -0.32 | -0.23 |

Elektrisches. — Die Thermo-EMK. gegen Ni und Cu fällt von 100 bis 90% Sb stark, dann langsam und allmählich ab. Im einzelnen ($\times 10^{-6}$):

| | | | | | | | | | |
|----------|----------|------|-------|-------|-----|-------|-------|------|------|
| | % Sb | 0 | 5 | 13 | 30 | 50 | 70 | 90 | 100 |
| gegen Ni | bei 100° | +206 | 204 | 223 | 242 | 262 | 288 | 308 | 645 |
| | „ 150° | +332 | 322 | 348 | 360 | 423 | 447 | 490 | 1008 |
| „ Cu | „ 100° | -33 | -22.3 | -17.6 | +10 | +31.5 | +40.5 | +75 | +414 |
| | „ 150° | -53 | -37.6 | -28 | +20 | +55 | +75 | +137 | +650 |

RUDELFI (84). Die Legierung aus 3 T. Pb und 1 Sb ist thermoel. etwas mehr positiv als 1:3 (nahe Sn). SEEBECK (*Pogg.* 6, (1826) 148). 16:1 steht zwischen Zn und Fe, auf das 1:32 folgt, mit Wendepunkten [Verbb.?] in der Stellung zwischen 1:1 und 1:2, sowie 1:3 und 1:4. ROLLMANN (*Pogg.* S3, (1851) 77). Unregelmäßigkeiten in der Stellung ergaben auch die Unterss. gegen Neusilber von E. BERCQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* [4] 8, (1866) 408; *Arch. phys. nat.* [2] 26, (1866) 239), NACCARI u. BELLATI (*Electricista* 1, (1877) 329; *Wied. Ann. Beibl.* 2, (1878) 102); gegen Blei. BATTELLI (*Mem. Torino* [2] 36, (1884); *Wied. Ann. Beibl.* 9, (1885) 49). — El. Leitfähigkeit (hart gezogener Ag-Draht bei 0° = 100) nach MATTHIESSEN mit M. HOLZMANN (210) [umgerechnet in C.G.S. $\times 10^{-4}$ von GUERTLER, nach der Kurve dort]:

| | | | | | | | | |
|----------------|---------------------|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------|-------------------|-------------------|
| Vol.-% Sb | 3.85 | 9.09 | 16.66 | 25.00 | 33.33 | 50.00 | 66.67 | 80.00 |
| Zus. nach t° | Pb ₂₅ Sb | Pb ₁₀ Sb | Pb ₆ Sb | Pb ₃ Sb | Pb ₂ Sb | PbSb | PbSb ₂ | PbSb ₄ |
| Leitf. nach M. | 7.09 | 6.64 | 6.03 | 5.52 | 4.72 | 3.93 | 3.31 | 2.86 |
| „ „ G. | 4.7 | 4.4 | 4.1 | 3.7 | 3.2 | 2.4 | 2.1 | 1.9 |

Spez. Widerstand (W) und spez. Leitfähigkeit (L) der fl. Legierungen nach P. MÜLLER:

| | Sb | | Erstarr.-Punkt | Temp. | | | | | | |
|--------------------|-------|--------|----------------|-------|-------|-------|--------|-------|--------|--------|
| | At.-% | Gew.-% | | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 | 900 | 1000 |
| W $\times 10^4$ | 0 | 0 | 0.946 | 0.980 | 1.026 | 1.072 | 1.118 | 1.164 | 1.211 | 1.257 |
| | 3.44 | 2.03 | 0.930 | 0.976 | 1.022 | 1.068 | 1.1135 | 1.159 | 1.2050 | 1.2500 |
| | 27.95 | 18.39 | 0.969 | 1.026 | 1.065 | 1.103 | 1.141 | 1.181 | 1.223 | 1.263 |
| L $\times 10^{-4}$ | 0 | 0 | 1.057 | 1.020 | 0.973 | 0.933 | 0.894 | 0.858 | 0.826 | 0.795 |
| | 3.44 | 2.03 | 1.075 | 1.025 | 0.978 | 0.936 | 0.897 | 0.862 | 0.829 | 0.800 |
| | 27.95 | 18.39 | 1.032 | 0.974 | 0.947 | 0.906 | 0.877 | 0.847 | 0.817 | 0.791 |

Temp.-Koeffizient für 0% At.-% Sb $a \times 10^3 = 0.488, 3.44\% 0.491, 27.95\% 0.399$. P. MÜLLER. — Potentiale gegen Pb in n. Pb(NO₃)₂ nach PUSCHIN:

| | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|-----|------|-----|-----|-----|-----|-----|
| At.-% Sb | 6 | 8 | 15 | 20 | 25 | 35 | 45 | 60 | 65 | 70 | 75 | 80 | 85 | 90 | 95 | 100 |
| Millivolt | -0.6 | -0.8 | -0.7 | -0.2 | -0.6 | -0.4 | -0.5 | +0.2 | 2.7 | 0.6 | 12.4 | 6.5 | 6.7 | 153 | 168 | 184 |

Die EMKK. gegen Sb ergeben nach A. P. LAURIE (*J. Chem. Soc.* 65, (1894) 1035) eine mit dem Bleigehalt schnell ansteigende ununterbrochene Kurve,

und zwar I. Sb und Legierung in NaCl, II. bis IV. Sb in SbCl₂ und Legierung in II. NaCl, III. KNO₃, IV. MgSO₄:

| % Pb | 0 | 4.74 | 9.209 | 13.03 | 17.03 | 100 |
|------------|------|------|-------|-------|-------|-----|
| Milli-volt | I. | 57 | 112 | 134 | 155 | 207 |
| | II. | 285 | 358 | 415 | 434 | 475 |
| | III. | 259 | 342 | 386 | 413 | 415 |
| | IV. | 254 | 290 | 342 | 386 | 435 |

d) *Chemisches Verhalten und Zusammensetzung.* — Die Zerstörung der Buchdrucklettern an der Luft erfolgt umso leichter, je mehr Pb sie enthalten, und beruht hauptsächlich auf dem Angriff des Pb durch die Luftfeuchtigkeit. Der sich bildende graue Anflug besteht hauptsächlich aus Pb(OH)₂ und darin eingeschlossenen Sb-Teilchen. S. ZINBERG (*Z. angew. Chem.* 27, (1914) 436). Die Oxydierbarkeit hängt nicht von der chem. Zus. ab, sondern von der Art des Gießens und von der Behandlung beim Reinigen und Aufbewahren. In dem Anflug ist basisches Bleicarbonat vorhanden. R. MEYER u. S. SCHUSTER (*Z. angew. Chem.* 27, (1914) 121). Dieses hat zweifellos sekundären Ursprung. ZINBERG. Bei der „weißen Oxydation“ [über die schwarze s. unter Pb, Sn, Zn, Sb] der Lettern bildet sich nur ein Anflug von [basischem] Bleicarbonat. B. KOHLMANN (*Chem. Ztg.* 16, (1892) 1560). Ein weißlicher, mitunter grauer, auch grauschwarzer Ueberzug, unter dem das Metall oberflächlich oder in größerer Tiefe rauh ist, wird durch niedrig organisierte Lebewesen hervorgerufen. MOSCHELES (*Chem. Ztg.* 16, (1892) 1395). — Ein elektrol. Pb-Sb-Ueberzug schützt Fe weniger als Verzinken. W. G. KNOX (*Metal Ind. N. Y.* 18, (1920) 264). — Die Beständigkeit der Legierung als Anode bei der Elektroosmose wächst mit zunehmendem Gehalt an Sb (bis zu 10 bis 15%). Die PbO₂-Schicht, die bei reinem Pb weich und blättrig ist, wird hart und fest. GES. F. ELEKTRO-OSMOSE m. b. H. (*D. R.-P.* 251 098, 7. 9. 1911). — HNO₃ ätzt sehr gewaltsam und gibt einen dunkeln Ueberzug von pulvrigem Sb; verd. erzeugt bei längerer Einw. eine Kruste aus Sb, Sb₂O₅ und basischen Bleisalzen, die mit Na₂S entfernt werden kann. BEHRENS (59). [Ueber Aetzen mit sehr verd. HNO₃ und Lösen mit 10%ig. s. unter b) und c) S. 691 und 693.] Vollständig l. in HNO₃ + Weinsäure. — Die mittlere Löslichkeit in konz. H₂SO₄ verhält sich bei 1 bis 10 T. Sb auf 100 Pb zu der des reinen Pb bei 20° wie 0.81:1, bei 100° wie 2.75:1. L. PITKIN (*J. Am. Chem. Soc.* 5, (1883) 228). H₂SO₄ von 50° B \acute{e} . greift in der Kälte Legierungen mit 0.5 bis 3% Sb an (wie Pb), die mit 10% in 4 Wochen nicht. Bei 100° verliert letztere mehr an Gew. (94 bis 98 mg in 2 Wochen) als die an Sb ärmeren und reicheren Legierungen. Der Gewichtsverlust nimmt mit sinkendem Sb-Gehalt (von 10% an) ab. H. v. DER PLANITZ (*Dingl.* 215, (1875) 442). H₂SO₄ von 66° B \acute{e} . zers. die Legierungen bis 10% Sb in der Wärme langsam und stetig. Stärkere Einw. beginnt auf die mit 1% Sb bei 250°, 5% 180° bis 190°, 10% 190°. Die Zers. hört auf entsprechend bei 280°, 220° bis 225°, 230° bis 240°. A. BAUER mit P. v. MERTENS (*Ber.* 8, (1875) 210; *Dingl.* 216, (1875) 328). [Ueber die Wrkg. von H₂SO₄ und Nitrosylschwefelsäure s. a. S. 87, 88.] — Konz. HCl greift schneller als Pb an; entw. SbH₃ enthaltenden H umso stärker, je mehr Sb (0.5 bis 20%) die Legierung enthält, und durchsetzt diese mit PbCl₂. Platten aus den Legierungen scheiden an den schmalsten Flächen Prismen ab und erhalten Einschnitte, nach denen die bedeutend dicker gewordenen Platten in je zwei mürbe Platten zerfallen. H. v. D. PLANITZ (*Ber.* 7, (1874) 1664). HCl wirkt ungleich stärker als auf Pb; rauchende entw. bei gew. Temp. lebhaft Gas auf der Oberfläche des Schiffs. BEHRENS (59). — Pb(NO₃)₂ enthaltende Lsg. ergibt, wenn sich erhebliche Mengen basisches Bleinitrit gebildet haben, Sb im Schlamm. J. O. JOHNSTONE (*Am. P.* 1 389 511, 9. 8. 1920). — In H₂SO₄ haltiger CuSO₄-Lsg. und in Na₂Cu(CN)₄ lassen

sich die Legierungen durch Tauchen verkupfern, dann vermessen und versilbern. Näheres bei CH. W. PROCTOR (*Metal Ind. N. Y.* 18, 414; *C.-B.* 1920, IV, 716).

Letternmetall enthält 83 T. Pb auf 17 T. Sb, HEEREN [D. 10.08 MOSER], ein besseres 77.9 Pb und 21.88 Sb, D. 9.54. MOSER (*Ber. Wien. Akad.* 2, (1849) 85). Die Legierung aus 80% Pb und 20 Sb dient für Stege, während sonst meist noch Sn oder auch ein anderes Metall zugesetzt wird. KAISER (297); M. v. SCHWARZ (*Legierungen*, Stuttgart 1920, 76). Stereotypmetall hat 10 oder 20% Sb. KAISER (306). — *Käufliches Hartblei* enthält auch Sn, C. R. McCABE (*J. Ind. Eng. Chem.* 9, (1917) 42); 0.16% Fe und 0.23 Cn bei 93.55 Pb und 6.4 Sb. KARMAESCH bei W. KAISER (*Metall.* 8, (1911) 262). Solches vom Harz hat 86.34 Pb, 12.98 Sb, 0.68 Sn; von Pfloram 81.195 Pb, 18.21 Sb, 0.009 Zn, 0.393 Sn, 0.019 Fe, 0.013 Ni, 0.019 Cn, 0.124 As. KAISER (267.). Im *Hüttenbetriebe* entstandenes [Eigenschaften unter c), S. 692] hatte 90.10% Pb, 6.48 Sb, 1.42 Zn, 1.50 Fe, 0.24 Cn, Spur Ni, As, S, Summe 99.74 (ber. für Pb₁₈Sb 93.55 Pb, 6.45 Sb). KERSTEN. — Für *Lager* [s. a. oben] und *Stopfbüchsen* dient 82.85 Pb und 16.53 Sb (nebst 0.15 Sn, 0.21 Fe, 0.22 Cu), KAISER (262); für ähnliche Zwecke *Magnolia-Metall* mit 16.45 Sb. KAISER (298). *Hintergieß-Metall* für *Galvanos* hat 6% Sb. KAISER (267). [Ueber techn. verwendete Legierungen mit Sb und Sn (Cu n. a.) s. a. unter Pb und Sn.] Als *Ersatz* des Hartbleis sind nenerdings Legierungen von Pb mit Na, Ba, Ca, Mg, As oder Cd [s. diese] vorgeschlagen worden. [Vgl. *Met.* 1919. 299; *C.-B.* 1920, II, 289.] — Mit Fe innig durchsetztes Hartblei entsteht, wenn man Pb-Sb mit 2% Sb auf die entektische Temp. (etwa 250°) abkühlen läßt und in die teigige M. Fe-Feilspäne einarbeitet. K. FRIEDRICH (*Metall.* 7, (1910) 98).

B. *Blei, Antimon und Sauerstoff.* B.¹ *Bleiantimonit.* [?] — In Alkaliplumbitüsg. gibt Alkali-antimonit einen Nd. [S. 518]. STRENG.

B.² *Bleiantimonate.* a) *Von unbestimmter und wechselnder Zusammensetzung.* a^{1Natürlich. — Hellgelbe dünne pulvrige Ueberzüge auf Linarit des Friedrich-Christian-Ganges bei Schapbach. F. SANDBERGEE (*Unters. über Erzgänge, 1. Heft*, Wiesbaden 1892; *Z. Kryst.* 7, (1883) 414).}

Bleiantimonit ist wohl ein Zers.-Prod. des Zinckenits [S. 706], um den sie in Pontgibaud (Dept. Puy-de-Dôme) eine branngelbe oder kastanienbraune, im Pulver gelbe, harzglänzende amorphe Hülle, D. 4.75, bildet, F. GONNAED (*Bull. soc. franc. minér.* 5, (1882) 50); des Jamesonits [S. 704], BROOKE bei HEDDLE (*Phil. Mag.* [4] 12, (1856) 126); ein Gemenge (mit 40 bis 62% PbO), dessen Zus. zwischen Pb₂(SbO₄)₂·3H₂O und Pb(SbO₃)₂·4H₂O liegt. C. F. RAMMELSBERG (*Handb. Mineralchem., 2. Aufl., 2. Suppl.*, Leipzig 1895, 184). — Weiße, grane, gelbe, grüne und branne Nieren oder Knollen. — Gef. in der aus Nertschinsk (Sibirien) s. a. PFAFF (*Schw.* 27, (1819) 1)) 61.38% PbO, 31.71 Sb₂O₅, 6.46 H₂O, Summe 99.55, HERMANN (*J. prakt. Chem.* 34, (1845) 179), entsprechend Pb₂SbO₄·4H₂O; in der weißen, D. 5.05, aus Lothwithiel (Cornwall) 46.86 PbO, 42.33 Sb₂O₅, 11.74 H₂O, Summe 100.93, DICK bei HEDDLE, entsprechend 3PbO, 2Sb₂O₅·10H₂O. [Andere Analysen bei RAMMELSBERG (*Handb.* 1875, II, 377).] Gelbe Bleianere aus Lítica am Fuße des Berges Javorik (Bosnien), D. 5.6, mit 50.12 PbO, 5.6 Fe₂O₃, 37.48 Sb₂O₅, 7.39 H₂O. M. TSCHERNE (*Verh. geol. Reichsanst.* 1891, 211).

Andere Gemenge und Zers.-Prodd. sind: *Barcenit*, SANTOS (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 16, (1878) 306); *Corongit*, in Pern, mit größern Mengen Ag, A. RAIMONDI (*Minér. du Pérou, Paris* 1878; *Z. Kryst.* 6, (1882) 629, 632); *Partzit*, mit Ag und Cn, ARENTS (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] 42, (1836) 262); *Arequipit*, mit SiO₂. RAIMONDI. — Ein Bleiantimonat aus der Mina Beatriz, Sierra Gorda, Atacama, bezeichnet L. FLETCHER (*Miner. Mag.* 8, (1889) 171; *Am. J. sci. (Sill.)* [3] 33, (1889) 250) als *Bindheimit*.

a²) *Künstlich.* a) *Im Laboratorium.* — Aus Antimonblei durch h. HNO₃. — Aus Pb(NO₃)₂ durch Kalimantimonat weißer käsiger Nd.; gibt beim Erhitzen W. ab, wird gelb, schm. nicht; wird auf Kohle vor dem Lötrohr unter schwachem Verpuffen zu Pb-Sb; unl. in W.; durch HNO₃ unvollständig zers. BERZELIUS. — Ein nach d, γ) dargestellter, aber sofort (nicht nach tagelangem Digerieren) an der Luft getrockneter Nd. enthielt 39.30% PbO und 14.86 H₂O. BEILSTEIN u. VON BLAESS (106).

β) *Technisch.* — *Neapelgelb (Gialliolino).* — Man schm. ein inniges Gemenge von 1 T. Brechweinstein, 2 T. Pb(NO₃)₂ und 4 T. NaCl 2 Stdn. im hessischen Tigel bei Rotglut und zieht NaCl aus der erkalteten M. durch W. aus. — Pomeranzengelbes feines Pulver. Bei zu starkem Glühen bildet sich eine harte, sich nicht zerteilende M. — Wohlfeiler, aber nicht so schön; Rotglühen von 2 T. gepulvertem 50%ig. Pb-Sb (oder Letternmetall) mit 3 T. KNO₃ und 6 T. NaCl und Anwaschen. BRUNNER (*J. prakt. Chem.* 10, (1837) 196; *Pogg.* 44, (1838) 137). — Aeltere Vorschriften ds. Handb., 6. Anfl., III, 286). — Besonders wertvoll als keramische Farbe. — S. a. STENHOUSE u. HALLETT (*Dingl.* 162, (1861) 373).

b) $3\text{PbO}, \text{Sb}_2\text{O}_5, x\text{H}_2\text{O}$. Bzw. $\text{Pb}_3(\text{Sb}_2\text{O}_4)_2, x\text{H}_2\text{O}$. α) *Wasserfrei*. — Die eine Art *Monimolit* von Pajsberg [über die andere s. Pb, Sb, Ca] ist im wesentlichen diese Verb. — Dunkelbraune, beinahe schwarze stark metallglänzende reguläre Kristalle ([111], [100], [110]); Pulver zimmetfarben; D. 7.287; Härte 5. Ll. in schm. Alkalicarbonat. — Gef. 55.33% PbO, 38.18 Sb₂O₅; mit 1.16 MnO und 5.57 FeO Summe 100.24. G. FLINK (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* 12, II, 2; *Z. Kryst.* 13, (1888) 404).

β) *Mit 4 Mol. H₂O* [?]. — *Bleinere* aus Sibirien. — S. unter a¹).

c) $2\text{PbO}, \text{Sb}_2\text{O}_5, 3\text{H}_2\text{O}$. Bzw. $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7, 3\text{H}_2\text{O}$. — Manche Sorten *Bleinere* [s. unter a¹)] haben diese Zus.

d) $3\text{PbO}, 2\text{Sb}_2\text{O}_5, x\text{H}_2\text{O}$. Bzw. $\text{PbO}, 2\text{Pb}(\text{SbO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$.

α) *Mit 4 bis 6 Mol. H₂O*. — *Bindheimit*. — S. unter a¹).

β) *Mit 10 Mol. H₂O*. — *Bleinere* aus Cornwall. — S. unter a¹). — Ber. 44.91% PbO, 42.33 Sb₂O₅, 12.12 H₂O. BEILSTEIN u. VON BLAESE (106).

γ) *Mit 11 Mol. H₂O*. — Man versetzt KSbO_3 mit $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ [s. dagegen e, ζ)], wäscht anhaltend (tagelang) mit W. durch Dekantieren und trocknet an der Luft. — Farbloser Nd. Verliert bei 100° 7 Mol. H₂O (gef. 7.94%, ber. 8.37) [im Original sind die Zahlen vertauscht], bei 150° 9 Mol. (gef. 10.01%, ber. 10.10), bei 200° 11.13%, bei 250° 10 Mol. (gef. 11.73%, ber. 11.97), beim Glühen 11 Mol. (gef. 13.16%, ber. 13.17). Erglüht beim Erhitzen und bleibt dann gelb. F. BEILSTEIN u. O. VON BLAESE (*Bull. Acad. Pétersb.* [2] 1, (1890) 105).

| | BEILSTEIN u. VON BLAESE. | | | | | | | Mittel |
|--|--------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 3PbO | 667.2 | 44.37 | 44.08 | 43.98 | 44.10 | 44.36 | 45.76 | 44.46 |
| 2Sb ₂ O ₅ | 638.4 | 42.46 | | | 43.25 | 42.62 | 41.19 | 42.35 |
| 11H ₂ O | 198.0 | 13.17 | 12.80 | 12.62 | 12.74 | 13.06 | | 12.80 |
| 3PbO, 2Sb ₂ O ₅ , 11H ₂ O | 1503.6 | 100.00 | | | | | | 99.61 |

e) $\text{PbO}, \text{Sb}_2\text{O}_5, x\text{H}_2\text{O}$. Bzw. $\text{Pb}(\text{SbO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$. α) *Mit 1 Mol. H₂O*. — Aus β) bei 125°. Gew.-Verlust 1.08%. Beim Glühen schwach gelblich. — Gef. 3.46% H₂O (ber. 3.21). F. EBEL (*Ueber einige Salze der Antimonsäure, Dissert., Berlin* (Aschersleben) 1890, 25). [Vorläufige Mitteilung *Ber.* 22, (1889) 3044.]

β) *Mit 1½ Mol. H₂O*. — Aus δ) und ϵ) bei 100°. — Verliert bei 125° 1.08% H₂O, 150° und 200° 2.45, 250° 2.84, 300° und 350° 3.13, beim Glühen 4.50. EBEL (25).

γ) *Mit 2 Mol. H₂O*. — Vielleicht $\text{Pb}(\text{H}_2\text{SbO}_4)_2$. *Saures Orthophosphat*. — Aus η) über H₂SO₄ (3 Monate). — Verliert das W. allmählich bis zur Rotglut, die nicht merklich zu verändern scheint. — Gef. 6.32% H₂O (ber. 6.21). J. B. SENDERENS (*Bull. soc. chim.* [3] 21, (1899) 57).

δ) *Mit 4 Mol. H₂O*. — Aus 3 g $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7, 6\text{H}_2\text{O}$ und 2.5 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in sd. konz. Lsgg. Waschen des sich schnell absetzenden Nd. — Weiß, voluminös. Wohl etwas l. in h. W. — Gef. 35.73% PbO, 11.75 H₂O (ber. 36.26, 11.71). EBEL (24).

ϵ) *Mit 5 Mol. H₂O*. — Wie δ) bei 25°. — Weißer voluminöser Nd. — Gef. 35.24% PbO, 14.34 H₂O (ber. 35.23, 14.22). EBEL (24).

ζ) *Mit 6 Mol. H₂O* (?). — Man fällt KSbO_3 mit $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ [s. dagegen d, γ)] und — 1. filtriert sofort und wäscht auf dem Filter, — 2. wäscht sehr lange durch Dekantieren (33 l W.). — Die Zus. entspricht nur annähernd der Formel. Die folgenden gef. Zahlen ergeben $\text{PbO}:\text{Sb}_2\text{O}_5 = 11:10$. BEILSTEIN u. VON BLAESE (106).

| nach | BEILSTEIN u. VON BLAESE. | | | | (2) |
|--------------------------------|--------------------------|-----------|-------|-------|---------------|
| PbO | 36.61 | (1) 36.82 | 36.27 | 36.82 | |
| Sb ₂ O ₅ | | 47.89 | 47.52 | 47.77 | |
| H ₂ O | | | 15.51 | | 15.77 / 15.48 |

η) Mit 9 Mol. H_2O . — Man fällt $Pb(C_2H_3O_2)_2$ durch $HSbO_3$, die zehnmal löslicher als $Na_2H_2Sb_3O_7$ ist, wäscht mit k. W. und trocknet an der Luft bei 15° bis 20° (2 Monate). — Weißer Nd. Verliert über H_2SO_4 (in 3 Monaten) 7 Mol. H_2O . — Gef. 22.93% H_2O (ber. 22.98). SENDERENS.

C. Antimonbleisulfide. C.¹ Antimon(3)-blei(2)-sulfide. Bleisulfantimonite.

a) Das System und Allgemeines. — Die thermische und die mkr. Unters. (Aetzung mit Na_2S und mit starker HCl) ergibt die Verb. $2PbS, Sb_2S_3$ und $5PbS, 4Sb_2S_3$ mit den Uebergangstemp. 609° und 570° sowie einen schwachen Effekt bei 523° , der auf eine Umwandlung von $5PbS, 4Sb_2S_3$ in eine andere Art, nicht auf die B. von PbS, Sb_2S_3 deutet. Eutektikum mit 80% Sb_2S_3 bei 495° . Mischkristalle entstehen in den Schmelzen nicht. F. M. JAEGER u. H. S. VAN KLOOSTER (*Akad. Amst.* 20, (1911) 510; *Z. anorg. Chem.* 78, (1912) 260). Ein scharfer Knickpunkt der Erstarrungskurve liegt bei $2PbS, Sb_2S_3$, das primär rein bei 58.8% PbS und 577° krist. Bei höheren PbS -Konz. scheiden sich PbS -reiche Mischkristalle aus, die sich beim Abkühlen auf gewöhnliche Temp. nicht merklich entmischen. Die homogenen festen Lsgg. haben die Endkonz. 4.1% Sb_2S_3 . Mit dieser Sättigungskonz. fällt eine höchste Widerstandsfähigkeit gegen Na_2S zusammen. Beim Laugen der bis zu $2PbS, Sb_2S_3$ gehenden Schmelzen mit Na_2S bleibt ein unl. Rückstand, aus dem eine Mischkristallkonz. von 3.4 bis 3.7% Sb_2S_3 zn ber. ist. Zwischen $2PbS, Sb_2S_3$ und Sb_2S_3 liegt ein eutektischer Punkt bei 17% PbS und 426° . Endpunkte der eutektischen Horizontalen sind praktisch 0% PbS (Sb_2S_3 vermag keine beträchtlichen Mengen PbS in fester Lsg. aufzunehmen) und 44% PbS . Zwischen 44 und 58.8% PbS scheiden sich jedenfalls Mischkristalle (feste Lsgg. von Sb_2S_3 in $2PbS, Sb_2S_3$) aus. Zum Aetzen sind 4- bis 5%ige Na_2S - und $NaBrO$ -Lsg. geeignet. K. WAGENMANN (*Metall.* 9, (1912) 518; *Met. Erz* 17, (1920) 403). — Die Schmelzen weisen sehr starke Unterkühlungen auf und leiten die Wärme schlecht. JAEGER u. VAN KLOOSTER (262).

Außer durch Zusammenschm. der Bestandteile unter Einleiten von H_2S in den Tiegel sind einige auch durch Einw. von schm. $PbCl_2$ auf Sb_2S_3 darzustellen, leichter die, deren Darst. theoretisch mehr oder fast ebenso viel Teile Sb_2S_3 wie $PbCl_2$ verlangt. Die Schmelzen enthalten auch bei hoher Temp. manchmal unverändertes $PbCl_2$, wohl wegen Sublimierens von Sb_2S_3 , und zuweilen Sb , wohl weil bei nicht völligem Luftabschluß Sb_2O_3 entsteht, auf das Sb_2S_3 wirkt. Die Verb. mit 6.5 und 4 Mol. PbS auf 1 Mol. Sb_2S_3 können aus $PbCl_2$ nicht dargest. werden. H. SOMMERLAD (*Z. anorg. Chem.* 18, (1898) 435). Alle mit $PbCl_2$ gewonnenen Verb. enthalten Chlor. F. DUCALTE (*Thèse, Paris* 1902); J. RONDET (*Thèse, Paris* 1904); bei JAEGER u. VAN KLOOSTER (259).

Es ist nicht ausgeschlossen, daß bei den B.-Verhältnissen in der Natur (aus Lsgg. oder Dampfgemischen) Mischkristalle entstehen können. JAEGER u. VAN KLOOSTER (263). Semseyit, Heteromorphit und Plagionit gehören wohl einer Reihe fester Lsgg. an, deren Endglieder etwa $5PbS, 2Sb_2S_3$ und $5PbS, 4Sb_2S_3$ sein könnten. Die Formeln kommen dem reinen ersten und dritten Mineral zu. Der Name für das zweite wird überflüssig. F. ZAMBONINI (*Riv. Miner.* 41, (1912) 338; *Z. Kryst.* 55, (1915/20) 386). — [Einige Mineralien enthalten ziemlich viel Fe; s. unter Fe und Pb.]

Natürliche leiten statische Elektrizität (Funken) weniger gut als Bleiglanz, Guitermanit und Dufrenoyisit. A. DE GRAMONT (*Bull. soc. franç. minér.* 18, (1895) 312). Funkenspektrum bei DE GRAMONT. — Na_2S in sd. 10%ig. Lsg. löst aus Plagionit, Zinkenit, Jamesonit das Sb_2S_3 vollständig und läßt reines PbS zurück; zers. Boulangerit nicht. A. TERREIL (*Bull. soc. chim.* [2] 13, (1870) 115, 116).

b) $23PbS, 3Sb_2S_3$. — *Quirogit*. — Bleigraue, auf frischem Bruch metallglänzende, äußerlich dem Bleiglanz sehr ähnliche, aber tetragonale Kristalle, mit dem Axenverhältnis 1:1.286 und {111}, {100}, {001}, {112?}, {706?}. $D_{111} 7.22$; Härte 3. — Gef.

in dem aus der Sierra Almagrera (Provinz Palmeria, Spanien) 63.89% Pb, 9.69 Sb, 17.51 S; außerdem 6.30 Fe. Dies führt zur Formel $30\text{PbS}, 11\text{FeS}_2, 4\text{Sb}_2\text{S}_3$; wird FeS_2 als Verunreinigung betrachtet, zu obiger. F. NAVARRO (*An. Soc. Españ. Hist. nat.* 24, (1896); *Bull. soc. franç. miner.* 20, (1897) 163).

c) $6\text{PbS}, \text{Sb}_2\text{S}_3$. — *Kilbrickenit*. — Bleigrau, derb, körnig-blättrig bis dicht. D. 6.407. Härte 2 bis 2.5. W. HCl löst langsam. APJOHN (*Proc. Irish Acad.* 1, (1841) 469; *Inst.* 9, (1841) 111). Ist dasselbe Mineral wie Geokronit [s. unter d) und Pb, Sb, As, S]. G. T. PRIOR (*Miner. Mag.* 13, (1902) 186; *Z. Kryst.* 39, (1904) 100). — *Künstlich* durch Schm. der ber. Mengen der Bestandteile im H_2S -Strom. — Bleigraue kristallinische M.; D. 6.657. SOMMERLAD (440).

| | | | APJOHN. | SOMMERLAD. |
|------------------------------------|---------|--------|---------|------------|
| 6Pb | 1243.20 | 70.15 | 70.01 | 69.76 |
| 2Sb | 240.40 | 13.56 | 13.76 | 13.24 |
| 9S | 288.54 | 16.29 | 16.23 | 16.28 |
| $\text{Pb}_6\text{Sb}_2\text{S}_9$ | 1772.14 | 100.00 | 100.00 | 99.28 |

Ans Kilbricken, Irland. APJOHN.

d) $5\text{PbS}, \text{Sb}_2\text{S}_3$. — Dieser Formel entspricht der *Geokronit* aus Meredo in Asturien (Spanien), während die meisten Arten $5\text{PbS}, \text{AsSbS}_3$ [s. bei diesem] sind. — Darst. und Eigenschaften wie c), nur D. 6.447. SOMMERLAD (440).

| | | | SAUVAGE. | APJOHN. | SOMMERLAD. |
|------------------------------------|------|--------|----------|---------|------------|
| 5Pb | 1035 | 67.43 | 64.89 | 68.87 | 67.77 |
| 2Sb | 244 | 15.90 | 16.00 | 14.39 | 15.30 |
| 8S | 256 | 16.67 | 16.90 | 16.36 | 16.69 |
| $\text{Pb}_5\text{Sb}_2\text{S}_8$ | 1535 | 100.00 | 99.39 | 100.00 | 99.76 |

Die Analysen von SAUVAGE (*Ann. Min.* [3] 17, (1840) 525) und von APJOHN beziehen sich auf die natürliche Verb.; die Summe bei SAUVAGE einschließlich 1.6 Cu, bei APJOHN einschließlich 0.38 Fe.

e) $4\text{PbS}, \text{Sb}_2\text{S}_3$. — *Meneghinit*. — Rhombisch bipyramidal. 0.5289:1:0.3632. Dünne gestreifte Prismen mit Formen aus der Zone [001] mit meist unsymmetrisch ausgebildeten Endflächen {101}, {011}, {021}, {111} und vielen anderen. (110):($\bar{1}\bar{1}0$) = $55^\circ 45'$; (011):(010) = $70^\circ 2\frac{1}{2}'$; (101):(100) = $55^\circ 32'$; (111):($\bar{1}\bar{1}1$) = $33^\circ 20'$; (111):($\bar{1}\bar{1}1$) = $65^\circ 41'$; (111):($\bar{1}\bar{1}0$) = $52^\circ 9\frac{1}{2}'$. Vollkommen spaltbar nach {100}, deutlich nach {001}. MIERS (*Miner. Soc. London* 5, (1883) 325; *Z. Kryst.* 8, (1889) 622). Vgl. a. HINTZE (*Handb. Miner.*, Leipzig 1904, I, 1, 1148); P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1908, 2, 768). Härte 2.5, D. 6.34 bis 6.37. G. VOM RATH (*Pogg.* 132, (1967) 372). Bleigrau; stark glänzend. — Darst. und Eigenschaften des künstlichen wie c), nur D. 6.296. SOMMERLAD (440).

| | | | BECHI. | VOM RATH. | MAUZELIUS. | LOCZKA. | HARRINGTON. | SOMMERLAD. |
|------------------------------------|------|--------|--------|-----------|------------|---------|-------------|------------|
| 4Pb | 828 | 63.89 | 59.21 | 61.47 | 62.45 | 61.05 | 61.45 | 64.32 |
| 2Sb | 244 | 18.83 | 19.28 | 18.37 | 18.94 | 17.03 | 19.37 | 18.33 |
| 7S | 224 | 17.28 | 17.52 | 16.97 | 17.47 | 17.49 | 16.81 | 16.97 |
| $\text{Pb}_4\text{Sb}_2\text{S}_7$ | 1296 | 100.00 | 99.90 | 98.24 | 100.19 | 98.84 | 99.14 | 99.62 |

Die Analysen von BECHI (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] 14, (1852) 60), von G. VOM RATH, von LOCZKA, von HARRINGTON und von R. MAUZELIUS bei G. FLINK (*Ark. Kem. Min.* 3, (1910) Nr. 35; *Z. Kryst.* 53, (1914) 410) beziehen sich auf die natürliche Verb.; die Summen einschließlich: bei der ersten von 3.54 Cu und 0.35 Fe; bei der zweiten von 0.39 Cu, 0.23 Fe, 0.82 Unzers.; bei der dritten (aus Hellfors) von 0.07 Fe, 1.21 Cu, Spur Ag, 0.05 Unl. — Aus Bottino, Summe mit 0.30 Fe, 2.86 Cu, 0.11 Ag. LOCZKA (*Z. Kryst.* 8, (1883) 532). — Ans Marble Lake, Bezirk Barrie, Ontario, derb, D. 6.33; Summe mit 0.07 Fe, 1.36 Cu, 0.08 Ag. B. J. HARRINGTON (*Trans. Roy. Soc.* 171, (1884) 79; *Z. Kryst.* 10, (1885) 315). Analyse von Meneghinit auch bei SELLA (*Gazz. uff. Regno d'Italia* 1862, Nr. 10; *J. B.* 1862, 711).

Aehnlichen Pb-Gehalt zeigt der *Jamesonit* von Semipalatinsk. [S. unter k), S. 705.]

f) $10\text{PbS}_3\cdot 3\text{Sb}_2\text{S}_3$. — Diese Zus. oder g) haben der *Embrithit* (rein bleigrau, schwach glänzend, D. etwa 6.30, Härte 2.5) und der *Plumbostib* (blei- bis stahlgrau, D. etwa 6.20, Härte 3.5). BREITHAUPT, sowie PLATNER (*J. prakt. Chem.* 10, (1837) 442). — Gef. im Embrithit 59.3% Pb (0.8 Cu), 21.7 Sb, 18.08 S. FRENZEL (*J. prakt. Chem.* [2] 2, (1870) 360).

g) $3\text{PbS}_3\cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$. *Bleiorthosulfantimonit*. $\text{Pb}_3(\text{SbS}_3)_2$. $\alphaNatürlich. — Diese Formel wird von ältern Forschern dem *Boulangerit* [s. unter h)] gegeben [und ist wohl für ihn beizubehalten, wenn nach ZAMBONINI $5\text{PbS}_3\cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ als die Formel der reinen Semseyits angenommen wird, PETERS]. Der kleinere Pb-Gehalt bei h) gegen g) ist auf Beimengung von Sb_2S_3 zurückzuführen. C. GUILLEMAIN (*Beiträge zur Kenntnis der natürl. Sulfosalze, Dissert. Breslau* (Wüstegiersdorf) 1898, 27; *N. Jahrb. Miner.* 1899, II, 190). — S. a. unter f).$

Dürfeldtit. — Der von der Grube Irismachay, Auquimarca, Provinz Cajatambo (Peru), hellgraue schwach metallglänzende faserige, zuweilen nadelförmige Häufungen in Quarz, D. 5.40, Härte 2.5, ist im wesentlichen diese Verb., in der ein Teil des Pb durch Mn, Fe, Cu, Ag ersetzt ist. — Gef. nach Abzug von SiO_2 : 8.08% Mn, 25.81 Pb, 2.24 Fe, 1.86 Cu, 7.34 Ag, 30.52 Sb, 24.15 S. A. RAIMONDI (*Minéraux du Pérou, trad. de l'espagnol par J. B. H. Martinet, Paris* 1878; *Z. Kryst.* 6, (1882) 631).

β) *Künstlich*. — 1. Glühen von gefällttem $\text{Pb}_3(\text{SbS}_3)_2$ unter Luftabschluss. RAMMELSBERG (*Pogg.* 52, (1841) 223). Man fällt Na_3SbS_4 mit ungenügendem $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, filtriert den rotbraunen Nd., wäscht, trocknet bei 100° und erhitzt schwach im bedeckten Tiegel. SOMMERLAD (439). — 2. Zusammenschm. der ber. Mengen der Bestandteile im H_2S -Strom. SOMMERLAD. — 3. Man schm. 3 Mol. PbCl_2 mit 2 Mol. Sb_2S_3 bei hoher Temp. und wiederholt dies mit der zur Umsetzung des unveränderten PbCl_2 nötigen Menge Sb_2S_3 . SOMMERLAD. — 4. Aus verd. K_3SbS_3 -Lsg. Konz. liefert KPbSbS_3 . I. POUGET (*Compt. rend.* 129, (1899) 103; *Ann. Chim. Phys.* [7] 18, (1899) 553). — Nach (1) grauschwarzes Pulver, nach dem Schm. in H_2S -Atm. wie nach (2) und (3) stahlgraue, oberflächlich matt glänzende, ziemlich harte kristallinische M. von D. 5.907. D. nach (2) 5.860, (3) 5.871. Chem. Verhalten wie $\text{PbS}_3\cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$. SOMMERLAD (439). — Nach (4) kastanienbrauner Nd. POUGET.

| | | WEBSKY. | | GUILLEMAIN. | |
|------------------------------------|--------|---------|--------|-------------|-------|
| Pb | 58.95 | 58.73 | 58.58 | 57.23 | 59.01 |
| Sb | 22.78 | 20.96 | 22.69 | 23.82 | 22.76 |
| S | 18.27 | 18.51 | 18.76 | 18.23 | 18.22 |
| $\text{Pb}_3\text{Sb}_2\text{S}_6$ | 100.00 | 100.33 | 100.03 | 99.28 | 99.99 |

Boulangerit von Grube Bergmannstrost bei Altenberg (Schlesien); lichtgrau, mit großmüschligem Bruch; Summe mit 2.13% Fe. WEBSKY (*Z. d. Geol. Ges.* 21, (1869) 747). Die erste Probe silberweiß-stahlgrau, sehr dicht, feinkörnig, ausgesucht eisenfrei, von Oberlahr bei Linz a. Rh.; die zweite Probe [im Original Summe 99.50] dunkler, derb und feinkörnig, mit Adern von Antimonglanz, von Betzdorf a. d. Sieg; die dritte Probe etwas heller silberweiß als gewöhnlich, derb, sehr feinkörnig, von St. Antonio (Californien). GUILLEMAIN (28, 30). Zwei Proben von derselben Stufe, die WEBSKY untersuchte, gaben 63.73 (66.06)% Pb, 2.42 (2.34) Fe, 16.26 (14.63) Sb, 17.53 (16.83) S, Summe 99.94 (99.91); waren wohl mit Bleiglanz verunreinigt. GUILLEMAIN (32). — Die von HELMHACKER und BORIKY untersuchten Mineralien von Příbram waren wohl Gemenge. v. ZEPHAROVICH (*Ber. Wien. Akad.* [I] 56, (1867)); GUILLEMAIN (34).

| | | | SOMMERLAD. | |
|------------------------------------|---------|--------|------------|-------|
| | | nach | (1) | (3) |
| 3Pb | 621.6 | 58.96 | 58.85 | 58.49 |
| 2Sb | 240.4 | 22.80 | 21.99 | 22.47 |
| 6S | 192.36 | 18.24 | 18.51 | 18.01 |
| $\text{Pb}_3\text{Sb}_2\text{S}_6$ | 1054.36 | 100.00 | 99.35 | 98.97 |

Gef. nach (3) Pb:Sb:S = 3:2:6. SOMMERLAD. — POUGET bringt keine Analyse.

h) $5\text{PbS}_2\text{Sb}_2\text{S}_3$. α) *Allgemeines*. — Ist die Formel für reinen *Semseyit* [s. PRIOR unter k)], der heteromorph mit Boulangerit ist. Ber. D. 6.01. F. ZAMBONINI (*Riv. Miner.* 41, (1912) 338; *Z. Kryst.* 55, (1915/20) 386).

β) *Boulangerit* (*Antimonbleibende*). [s. a. unter g, α]. — Krist. rhombisch; 0.5527:1:0.7478. Dünne gestreifte Prismen der {001}-Zone, am Ende u {012}. (110):(110) = $57^\circ 52'$; (012):(010) = $69^\circ 30'$. Isomorph mit Diaphorit. HJ. SJÖGREN (*Geol. Fören.* 19, (1897) 153; *N. Jahrb. Miner.* 1898, II, 191). Vgl. a. HINTZE (1040); GROTH (766). Die stark gestreiften Prismen glänzen stahlgrau-schwarz ohne Schiller. L. G. EAKINS (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 36, (1888) 450). Meist derb, in feinkörnigen, feinstengligen, faserigen und dichten M.M. D.^{16.5} 6.185 nach R. MAUZELIUS bei SJÖGREN; Härte 3. — Schwärzlich bleigrau, im Strich etwas dunkler; schwach seidenartig metallglänzend. THAULOW. Potential in mol. KCN — 0.50 Volt, in 0.1 und 0.01 mol. — 0.55. S. B. CHRISTY (*Am. Chem. J.* 27, (1902) 362). — Vor dem Lötrohr unschmelzbar, entwickelt Sb-Dämpfe sowie SO_2 und gibt Beschlag von PbO. HNO_3 zers. mit Rückstand. L. in h. HCl. THAULOW. — Bildet in der Natur wohl feste Lagg. mit $5\text{PbS}_2\text{Sb}_2\text{S}_3$. ZAMBONINI.

| | BOULANGER. | | THAULOW. | | BROMEIS. | | ÄBENDROTH. | |
|---------------------------------------|------------|--------------|------------|---------|----------|--------|------------|--|
| 5Pb | 1036.0 | 55.42 | 53.9 | 55.57 | 56.29 | 55.60 | 54.74 | |
| 4Sb | 480.8 | 25.72 | 25.5 | 24.60 | 25.04 | 25.40 | 24.50 | |
| 11S | 352.66 | 18.86 | 18.5 | 18.86 | 18.22 | 19.05 | 18.88 | |
| $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$ | 1869.46 | 100.00 | 100.0 | 99.03 | 99.55 | 100.05 | 98.71 | |
| | VOM RATH. | RAMMELSBERG. | MAUZELIUS. | EAKINS. | | | | |
| Pb | 56.14 | 55.15 | 55.22 | 55.52 | | | | |
| Sb | 25.65 | 25.94 | 25.54 | 25.99 | | | | |
| S | 18.51 | 18.91 | 18.91 | | | | | |
| $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$ | 100.30 | 100.00 | 99.96 | | | | | |

Aus Molières im Dep. du Gard; Summe mit 1.2% Fe, 0.9 Cu, BOULANGER (*Ann. Min.* [3] 7, (1835) 575). — Aus Nasafeld in Lappland. Faserig. M. C. I. THAULOW (*Pogg.* 41, (1837) 216). — Aus Nertschinsk. BROMEIS bei HAUSSMANN (*Pogg.* 46, (1839) 281). — Aus Oberlahr (Rheinpreußen). Die zweite Summe mit 0.59% Fe. ÄBENDROTH (*Pogg.* 47, (1839) 123). — Von den Halden der Grube Silbersand bei Mayen (Rheinland). G. VOM RATH (*Pogg.* 136, (1869) 430). — Feinfaserig von Wolfsberg a. Harz. RAMMELSBERG (*Mineralchem.*, 2. Aufl. II, 98). — Vom Stegort in der Sala-Grube (Schweden); Summe mit 0.06 Zn, Spur Ag, 0.23 Unl. (Silikat). MAUZELIUS bei SJÖGREN. — Kristalle („Mineralwolle“) vom Augusta Mountain, Gunnison Co., Col., mit einer Spur Fe und Ag. EAKINS.

γ) *Mullanit*. — Stahlgraue metall- bis diamantglänzende undurchsichtige prismatische Kristalle, rhombisch oder monoklin (?), Nadelchen, Körnchen, feinfaserige, dichte und filzartige M.M. Aehnelt sehr dem Epiboulangerit [C², b.] hat aber statt dunkel grauschwarzen Strichs braunschwarzen. D. 6.274 (grobe Fasern) oder 6.407 (feine Nadeln). Härte 3.5. Dicke Nadeln spröde, dünnste biegsam. E. V. SHANNON (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 45, (1918) 66).

| | SHANNON. | | |
|---------------------------------------|----------|-------|-------|
| | I. | II. | III. |
| Pb | 55.41 | 54.93 | 53.33 |
| Sb | 25.72 | 25.69 | 23.67 |
| S | 18.87 | 18.97 | 18.11 |
| $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$ | 100.00 | 99.77 | 99.22 |

I. und II. von Iron Mountain-Grube, Summen mit je 0.25% As (Spur Fe); III. von Gold Hunter-Grube, Summe mit 0.64 As und (von 3.04% Siderit) 1.47 Fe. SHANNON.

i) $7\text{PbS}_2\text{Sb}_2\text{S}_3$. Oder $9\text{PbS}_2\text{Sb}_2\text{S}_3$. Oder $21\text{PbS}_2\text{Sb}_2\text{S}_3$. — *Semseyit* [s. unter h, α] in Felsöbánya (auch in Rodna) auf oder neben Bleiglanz, aus dem er sich gebildet hat, in grauen metallglänzenden, öfter nach der Symmetrieachse verlängerten Tafeln. Aeußerlich dem Plagionit sehr ähnlich. Monoklin prismatisch. 1.1442:1:1.1052;

$\beta = 108^\circ 56'$. a [100] mit c [001], s [113], p [111], q [221], t [113]. (113):(001) = $22^\circ 44'$; (113):(113) = $33^\circ 50'$; (111):(001) = $46^\circ 35'$; (111):(111) = $66^\circ 19'$; (221):(001) = $59^\circ 38'$; (113):(001) = $27^\circ 20'$. Deutlich spaltbar nach p. J. KRENNER (*A magy. tud. Akad. Ertesítője* 15, (1881) 111; *Z. Kryst.* 8, (1884) 532). Vgl. HINTZE (1039) und GROTH (766). Von Wolfsberg am Harz eisenschwarze, matt metallglänzende, bis über 1 cm große Kristalle vom Habitus des Heteromorphits von Arnsberg; D. 5.92 . L. J. SPENCER (*Miner. Mag.* 12, (1898) Nr. 54; *Z. Kryst.* 32, (1900) 276 [I]). Von Felsöbánya. D. 5.9518. L. SIPÖCZ (*Miner. Mitt.* [2] 7, (1884) 261).

| Berechnet für | | | | | |
|---|--------|---|--------|---------|--------|
| Pb ₂ Sb ₂ S ₁₆ | | Pb ₂ Sb ₈ S ₂₁ | | SIPÖCZ. | PRIOR. |
| 1450.4 | 54.02 | 1837.8 | 52.92 | 53.16 | 51.84 |
| 721.2 | 26.87 | 961.6 | 27.69 | 26.90 | 28.62 |
| 512.96 | 19.11 | 673.26 | 19.39 | 19.42 | 19.42 |
| 2684.56 | 100.00 | 3472.66 | 100.00 | 99.58 | 99.88 |

Summe mit 0,10 Fe. L. SIPÖCZ bei KRENNER. — Die gef. Zahlen stimmen genau auf die Formel 21PbS,10Sb₂S₈, die verlangt 51.79 Pb, 28.71 Sb, 19.50 S. PRIOR.

k) 2PbS,Sb₂S₈. α) *Allgemeines*. — Salz der hypothetischen pyrothioantimonigen Säure. WAGENMANN. — Die Formel sollte für *Plumosit* oder *Federerz* (*Zundererz*, *Heteromorphit*) [von Wolfsberg am Harz auch *Wolfsbergit* genannt] bleiben, während dem *Jamesonit*, dem sie auch beigelegt wird, 7(Pb $\frac{1}{5}$ Fe $\frac{1}{5}$)S₄Sb₂S₈, L. J. SPENCER (*Miner. Mag.* 14, (1907) 207, 310; *N. Jahrb. Miner.* 1909, I, 170 [II]; *Z. Kryst.* 46, (1910) 620, 624), oder einfacher 4PbS,FeS₃Sb₂S₈, zu geben ist. W. T. SCHALLER (*Z. Kryst.* 48, (1911) 563). Vgl. a. HINTZE (1024). Bei älteren Analysen [Zusammenstellung im Original] haben wohl häufiger, wie auch bei einzelnen selbst untersuchten Proben, Gemenge mit Sb₂S₃ vorgelegen. GUILLEMAIN (23).

β) *Natürlich*. — *Jamesonit* [richtiger *Plumosit*] ist rhombisch; a : b = 0.8195 : 1. [Die rhombische Symmetrie ist nicht sicher. (S. ein monoklines Mineral weiter unten.) A. HOFMANN u. F. SLAVIK (*Abh. böhm. Akad.* 1913, 21; *N. Jahrb. Miner.* 1914, I, 189).] Beobachtete Formen: b {110}, c {001} als Spaltfläche, m {110}. (010):(110) = $78^\circ 40'$. Selten prismatisch-nadelige Kristalle; neben c auch nach m und b spaltbar. W. HADINGER (*Best. Mineral.*, Wien 1845, 569). Vgl. a. GROTH (761). Auch (*Federerz*) mikrokristallinisch, fein nadelförmige oder haarfeine Kristalle, die meist zu einem Filz verwebt sind, sowie derb. D. 5.68 bis 5.70; Härte 2 bis 2.5, in den filzähnlichen Abarten 1 bis 3. Stahlgrau bis dunkelbleigrau, zuweilen bunt angelaufen. — Sd. Citronensäure (konz. Lsg.) greift schwach an. H. C. BOLTON (*Ber.* 13, (1880) 733).

Man kann biegsames und zerbrechliches *Federerz* unterscheiden. Ersteres kann sein Zinckenit, *Plumosit*, *Boulangerit* und *Meneghinit*; letzteres nur *Jamesonit*. — Jedenfalls *Jamesonit* sind stahlgrüne spröde monokline Nadelchen mit guter basaler Spaltbarkeit; 0.8316 : 1 : 0.4246; $\beta = 61^\circ 24'$; aus Kasejovic. HOFMANN u. SLAVIK. — *Plumosit* von Felsöbánya und *Jamesonit* aus Wiltau s. unter n).

γ) *Künstlich*. — 1. Zusammenschm. der Bestandteile [vgl. unter a)], JAEGER u. VAN KLOOSTER (261), im H₂S-Strom. SOMMERLAD (438). — 2. Aus 6 Mol. PbS und 5 Mol. Sb₂S₈ bei hoher Temp. SOMMERLAD. — Dunkelstahlgrau, feinfaserig, im übrigen ähnlich PbS,Sb₂S₈; Strich und Pulver schwarzgrau. Etwas härter als Antimonit. D. nach (1) 5.750, (2) 5.832. SOMMERLAD. D.₁₅ 5.62. JAEGER u. VAN KLOOSTER. Verhält sich chemisch wie PbS,Sb₂S₈. SOMMERLAD.

| | | GUILLEMAIN. | | | | | |
|--|--------|-------------|----------|--------|-------|-------|--------|
| | | H. ROSE. | BAUMERT. | I. | II. | III. | IV. |
| Pb | 49.88 | 46.87 | 49.57 | 50.32 | 51.71 | 50.57 | 50.36 |
| Sb | 30.93 | 31.04 | 28.53 | 30.04 | 29.03 | 29.49 | 29.51 |
| S | 19.19 | 19.72 | 19.84 | 19.69 | 19.23 | 19.91 | 20.15 |
| Pb ₂ Sb ₂ S ₈ | 100.00 | 99.01 | 98.47 | 100.05 | 99.57 | 99.97 | 100.02 |

Anordnung des ganzen Werkes:

- Band I, 1. Abt.: **Sauerstoff, Ozon, Wasserstoff, Edelgase, Stickstoff, Schwefel, Selen.**
2. „ **Fluor, Chrom, Brom, Jod.**
3. „ **Phosphor, Bor, Kohlenstoff.**
- Band II, 1. „ **Kalium, Rubidium, Cäsium, Lithium, Natrium.**
2. „ **Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium, Beryllium, Aluminium.**
- Band III, 1. „ **Titan, Silicium, Chrom, Wolfram, Molybdän, Uran.**
2. „ **Radioaktive Stoffe, Vanadin, Mangan, Arsen, Antimon, Tellur, Wismut.**
- Band IV, 1. „ **Zink, Cadmium, Indium, Gallium, Germanium, Zinn, Thallium.**
2. „ **Blei, Eisen.**
- Band V, 1. „ **Nickel, Kobalt, Kupfer.**
2. „ **Silber, Gold, Quecksilber.**
3. „ **Platin, Palladium, Rhodium, Iridium, Ruthenium, Osmium.**
- Band VI. **Zirkonium, Thorium, Niob, Tantal, Seltene Erdmetalle im allgemeinen, Lanthan, Cer, Neodym, Praseodym, Samarium, Yttrium, Ytterbium, Scandium, Erbium, Terbium usw.**

Die Abschnitte über die Elemente, deren Namen fett gedruckt, sind bereits erschienen oder werden in nächster Zeit vollendet sein.

Bei jedem Element werden lediglich die Verbindungen mit allen vorher angeführten Elementen in der angegebenen Reihenfolge behandelt; nur die Wasserstoffverbindungen werden vor den Sauerstoffverbindungen aufgeführt. Es finden sich also unter den Verbindungen des Bleis zuerst die mit Wasserstoff und weiter der Reihe nach diejenigen bis zu den Verbindungen mit Thallium, nicht aber die Verbindungen mit sämtlichen auf Blei folgenden Elementen, Eisen bis Terbium. Sie werden bei diesen Elementen besprochen.

Für die ersten Teile dieser Lieferung muß, ebenso wie für die 149. (Blei, Bogen 1—4), ganz besonders auf die folgenden Nachträge verwiesen werden.

Gmelin—Kraut's

Handbuch der anorganischen Chemie

Siebente gänzlich umgearbeitete Auflage

Unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen

herausgegeben von

Professor Dr. **C. Friedheim**

und nach dessen Tode von

Professor Dr. **Franz Peters**

Inhalt: **Blei** und Verbindungen; bearbeitet von Prof. Dr. **Franz Peters**,
Berlin-Lichterfelde u. Dr. Fr. **Schaar-Rosenberg** †, Charlottenburg.



~~~~~ Heidelberg 1924 ~~~~~  
Carl Winter's Universitätsbuchhandlung

Verlags-Nr. 29

Preis dieser Lieferung (209—213) M. 13. — (Rentenmark)

1550

|               |        | nach (1) | SOMMERLAD.<br>(2) |       |
|---------------|--------|----------|-------------------|-------|
| Pb            | 50.86  | 50.63    | 51.01             | 50.45 |
| Sb            | 29.48  | 29.38    | 29.45             | 29.71 |
| S             | 19.66  | 19.44    | 19.24             |       |
| $Pb_2Sb_2S_5$ | 100.00 | 99.45    | 99.70             |       |

Die Zahlen für Plumosit von H. ROSE (die Summe einschließlich 1,30% Fe und 0,08 Zn passen besser auf I). PETERS. — Jamesonit aus den Halden bei Schwenda (Wolfsberg), Summe mit 0,53% Fe. G. BAUMERT bei O. LUEDECKE (*Die Minerale des Harzes*, Berlin 1896; *Z. Kryst.* 29, (1898) 180). — I. Weicher seidenartiger Filz aus stahlblauen bis grauen feinen Fasern und Nadelchen aus Wolfsberg a. H.; II. graugrünes ähnliches Federerz aus Braunsdorf i. S., vielleicht im Anfang einer Veränderung; III. Kriställchen aus Hohlräumen der derben M. von Jamesonit IV., frische Bruchflächen etwas heller als sonst, außen dunkler grauschwarz angelauten, von der Caspari-Zeche bei Arnsberg i. Westf. GUILLEMAIN (21).

Als Jamesonit bezeichnet J. ANTIPOFF (*Verh. russ. miner. Ges.* 28, (1892) 527; *N. Jahrb. Miner.* 1894, II, Ref. 234) ein Mineral aus Semipalatinsk mit 63,61% Pb, 23,44 Sb, 12,54 S.

1)  $11PbS_6Pb_2S_3$ . Oder  $7PbS_4Sb_2S_3$ . — *Heteromorphit* nach SPENCER (I; II). — Häufig zu k) gerechnet. — Ist keine bestimmte Verb. ZAMBONNI. [S. a. S. 700.] — Monoklin. Beobachtete Formen: a {100}, c {001}, p {112}, o {111}, r {221}. (001):(112) = 14°; (001):(111) = 28° bis 34°. (221):(001) = 41° bis 45°; (100):(001) = 71½° bis 72°; spaltbar nach r. PISANI (*Compt. rend.* 83, (1876) 747). Vgl. a. HINTZE (1025). Heteromorphit von Arnsberg bildet eine derbe M., in deren höhlicher Oberfläche eisenschwarze, lebhaft metallglänzende Kristalle sitzen, meist säulenförmig, seltener tafelig, nach Spaltbarkeit und Streifung dem Plagionit ähnlich. D.<sup>23</sup> 5.73. SPENCER (I).

|                  |         |        | H. ROSE. | PRIOR. | PISANI. |
|------------------|---------|--------|----------|--------|---------|
| 7Pb              | 1450.4  | 48.01  | 48.48    | 48.89  | 47.86   |
| 8Sb              | 961.6   | 31.83  | 32.98    | 31.08  | 31.20   |
| 19S              | 609.14  | 20.16  | 20.32    | 19.36  | 19.90   |
| $Pb_7Sb_8S_{19}$ | 3021.14 | 100.00 | 101.78   | 99.61  | 99.56   |

Nach  $11PbS_6Sb_2S_3$  ber. 48,93% Pb, 31,07 Sb, 20,00 S. PRIOR. — Die Summe einschließlich 0,18 Zn und 0,10 Cu. PRIOR bei SPENCER (I). — Stahlgraue poröse M. mit Kristallen in den Höhlungen, von Arnsberg, D. 5.59 bis 5.73. Die gef. Zahlen sind das Mittel aus beiden. Summe mit 0,60 Zn. PISANI.

m)  $3PbS_2Sb_2S_3$ .  $\alpha$ ) *Domingit* oder nach EAKINS (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 39, (1890) 74) *Warrenit*. — Früher wurde auch dem Jamesonit [vgl. unter k,  $\beta$ ] diese Zus. gegeben. Nach SCHALLER (563) ein Gemenge von 2 T. Jamesonit ( $4PbS, FeS, 3Sb_2S_3$ ) und 3 T. Zinckenit ( $PbS, Sb_2S_3$ ). — Domingit füllt auf der Domingogrube, Gunnison Co., Col., in verflochtenen Nadelchen („Mineralwolle“) Hohlräume eines Ganggesteins.

$\beta$ ) *Künstlich*. — Schm. von — 1.  $PbS$  mit  $Sb_2S_3$ , — 2. gleicher Mol.  $PbCl_2$  und  $Sb_2S_3$ . — Dunkelstahlgraue M., auf dem Bruch lange Nadeln in Strahlen. D. nach (1) 5.605, (2) 5.632. SOMMERLAD (440).

|               |        | EAKINS.<br>$\alpha$ ) | nach   | SOMMERLAD.<br>(2) unter $\beta$ ) |
|---------------|--------|-----------------------|--------|-----------------------------------|
| Pb            | 44.71  | 39.33                 | 45.08  | 45.34                             |
| Sb            | 34.56  | 36.14                 | 34.25  | 34.15                             |
| S             | 20.73  | 21.19                 | 20.76  |                                   |
| $Pb_3Sb_4S_9$ | 100.00 | 99.15                 | 100.09 |                                   |

Die Summe mit 1,77% Fe u. 0,52 Gangart, außerdem Mn, Cu, Ag in Spuren. EAKINS.

n)  $4PbS_3Sb_2S_3$ . — Diese Formel wurde von G. ROSE dem Plagionit gegeben. Die Analyseergebnisse stimmen wohl besser auf p). Vgl. unter a). — Annähernd hat diese Zus. Plumosit von Felsöbánya [s. a. ds. *Hdb.* IV, 3 unter Fe und Pb]. Gef. in einem dunkelstahlgrauen Filz aus dünnen Fäden und Ringen 39,38% Pb, 2,87 Fe (Mn, Zn), Spur Cu, 35,80 Sb, 21,56 S, 0,50 Unl. J. LOCZKA (*Ann. hist.-natur. Musei nat. Hungar.* 6, 586; *Z. Kryst.* 48, (1910) 445). — Jamesonit aus Wiltau (Tirol), D. 5.2, hat nach SARLEY 40,39% Pb, 34,02 Sb, 21,66 S, mit 0,39 As und 3,43 Fe Summe 99,89. A. PICHLER (*Miner. Mitt.* 1877, 355).

o)  $9\text{PbS}, 7\text{Sb}_2\text{S}_3$ . — Diese Formel oder p) ist die des *Plagionits*.

p)  $5\text{PbS}, 4\text{Sb}_2\text{S}_3$ .  $\alpha$ ) *Plagionit*. — S. a. unter a), n), o). — Monoklin prismatisch; 1.1363 : 1 : 0.4205;  $\beta = 107^\circ 32'$ . Meist dicktafelig nach  $c\{001\}$ , vorherrschend  $o\{111\}$ ,  $r\{221\}$ ,  $\omega\{111\}$ ,  $a\{100\}$ .  $(111):(001) = *25^\circ 40'$ ;  $(111):(1\bar{1}1) = 37^\circ 57'$ ;  $(\bar{1}11):(001) = 31^\circ 0'$ ;  $(\bar{1}\bar{1}1):(001) = 45^\circ 30'$ ;  $(221):(001) = 41^\circ 8'$ ;  $(221):(2\bar{2}1) = 59^\circ 11'$ . Ziemlich vollkommen spaltbar nach r. G. ROSE (*Pogg.* 28, (1833) 421); LUEDECKE (*N. Jahrb. Miner.* 1883, II, 112). Vgl. a. HINTZE (1016); GROTH (765). Tafeln aus Oruro (Bolivia) aus zahlreichen Lamellen aufgebaut. [Eingehende kristallographische Angaben im Original.] ZAMBONINI (380). Auch trauben- oder nierenförmig, in körnigen Anhäufungen. Härte 2.5; D. 5.4. Verknüstert beim Erhitzen. ZINCKEN (*Pogg.* 22, (1831) 492). Aus Wolfsberg eisenschwarze Tafeln, mit einem Stich ins Bleigraue; D. 5.57. SPENCER (I). Aus Oruro dunkelbleigraue, lebhaft metallglänzende Tafeln;  $D_{18} 5.54$ . Wandelt sich in Meneghinit (Jamesonit?) um. ZAMBONINI.

$\beta$ ) *Künstlich*. — 1. Aus den Bestandteilen [vgl. unter a)], JAEGER u. VAN KLOOSTER (261); in ber. Menge im  $\text{H}_2\text{S}$ -Strom. — 2. Aus 15 Mol.  $\text{PbCl}_2$  und 17  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  bei höherer Temp. — Bleigraue, feinkörnig-kristallinische, nicht strahlige, leicht schmelzbare M.; D. nach (1) 5.447, (2) 5.500. SOMMERLAD (441).  $D_{15} 5.47$ . JAEGER u. VAN KLOOSTER.

|                                       | Berechnet von |            |         |              |        |            |            |       |       |
|---------------------------------------|---------------|------------|---------|--------------|--------|------------|------------|-------|-------|
|                                       | GMELIN.       | SOMMERLAD. | G.ROSE. | KUDERNATSCH. | PRIOR. | ZAMBONINI. | SOMMERLAD. |       |       |
|                                       |               |            |         |              |        |            | nach (1)   | (2)   |       |
| Pb                                    | 41.15         | 40.76      | 40.52   | 40.98        | 41.24  | 40.28      | 41.18      | 40.44 | 40.33 |
| Sb                                    | 38.28         | 37.81      | 37.94   | 37.53        | 37.35  | 38.30      | 37.40      | 38.05 | 37.54 |
| S                                     | 20.57         | 21.43      | 21.53   | 21.49        | 21.10  | 21.43      | 21.46      | 21.12 |       |
| $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{17}$ | 100.00        | 100.00     | 99.99   | 100.00       | 99.69  | 100.19     | 100.04     | 99.61 |       |

Plagionit aus Wolfsberg nach G. ROSE (*Pogg.* 28, (1833) 421), KUDERNATSCH (*Pogg.* 37, (1836) 588), PRIOR bei SPENCER (I); aus Oruro, Summe einschließlich 0.18 Ag. ZAMBONINI.

q)  $6\text{PbS}, 5\text{Sb}_2\text{S}_3$ . — Auch diese Formel kommt der Zus. des *Plagionits* von Oruro nahe. — Gef.  $\text{PbS}:\text{Sb}_2\text{S}_3 = 1.23:1$ . ZAMBONINI (386).

r)  $\text{PbS}, \text{Sb}_2\text{S}_3$ . Bzw.  $\text{Pb}(\text{SbS}_2)_2$ . *Bleimetasulfantimonit*.  $\alpha$ ) *Natürlich*. — *Zinckenit* (*Bleiantimonglanz*) krist. [vgl. a. HINTZE (1004), GROTH (764)] in rhombischen Prismen, 0.5575 : 1 : 0.6353. Nach der Makrodiagonale prismatische, pseudo-hexagonale Kristalle von  $e\{102\}$ , mit  $k\{061\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ . Fast ausnahmslos Durchkreuzungsdrillinge. Unebener Bruch.  $(102):(102) = 59^\circ 21'$ ;  $(061):(061) = 29^\circ 24'$ . Auch derb in Stengeln. Zusammenhang zwischen Symmetriegröße der Kristalle und chem. Zus. (Komplexsymbol): E. v. FEDOROW (*Z. Kryst.* 53, (1919) 362). Härte 3 bis 3.5. D. 5.30 bis 5.35. Dunkelstahlgrau bis bleigrau, zuweilen bunt angelaufen. Verwittert jedenfalls zu Bleinere [S. 698]. GONNARD (50). Verknüstert stark vor dem Lötrohr. G. ROSE (*Pogg.* 7, (1826) 91). Sublimiert bei  $475^\circ$ . J. JOLY (*Chem. N.* 107, (1913) 241). Verliert beim Glühen in H sämtlichen S und hinterläßt Pb-Sb. WÖHLER.

$\beta$ ) *Künstlich*. — 1. Zusammenschm. der Bestandteile, J. FOURNET (*Ann. Chim. Phys.* 56, (1834) 412; *J. prakt. Chem.* 2, (1834) 490), WÖHLER (*Mineralanalyse*, 2. Aufl., 65); in ber. Menge im  $\text{H}_2\text{S}$ -Strom. SOMMERLAD (437). Aus den Schmelzen entsteht die Verb. nicht. Denn der im Diagramm [S. 700] bei  $523^\circ$  auftretende schwache thermische Effekt zeigt sich nicht bei  $50\%$   $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Die gef. scheinbaren Haltepunkte sind wohl die durch Unterkühlungen und infolge der schlechten Wärmeleitfähigkeit der Sulfantimonite stark herabgesetzten Werte der eutektischen Temp. Auch spricht die mkr. Beobachtung gegen die B. dieser Verb. JAEGER u. VAN KLOOSTER (259, 262). — 2. Man erhitzt 3 Mol.  $\text{PbCl}_2$  mit 4 Mol.  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  im geschlossenen Porzellantiegel, der in einen Thontiegel eingebettet ist, im Windofen. Bis  $360^\circ$  ist die Einw. gering. Auch beim Erhitzen in einer Glasretorte mit freier Flamme bleibt der Schmelze  $\text{PbCl}_2$  beigemischt. SOMMERLAD (436). — Bleigrau; metallglänzend. FOURNET. Stahl-

graue, strahlige, feinfaserige M., die im Aussehen an Antimonglanz erinnert, aber heller und härter ist. Strich und Pulver schwarzgrau. D. nach (1) 5.280, (2) 5.320. SOMMERLAD (437). Gibt auf Kohle vor dem Lötrohr  $\text{SO}_2$ , dann gelben Beschlag; beim Weißglühen im Kohletiegel Pb-Sb. FOURNET. — H. KOH und Alkalisulfide zers.; HCl unter Entw. von  $\text{H}_2\text{S}$ . SOMMERLAD. L. in sd. konz. HCl; h.  $\text{HNO}_3$  verwandelt in weißes Bleiantimonat. FOURNET. L. in  $\text{HNO}_3$  + Weinsäure unter Abscheidung von  $\text{PbSO}_4$ . SOMMERLAD.

|                           | Berechnet von |            | GUILLEMAIN, |           | MANN.  | SOMMERLAD. |       |       |
|---------------------------|---------------|------------|-------------|-----------|--------|------------|-------|-------|
|                           | GUILLEMAIN.   | SOMMERLAD. | (I)         | natürlich | nach   | (1)        | (2)   |       |
| Pb                        | 35.98         | 36.00      | 33.52       | 34.33     | 33.04  | 35.60      | 35.98 | 36.36 |
| Sb                        | 41.70         | 41.74      | 42.43       | 42.15     | 40.72  | 41.53      | 41.88 | 41.37 |
| S                         | 22.32         | 22.26      | 23.01       | 22.63     | 22.54  | 22.31      | 21.69 | 21.95 |
| $\text{PbSb}_2\text{S}_4$ | 100.00        | 100.00     | 99.76       | 99.87     | 100.53 | 99.44      | 99.55 | 99.68 |

Zinckenit von Wolfsberg a. Harz: (I) Kristalldruse; (II) derb, strahlig. Die Summe von (I) mit 0.80% Cu, die von (II) mit 0.70 Cu und 0.06 Fe. C. GUILLEMAIN (*Beiträge z. Kenntnis d. natürl. Sulfosalze, Dissert., Breslau* (Wüstegiersdorf) 1893, 14; *N. Jahrb. Miner.* 1899, II, 190). — Aus Oruro in Bolivia, Summe einschließlich 3.47% Fe, 0.19 Cu, 0.57 Ag. P. J. MANN bei A. W. STELZNER (*Z. Kryst.* 24, (1895) 125). — Aus Grube Ludwig in Adlerbach bei Hausach (Kinzigtal im Schwarzwald), D. 3.6, mit 29.20 Pb, 3.10 Fe, 43.77 Sb, 23.57 S, Summe 99.64, A. HILGER (*Ann.* 185, (1877) 205); nach Abzug von  $\text{FeS}_2$  (bei HILGER falsch) 31.40 Pb, 47.06 Sb, 21.54 S. P. GROTH (*Z. Kryst.* 1, (1877) 415). — Aus Peschadoire bei Pontgibaud (Dep. Puy-de-Dôme), stahlgraue körnige M., nach EISSEN mit 28% Pb, 45 Sb, 0.5 Ag. F. GONNARD (*Bull. soc. franç. minér.* 5, (1882) 49, 90). — Aeltere Analysen (unzuverlässiger oder von unreinem Zinckenit): Von Wolfsberg. H. ROSE (*Pogg.* 8, (1826) 99), KERL (*Berg- u. hüttenm.-Ztg.* 12, (1853) 20). Vom Red Mountain; ein Teil des Sb durch As (5.64 u. 5.79%) ersetzt. W. F. HILDEBRANDT (*Proc. Col. Scient. Soc.* 1, (1884) 121). [Auch bei GUILLEMAIN.]

Ein Zinckenit mit viel Ag (etwa 10% bei 26 Pb) sollte als *Webnerit* bezeichnet werden. STELZNER.

Gef. Pb : Sb : S = 1 : 2 : 3.9 u. 1 : 2 : 4. SOMMERLAD. Er addiert nach (1) 99.47. PETERS.

C.<sup>2</sup> *Antimon(3)(5)-blei(2)-sulfide. Bleisulfantimonitantimonate.* a)  $4\text{PbS}$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $2\text{Sb}_2\text{S}_5$ . Bzw.  $\text{Pb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{17}$ . — Diese Zus. hat rotes *Zundererz* von der Grube Bergmannstrost bei Claustal. — Gef. 33.41% Pb, 36.81 Sb, 27.49 S; mit 1.66 Fe, 0.58 Cu, 0.05 Ag (Spur Zn) Summe 100 (nach Abzug von Kalkspat und Quarz). B. RÖSING (*Z. d. Geol. Ges.* 30, (1878) 527).

b)  $12\text{PbS}$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $3\text{Sb}_2\text{S}_5$ . Bzw.  $\text{Pb}_6\text{Sb}_4\text{S}_{15}$  =  $\text{Pb}_3(\text{SbS}_3)_2$ ,  $3\text{Pb}_3(\text{SbS}_4)_2$ . *Epiboulangerit*. — Gestreifte mkr. rhombische Prismen. D. 6.309. WEBSKY (*Z. d. Geol. Ges.* 21, (1869) 747).

|                                       |      | WEBSKY. |       |       |
|---------------------------------------|------|---------|-------|-------|
| 6Pb                                   | 1242 | 56.19   | 56.11 | 54.88 |
| 4Sb                                   | 488  | 22.09   | 20.77 | 20.23 |
| 15S                                   | 480  | 21.72   | 21.89 | 21.31 |
| $\text{Pb}_6\text{Sb}_4\text{S}_{15}$ | 2210 | 100.00  | 99.86 | 98.83 |

Von Grube Bergmannstrost, Altenberg (Schlesien). Summen mit 0.29 u. 1.32% Zn, 0.60 u. 0.84 Fe, 0.20 u. 0.30 Ni. WEBSKY.

C.<sup>3</sup> *Antimon(5)-blei(2)-sulfid.*  $3\text{PbS}$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_5$ . *Bleisulfantimonat.*  $\text{Pb}_3(\text{SbS}_4)_2$ . — Eintropfen von  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. in die überschüssige Lsg. von  $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  unter Schütteln. Verfährt man umgekehrt und kocht das Gemisch noch einige Zeit, so besteht der Nd. aus einem Gemenge von 8 Mol. PbS und 1 Mol.  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ . Er gibt beim Glühen in verschlossenen Gefäßen viel  $\text{SO}_2$ , ein Sublimat von  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  und einen halb geschm. bleigrauen Rückstand. — Dunkelbrauner [chokoladenbrauner, F. KIRCHHOFF (*Z. anorg. Chem.* 112, (1920) 67)] Nd. Verliert beim Glühen unter Luftabschluß S nebst einer Spur  $\text{SO}_2$  und hinterläßt 94 bis 95% der Verb.  $\text{Pb}_3\text{Sb}_2\text{S}_6$  [s. 702]. Sd. KOH zieht  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  aus, das aus dem Filtrat durch Säuren ohne Entw. von  $\text{H}_2\text{S}$  fällbar ist. RAMMELSBERG (*Pogg.* 52, (1841) 223).

|                                                |      |        |  | RAMMELSBERG. |           |
|------------------------------------------------|------|--------|--|--------------|-----------|
| 3Pb                                            | 621  | 55.39  |  | 55.64        | bis 57.46 |
| 2Sb                                            | 244  | 21.77  |  |              |           |
| 8S                                             | 256  | 22.84  |  | 20.28        | bis 21.55 |
| Pb <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> | 1121 | 100.00 |  |              |           |

D. *Blei, Antimon und Halogene.* a) *Antimonbleisfluoride.* — Es gilt dasselbe wie für die As-Verbb. [S. 683]. FISCHER u. THEILE (314).

b) *Bleichloridantimonite.* b<sup>1</sup>) 2PbCl<sub>2</sub>.Pb<sub>4</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. — *Ochrolith.* — Schwefelgelbe diamantglänzende dicke rhombische Täfelchen. 0.9050:1:2.0138. Nach c{001} dick tafelig, nach der b-Achse etwas verlängerte Kristalle von r{101} und q{011}. (101):(101) = 48° 24'; (011):(011) = 52° 49'; (101):(011) = 79° 30'. — Gef. 76.52% PbO, 7.72 Cl (ber. 76.98, 8.05). G. FLINK (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 1889, 5; *Z. Kryst.* 19, (1891) 96).

b<sup>2</sup>) PbSbO<sub>2</sub>Cl. — [Zu deuten als PbCl<sub>2</sub>.PbSb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> oder PbO.SbOCl?]. α) *Natürlich.* — *Nadorit* krist. in gelbbraunen fett- bis diamantglänzenden rhombischen Prismen (oder pseudokubisch?). DES CLOIZEAUX (*Compt. rend.* 73, (1871) 81). 0.7264:0.9699:1. Prismen von a{100} und b{010} mit o{111}, untergeordnet e{201}. (110):(110) = 73° 40'; (111):(111) = 62° 26'; (111):(111) = \*87° 34'; (111):(111) = \*119° 39'; (201):(100) = 19° 58'. Vollkommen spaltbar nach a, undeutlich nach c{001} und b. G. CÉSARO (*Bull. soc. franç. minér.* 11, (1888) 44). D. 7.02; Härte 3. — Verflüchtigt sich unvollkommen im el. Funken; wird rot, nach dem Erkalten orangefarben. Das Spektrum zeigt in der Mitte die Linien des Pb (des Pt und der Luft), im Rot die des Sb. A. DE GRAMONT (*Bull. soc. franç. minér.* 18, (1895) 362).

|                       |       | FLAJOLOT. |        | PISANI. |       | TOBLER. |  |
|-----------------------|-------|-----------|--------|---------|-------|---------|--|
| Pb                    | 207   | 52.21     | 51.60  | 51.89   | 50.69 |         |  |
| Sb                    | 122   | 30.77     | 32.25  | 31.24   | 31.21 |         |  |
| 2O                    | 32    | 8.06      | 8.00   | 8.14    | 8.56  |         |  |
| Cl                    | 35.5  | 8.96      | 8.85   | 9.00    | 8.15  |         |  |
| PbSbO <sub>2</sub> Cl | 396.5 | 100.00    | 100.70 | 100.27  | 99.28 |         |  |

Ber. von C. F. RAMMELSBERG (*Handb. Mineralchem.*, 2. Aufl., Leipzig 1875, II, 378). — Vom Djebel Nador bei Constantine (Algerien). FLAJOLOT (*Compt. rend.* 71, (1870) 237, 406); PISANI (*Compt. rend.* 71, (1870) 319); TOBLER (*Z. d. Geol. Ges.* 24, (1872) 39). — Summe mit 0.67% H<sub>2</sub>O. TOBLER.

β) *Künstlich.* — Schm. man über dem Bunsenbrenner ein Gemenge von 1 g PbO und 0.778 g SbOCl, so erhält man beim Erkalten eine sehr spröde, von glänzenden Ebenen (Kristallisation?) durchsetzte M., die Aussehen und Glanz des Nadorits hat und, wie er, Islandspat ritzt. CÉSARO (51).

c) *Antimon(3)-bleijodid.* SbPb<sub>3</sub>J<sub>9</sub>.xH<sub>2</sub>O. α) *Wasserfrei.* — [Wohl aus β) bei etwa 45°. P.] Bildungswärme SbJ<sub>3</sub> + 3PbJ<sub>2</sub> = +21.4 WE. — Lösungswärme (in 40 T. W. von 15°) +20.6 WE. MOSNIER (417).

β) *Mit 12 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Wie die As-Verb. [S. 687]. Bildungswärme +12 WE. — Schwärzliche Oktaeder. Lösungswärme -8.5 WE. — W. und A. zers. MOSNIER (417).

|                                                      |       |       |       | MOSNIER. |  |
|------------------------------------------------------|-------|-------|-------|----------|--|
| Sb                                                   | 5.71  | 5.64  | 5.65  |          |  |
| Pb                                                   | 29.57 | 29.48 | 29.50 |          |  |
| J                                                    | 54.42 | 54.35 | 54.38 |          |  |
| H <sub>2</sub> O                                     | 10.28 | 10.30 | 10.31 |          |  |
| SbPb <sub>3</sub> J <sub>9</sub> .12H <sub>2</sub> O | 99.98 | 99.77 | 99.84 |          |  |

E. *Antimonybleitartrat.* a) *Allein.* (SbO)<sub>2</sub>Pb(H<sub>4</sub>C<sub>4</sub>O<sub>6</sub>)<sub>2</sub>.xH<sub>2</sub>O. *Bleibrechweinstein.* — Ist ein Salz der Weinsäure H<sub>4</sub>C<sub>6</sub>.<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.<sub>2</sub>. MAUMENÉ. — α) *Wasserfrei.* — 1. Man fällt Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> durch Na(SbO)H<sub>4</sub>C<sub>4</sub>O<sub>6</sub> in der Wärme und trocknet

an der Luft. — 2. Aus  $\beta$ ) bei 100° im trocknen Luftstrom. J. DUMAS u. R. PIRIA (*Ann. Chim. Phys.* [3] 5, (1842) 385; *Ann.* 44, (1842) 92). — Rechtssalz bei etwa 60° in wasserhellen Prismen mit Pyramiden-Endigungen, bei höherer Temp. fast ohne Prisma. Monoklin-hemimorph; a:b:c = 0.90552:1:0:45642;  $\beta = 114^\circ 22'$ . Beobachtet p{110}, p' $\{1\bar{1}0\}$ , a{100}, c{001}, q{011}, m' $\{120\}$ , n{450}. H. TRAUBE (*N. Jahrb. Miner., Beil.* 8, (1893) 499). — Verliert bei 220° bis 230° 2 Mol. H<sub>2</sub>O (gef. 4.81%) und geht in (SbO)<sub>2</sub>Pb(H<sub>2</sub>C<sub>4</sub>O<sub>6</sub>)<sub>2</sub> über (gef. 0.58% H, 12.77 C, ber. von GMELIN 0.53, 12.66). DUMAS u. PIRIA. [S. a. unter  $\beta$ .] Wl. in W.; zll. in wss. KNO<sub>3</sub>. H. TRAUBE (*N. Jahrb. Miner.* 1894, I, 245 [II]).

|   | Berechnet von<br>GMELIN. | DUMAS u. PIRIA.<br>Gefunden | MAUMENÉ. |
|---|--------------------------|-----------------------------|----------|
| H | 1.01                     | 1.08                        | 1.19     |
| C | 12.09                    | 12.09                       | 12.32    |

$\beta$ ) Mit 4 Mol. H<sub>2</sub>O. — Wie  $\alpha$ ) nach (1) in der Kälte. — Nd. [Nach TRAUBE sind die Kristalle unter  $\alpha$ ) das Tetrahydrat.] Bei 100° im trocknen Luftstrom gehen 4 Mol. H<sub>2</sub>O (gef. 8.84%) fort, bei 200°, wobei Zers. beginnt, im ganzen 6 Mol. (gef. 11.7%). DUMAS u. PIRIA. Die letzten 2 Mol. H<sub>2</sub>O entweichen unter B. des Salzes des Säureanhydrids schon bei 190°. Wird der in A. aufgeschwemmte Rückstand durch H<sub>2</sub>S zers., so erhält man Weinsäure. Zers. man aber durch wenig konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, zieht mit A. aus und sättigt mit BaCO<sub>3</sub>, so liefert das Filtrat beim Verdunsten etwas Ba<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>C<sub>4</sub>O<sub>6</sub>)<sub>2</sub>. BERZELIUS (*Pogg.* 47, (1839) 318). Verliert bei 100° 6.666%, bei 220° noch 4.762%. E. MAUMENÉ (*Bull. soc. chim.* [3] 13, (1895) 23).

b) Mit Ammoniumnitrat (?). — Konnte nicht erhalten werden. Verfährt man wie bei der K-Verb., so scheidet sich Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ab. TRAUBE (II, 246).

#### F. Blei und Antimon mit den übrigen Metallen. a) Mit Kalium.

a<sup>1</sup>) Bleiantimonkalium. — Härter und luftbeständiger als Pb-K. Es kann noch Ba, Sr, Ca, Mg, Zn, Sn, Cu, oder es können mehrere dieser Metalle zugesetzt werden. H. HANEMANN u. W. STOCKMEYER (*D. R.-P.* 339 640, 5. 10. 1915).

a<sup>2</sup>) Kaliumbleisulfantimonit. KPbSbS<sub>3</sub>. — Aus konz. K<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub>-Lsg. durch Bleisalze. Schnelles Absaugen und Waschen an der Pumpe, Pressen zwischen Papier und vollständiges Trocknen in H. — Kastanienbraune Kristalle. W. zers. in Pb<sub>3</sub>(SbS<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und in sich lösendes K<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub>. — Gef. 6.97% K, 45.17 Pb, 24.71 Sb, 21.73 S, Summe 98.58 (ber. 8.46, 44.63, 26.03, 20.82). I. POUGET (*Compt. rend.* 129, (1899) 103; *Ann. Chim. Phys.* [7] 18, (1899) 554).

a<sup>3</sup>) Kaliumnitrat-Antimonylbleitartrat. KNO<sub>3</sub>(SbO)<sub>2</sub>Pb(H<sub>4</sub>C<sub>4</sub>O<sub>6</sub>)<sub>2</sub>. — Aus der Lsg. von (SbO)<sub>2</sub>Pb(H<sub>4</sub>C<sub>4</sub>O<sub>6</sub>)<sub>2</sub> in überschüssiger w. KNO<sub>3</sub>-Lsg. Auch aus dem stark eingedampften Filtrat von der Darst. des (SbO)<sub>2</sub>Pb(H<sub>4</sub>C<sub>4</sub>O<sub>6</sub>)<sub>2</sub>. TRAUBE (II, 245). — Hexagonale Prismen, trapezödrisch-hemiëdrisch, a:c = 1:3.59269. Beobachtet p{1010}, c{0001}, o{1011}. Die Kristalle bauen sich teils aus zahlreichen zweiseitigen Blättchen auf, teils haben sie faserige Struktur. Kristalle der ersten Art sind bisweilen optisch einachsigt in Schnitten unter 45° zur hexagonalen Vertikalachse. TRAUBE (II, 246, 261). a:c = 1:3.3181; Symmetrieklasse  $\lambda^6$  (nicht  $\lambda^6L^2$ ). Die scheinbar einfachen Kristalle bestehen aus je acht. (In den Bechnungen von TRAUBE viele Fehler.) B. KARANDÉEFF (*Bull. soc. natur. Moscou* 1904, 135; *Z. Kryst.* 43, (1907) 71). Aus der wss. Lsg. krist. die Einzelbestandteile. TRAUBE (II, 245). — Gef. 4.02% K, 27.34 Sb, 23.86 Pb (ber. 4.44, 27.76, 23.44). TRAUBE (II, 246).

b) Mit Lithium. Legierung. — SbLi<sub>3</sub> löst sich in Pb, ohne daß dieses seine Hämmerbarkeit und geringe Härte verliert; u. Mk. erscheinen im Pb dunklere Stellen, die durch W. schnell zerstört werden. P. LEBEAU (*Bull. soc. chim.* [3] 27, (1902) 259).

c) *Mit Natrium. Bleiantimonnatrium.* — Man setzt zu 15 T. geschm. Sb 1000 Pb, dann 1 Na und rührt kräftig. H. E. LACROIX (*Metall.* 3, (1906) 609). — Sb macht Pb-Na härter und luftbeständiger. HANEMANN u. STOCKMEYER. Na vermindert wesentlich die Sprödigkeit von Pb-Sb. Eine Legierung aus 100 T. Pb, 1,5 bis 5 Sb und 0,1 bis 0,5 Na besitzt die Vorzüge des Pb und ist weit zäher und dehnbarer. SOC. ROUTIN & MOURAILLE (*D. R.-P.* 160 994, 16. 12. 1903). Na macht Pb-Sb fester, besser walzbar und widerstandsfähiger [?] gegen Angriff. Die Legierung aus 1000 T. Pb, 15 Sb und 1 Na ist doppelt so fest wie Pb, läßt sich bequem zu Röhren pressen, zu sehr dünnem Blech walzen und zu sehr feinem Draht ziehen. LACROIX.

d) *Mit Baryum. Kaliumnitrat-Baryumantimonybleitartrat.* — Mischkristalle  $5[\text{KNO}_3, \text{Ba}(\text{SbO})_2(\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6)_2]$ ,  $3[\text{KNO}_3, (\text{SbO})_2\text{Pb}(\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6)_2]$  zeigen keine Pyramidenflächen, verhalten sich optisch ähnlich der Ba-Verb. TRAUBE (*II*, 250, 261).

e) *Calciumbleiantimonat.* — Im wesentlichen. —  $(\text{Ca,Pb})_{15}\text{Sb}_5\text{O}_{35}$ . — Die eine Art *Monimolit* von Pajsberg [über die andere s. S. 699] bildet braungrüne reguläre Kristalle, {111} mit {311}, gelbgrün durchscheinend, Pulver strohgelb; Bruch klein-muschelig mit Fettglanz; D. 6.5792; Härte 6. H reduziert unvollständig. Unl. in schw. Alkalien und in Säuren. — Gef. 9,70% CaO, 42,74 PbO, 40,51 Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; mit 5,38 FeO u. a. Summe 99,84. G. FLINK (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* 12, II, 2; *Z. Kryst.* 13, (1888) 403).

f) *Mit Aluminium. Legierung.* — Längeres Stehen der Schmelze von Pb, Sb und Al bei 850° bis 900° führt zur Sonderung in zwei Schichten, wenn der Gehalt an Sb nicht über 30 bis 40% der ganzen M. ausmacht. Ueberwiegt Sb das Al genügend, so scheidet sich beim ruhigen Stehen eine feste M., wahrscheinlich AlSb ab, wodurch die unterste und oberste Schicht der Schmelze eine abnorme Zus. erhalten. C. R. A. WRIGHT (*Proc. Roy. Soc.* 55, (1894) 130). Mit steigender Temp. wird die für die Gleichförmigkeit zulässige Menge Sb herabgesetzt. C. R. A. WRIGHT (*J. Soc. Chem. Ind.* 13, (1894) 1018).

g) *Mit Silicium. Bleisilikantimonat (?)*. — Nach der qualitativen Prüfung natürlich als *Arequipit*. — Honiggelb, von muschligem Bruch, Härte fast die des Feldspaths. A. RAIMONDI (*Minéraux du Pérou*, Paris 1878; *Z. Kryst.* 6, (1882) 632). — Bleiantimonat färbt Bleigläser nicht gelb. L. SPRINGER (*Sprechsaal* 48, (1915) 221).

h) *Mit Arsen.* h<sup>1</sup>) *Legierungen.* — Im geätzten Schliß zeigt eine Legierung aus 70% Pb, 25 Sb, 5 As u. Mk. kugelige Kristalle mit sehr dünnen Schalen und unbestimmten Kristallen an der Oberfläche. Zusatz der gleichen Menge Pb zur Schmelze macht die Kristalle kubisch. J. E. STEAD u. L. J. SPENCER (*Engng.* 1919, Nr. 2811, 663; *Z. Met.* 12, (1920) 140). — *Flintenschrot* enthält bis 2% Sb und 2% As. M. v. SCHWARZ (*Legierungen*, Stuttgart 1920, 89). — In *Geschossen* mit 8 bis 14% Sb und 1 bis 3 As wirkt As nicht giftig auf die Wunden. L. LEWIN (*Z. ges. Schieß.* 13, (1918) 38; *C.-B.* 1919, I, 769).

h<sup>2</sup>) *Bleisulfarsenitantimonit.*  $5\text{PbS}_2(\text{As,Sb})_2\text{S}_3$ . — Diese Zus. haben die identischen Mineralien *Kilbrickenit* und *Geokronit* [S. 701]. — Es sind bleigraue derbe M.M. Die unvollkommene Spaltbarkeit bringt feine Streifung in zwei zueinander rechtwinkligen Richtungen hervor. Härte 3; D.<sup>21</sup> 6,45. G. T. PRIOR (*Miner. Mag.* 13, (1902) 186; *Z. Kryst.* 39, (1904) 100). — *Geokronit* bildet rhombische Prismen. 0,6145 : 1 : 0,6797. Nach der a-Achse ausgebildete Prismen von k {011}, d {021}, j {032}, am Ende m {110}, h {112} und andere Pyramiden. (110) : (110) = 63° 8½'; (011) : (001) = 34° 12'; (021) : (001) = 53° 40'; (032) : (001) = 45° 33'; (112) : (001) = 32° 59'. Isomorph mit Stephanit (5Ag<sub>2</sub>S, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>). Unebener Bruch. G. d'ACHARDI (*Atti soc. Tosc.* 18, (1900) 3; *N. Jahrb. Miner.* 1902, II, 19; *Z. Kryst.* 35, (1902) 516). Vgl. a. HINTZE (*Handb. Miner.* 1904, I, 1, 1163). Meist licht bleigraue, schwarz anlaufende M.M. D. 6,43 bis 6,54. Härte 2 bis 3. Schm. leicht vor dem Lötrohr. — Spez. Wärme des dichten (aus Falun) 0,0659. P. E. W. ØBERG (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 1885, No. 8, 43; *Z. Kryst.* 14, (1888) 622).



|                                    | SVANBERG. |       | GUILLEMAIN. |       | KERNDT. | D'ACHIARDI. | PRIOR. |
|------------------------------------|-----------|-------|-------------|-------|---------|-------------|--------|
| Pb                                 | 69.62     | 66.45 | 68.97       | 68.84 | 66.55   | 66.54       | 68.49  |
| As                                 | 5.05      | 4.70  | 4.49        | 4.59  | 4.72    | 4.72        | 4.47   |
| Sb                                 | 8.07      | 9.58  | 9.20        | 9.34  | 9.69    | 9.68        | 9.13   |
| S                                  | 17.26     | 16.26 | 17.23       | 17.02 | 17.32   | 17.32       | 17.20  |
| Pb <sub>2</sub> AsSbS <sub>2</sub> | 100.00    | 99.04 | 99.89       | 99.79 | 101.17  | 101.14      | 99.84  |

Geokronit von Sala; die Summe einschließlich 0,11% Zn, 0,42 Fe, 1,52 Cu, Spur Bi und Ag. SVANBERG (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 1839, 184; *Pogg.* 51, (1840) 535). — Von Sala, dunkel stahlgrün, sehr spröde, von unebenem Bruch. GUILLEMAIN (35). — Aus dem Val di Castello, Toskana; Summe mit 1,73% Fe, 1,15 Cu, KERNDT (*Pogg.* 65, (1845) 302); Mittel aus 4 Best. D'ACHIARDI. — „Kilbrickenit“ aus Irland. PRIOR.

*Rathit* des Binnentals und *Zinckenit* vom Red Mountain enthalten As neben Sb. (Siehe S. 681 u. S. 707.)

h<sup>3</sup>) *Bleichloridarsenitantiimonit*. — S. *Pleoncktit*, S. 689.

## Blei und Tellur.

A. *Tellurblei. Bleitelluride.* a) *Allgemeines.* α) *Herstellung.* — Beide Metalle schm. leicht zusammen. [Aeltere Angabe.] Man trägt in geschm. Pb (Porzellantiegel) unter einer Holzkohlendecke gekörntes Te (2 bis 5% mehr als die ber. Menge) ein, rührt, erhitzt noch einige Min. und läßt in der rußenden Bunsenflamme abkühlen. Immer entw. sich Licht und Wärme und erstarrt die Schmelze zu einem Kuchen von PbTe, der zuweilen nur mit dem Gebläse geschm. werden kann. H. FAY u. C. B. GILLSON (*Trans. Am. Inst. Min. Eng.*, Nov. 1901; *Am. Chem. J.* 27, (1902) 88). Im Hartglastiegel im H-Strom. W. HAKEN (*Ann. Phys.* [4] 32, (1910) 298). Geschm. Pb vereinigt sich begierig mit Te unter bedeutendem Erhitzen und Leuchten. N. PUSCHIN (*J. russ. phys. Ges.* 39, (1907) 13; *Z. anorg. Chem.* 56, (1908) 12). [S. a. unter b.)] — Fügt man zu geschm. Te wachsende Mengen Pb, so gehen unter Verschlacken eines Teils etwas mehr als 0,2% in Lsg. Das Te desoxydiert, sodaß die Oberfläche von stark rotwarmem Pb blank bleibt. M. DREIFUSS (*Z. Elektrochem.* 28, (1922) 100).

β) *Das System.* — Nach der thermischen Analyse und der Mikrostruktur enthalten alle Legierungen die Verb. PbTe (917°, 38,03% Te), auf deren B. die Licht- und Wärmeentw. und das schnelle Ansteigen des Erstarrungspunktes des Pb deuten. Sie bildet ein Eutektikum mit 78,50% Te bei 400°, während mit Pb vielleicht isomorphe Mischungen entstehen. FAY u. GILLSON (94). Die Temp. der beginnenden Erstarrung des Pb steigt auf Zusatz von Te zunächst schnell bis 860° bei 50 At.-% Te (Verb. PbTe), sinkt dann regelmäßig bis auf 403° bei 89 At.-% Te (Eutektikum mit 9,7 At.-% Te) und steigt schließlich auf 452°, den Schmp. des Te. Zwischen 0 und 50 At.-% Te besteht die Schmelze aus einem homogenen Gemenge von Pb und PbTe. H. PÉLABON (*Ann. Chim. Phys.* [8] 17, (1909) 557). — Der Verb. PbTe entspricht eine niedrigste Thermo-EMK. (−70 Mikrovolt). HAKEN (330). — Nach der Potentialkurve besteht ebenfalls PbTe, das mit Pb feste Lsgg. von beschränkter Konz., mit Te keine bildet. PUSCHIN.

γ) *Eigenschaften.* — Grau; kristallinisch. Bruch feinkörnig. Von etwa 50 At.-% Te ab spröde. PUSCHIN. Beim Aetzen der polierten Flächen mit sehr verd. h. HNO<sub>3</sub> erscheint u. Mk. Pb hell, PbTe in dunkeln körnigen Kristalliten, das Eutektikum in bekannter Art. FAY u. GILLSON (93). PbTe hat etwa dasselbe spez. Gew. wie das Eutektikum, aber ein viel kleineres als Pb, sodaß die entsprechenden Legierungen ausgesprochen seigern. Die Härte steigt mit

dem Te-Gehalt. Ueber 50% Te sehr brüchig. FAY u. GILLSON (94, 95). — Temp. der beginnenden Erstarrung nach FAY u. GILLSON (91):

|     |     |      |      |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |     |
|-----|-----|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----|
| %Te | 0   | 6.00 | 8.70 | 12.50 | 18.60 | 23.60 | 27.80 | 38.03 | 45.90 | 56.30 | 64.10 | 72.80 | 78.50 | 83.00 | 94.40 | 100 |
| t°  | 322 | 665  | 695  | 743   | 775   | 805   | 859   | 917   | 828   | 656   | 550   | 445   | 400   | 427   | 433   | 446 |

— Das Potential des Pb gegen  $PbTe_x$  in n.  $Pb(NO_3)_2$  bleibt zunächst, so lange die Legierungen unverändertes Pb enthalten, Null, ist bei 33 At.-% Te schon sehr deutlich, sinkt allmählich bis 50 At.-% und bleibt dann bis nahe an 100% ungeändert. Im einzelnen:

|           |    |    |    |     |     |     |     |     |     |     |
|-----------|----|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| At.-% Te  | 15 | 17 | 33 | 46  | 48  | 50  | 53  | 66  | 80  | 100 |
| Millivolt | 0  | —1 | 50 | 176 | 310 | 482 | 492 | 485 | 485 | 585 |

Die festen Lsgg.  $PbTe$ -Pb geben das Potential erst allmählich; es wird nach 24 Stdn. annähernd konstant. PUSCHIN. — Beim Erhitzen im Cl-Strom nahe dem Schmp. des  $PbCl_2$  kann das  $TeCl_4$  vollständig abdest. werden. FAY u. GILLSON (90).

b)  $PbTe$ . α) *Natürlich.* — *Tellurblei* oder *Altait*. — Zinnweiße, gelblich anlaufende Hexaeder, G. ROSE; auch dunkelgraue Oktaeder mit Würfel. EAKLE. Meist derb, nach den Flächen des Würfels unvollkommen spaltbar; zu feinem Pulver zerreiblich. Härte 3 bis 3.5. D. 8.159. Ziemlich spröde. Färbt auf Kohle die Lötrohrflamme blau; schm. in der inneren Flamme zu einer Kugel, die immer kleiner wird, bis ein Silberkorn übrig bleibt. Dieses ist mit einem inneren Ring von verflüchtigtem und wieder niedergeschlagenem  $PbTe$  umgeben, und mit einem äußeren braungelben, der die darauf gerichtete Lötrohrflamme blau färbt und dabei verschwindet. In der äußeren Flamme ist der metallische Beschlag geringer, der gelbbraune bedeutender. Beim Schm. im offenen Glasrohr bildet sich rund um die Probe ein Ring von weißen Tropfen; der Dampf liefert ein weißes Sublimat ( $TeO_2$ ), das sich beim Erhitzen zu Tropfen zusammenzieht. L. in k.  $HNO_3$ , schneller in heißer. G. ROSE (*Pogg.* 18, (1830) 68).

|        | G. ROSE. |        | GENTH. |       | SHARWOOD. |      |
|--------|----------|--------|--------|-------|-----------|------|
|        |          |        | I.     | II.   |           |      |
| Pb     | 61.60    | 60.35  | 60.71  | 60.22 | 60.53     | 65.0 |
| Te     | 38.40    | 38.37  | 38.31  | 37.99 | 37.51     | 32.5 |
| $PbTe$ | 100.00   | 100.00 | 99.45  | 99.90 | 99.74     | 97.5 |

Natürliches aus Grube Sawodinskoi im Altai, Summe mit 1.28% Ag, G. ROSE; I. aus der Stanislaus-Grube (Kalifornien), Summe mit 1.17 Ag, 0.26 Au, F. A. GENTH (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] 45, (1868) 306); II. aus der Red Cloud-Grube in Colorado, D. 8.060; die Summe der ersten Probe mit 0.15 Zn, 0.48 Fe, 0.06 Cu, 0.62 Ag, 0.19 Au, 0.19  $SiO_2$ ; die der zweiten mit 0.04 Zn, 0.33 Fe, 0.06 Cu, 0.79 Ag, 0.16 Au, 0.32  $SiO_2$ . F. A. GENTH (*J. prakt. Chem.* [2] 10, (1874) 355). — Außer obigen Bestandteilen nach W. J. SHARWOOD Spuren bis 0.1% Ag und Spur Fe in dunkelgrauen Oktaedern des Altait von Sawmill Flat, Tuolumne Co., Cal. A. S. EAKLE (*Bull. Dept. Geol. Univ. Cal.* 2, (1901) Nr. 10, 315; *Z. Kryst.* 37, (1903) 85). — Zinnweißer derber Altait (wohl mit 8.24% Te und 3.62 Hessit) vom Lakeview Claim im Yale-Bezirk, Brit. Columbia, D.<sup>11.5</sup> 8.081, enthält (Mittel aus 2 Analysen) 49.72 Pb, 39.57 Te, Summe 99.86 einschließlich 0.63 Fe, 2.09 Ag, 0.01 Au, 7.84  $SiO_2$ . G. C. HOFFMANN (*Ann. Rep. Geol. Surv. Canada for 1895*, 8, (1897); *Z. Kryst.* 31, (1899) 289).

β) *Künstlich.* — 1. Aus den Bestandteilen. [S. a. unter a.)] Unter Luftabschluß entsteht (ählich wie bei  $PbSe$  [S. 315]) ein inniges Gemenge, das gegen 500° heftig spritzt und sofort fest wird. MARGOTTET (291). Die Verb. bildet sich unter lebhaftem Aufleuchten und erstarrt dann sofort zu einer ganz spröden M., die erst durch starke Erhöhung der Temp. wieder geschm. werden kann. HAKEN (329). Die Darst. ist wohl entsprechend der des  $PbNa_2$  [S. 563] möglich. VOURNASOS. Krist. durch Erhitzen von Pb in Te-Dampf (N-Strom). Bildungswärme aus der Lösungswärme in Br-W. (bezogen auf kristallinisches Te und die feste Verb.) 11.429 WE., CH. FABRE (*Compt. rend.* 105, (1887) 280; *Ann. Chim. Phys.* [6] 14, (1888) 119); ber. aus der des  $PbCl_2$  14. P. GÜNTHER (*Z. Elektrochem.* 23, (1917) 199). — 2. Aus c) im H-Strom beim Erhitzen bis zur Verflüchtigung. Kristallinisch. Rückstand gef. 78.57% (ber. 78.03). CH. A. TIBBALS JR. (*J. Am. Chem. Soc.* 31, (1909) 909). — Schm. über Rotglut, verflüchtigt sich bei heller und gibt dabei, wenn man die Dämpfe durch ein chem.

unwirksames Gas in die k. Teile des Porzellanrohrs befördert, weiße, schwach gelbliche, lebhaft metallglänzende Würfel (bis 5 mm Seitenlänge) mit drei rechtwinkligen Spaltflächen, die wie bei Bi zusammengewachsen sind. MARGOTTET (292). — Potential gegen Pb unter  $\alpha$ ,  $\gamma$ ). — Ll. in Br und Br-W. unter Entw. von 104.76 WE. FABRE. — Gef. in den bei lebhafter Rotglut erhaltenen Kristallen 61.37% Pb, 37.96 Te, Summe 99.33 (ber. 61.60, 38.40). MARGOTTET.

c)  $Pb_2Te_3 \cdot 4H_2O$ . — Aus saurer  $Pb(C_2H_3O_2)_2$ -Lsg. durch  $Na_4Te_3$ -Lsg. Man wäscht unter Ausschluß der Luft mit h. abgekochtem W. durch Dekantieren, saugt in H ab, trocknet weiter durch Ueberleiten von H und im Vakuumexsikkator über  $P_2O_5$ . — Schwarz. Luftbeständig.  $HNO_3$  oxydiert schnell.  $H_2SO_4$  und HCl greifen nicht an. — Gef. 48.21% Pb, 43.74 Te, 7.70  $H_2O$  (ber. 48.65, 44.06, 8.29). TIBBALS.

B. *Blei, Tellur und Sauerstoff*. B<sup>1</sup>. *Bleitellurite*. a) *Basisch*. — Aus Bleiessig und  $K_2TeO_3$ . — Voluminöser durchscheinender etwas l. Nd. BERZELIUS (*Lehrb.* 1856, III, 749).

b) *Normal*.  $PbTeO_3 \cdot xH_2O$ .  $\alpha$ ) *Wasserfrei*. — Erhitzen von  $\beta$ ). — Gelb. Schm. zu einer durchscheinenden M. Auf Kohle unter schwachem Verpuffen zu  $PbTe$  reduziert. — Gef. 57.8% Pb (ber. 58.22). BERZELIUS.

$\beta$ ) *Mit  $\frac{2}{3}$  Mol.  $H_2O$* . — Bei BERZELIUS keine Angabe des  $H_2O$ -Gehalts. — Füllen von  $Pb(C_2H_3O_2)_2$  mit  $K_2TeO_3$ , BERZELIUS, von  $Pb(NO_3)_2$  mit  $Na_2TeO_3$ . Nitrate sind aus dem Nd. nicht allzuschwer zu entfernen. V. LENHER u. E. WOLSENSKY (*J. Am. Chem. Soc.* 35, (1913) 729). — Weißer Nd. BERZELIUS. Weiße Flocken. Oxydiert sich beim Erhitzen an der Luft auf 440° bis 470° langsamer als  $Na_2TeO_3$ . LENHER u. WOLSENSKY (732). Ll. in Säuren. BERZELIUS. — Gef. 52.09% Pb, 32.26 Te, 3.20  $H_2O$  (ber. 52.45, 32.35, 3.04). LENHER u. WOLSENSKY.

B.<sup>2</sup> *Bleitellurate*. a) *Basisch*. —  $K_2TeO_4$  gibt mit Bleiessig einen weißen voluminösen, schwer zu waschenden Nd.; nicht völlig unl. in Wasser. BERZELIUS.

b)  $PbTeO_4$ . — *Natürlich* in den Gruben von Condoriaco, Provinz Coquimbo, Chile, als hellgelbe amorphe Teile auf Hessit und in seinen Poren sowie in der Gangart. DOMEYKO (*Compt. rend.* 81, (1875) 632). — Aus  $Pb(C_2H_3O_2)_2$  durch  $K_2TeO_4$  als weißer Nd.; etwas l. in Wasser. BERZELIUS. — Gef. auf 33 mg PbO, 15 mg Te; etwas zu viel Pb infolge beigemengtem  $PbSO_4$ . DOMEYKO.

c)  $PbO_2 \cdot 2TeO_3$ . — Aus  $Pb(C_2H_3O_2)_2$  durch die K- oder Na-Verb. Leichter l. in W. als b). BERZELIUS.

d)  $PbO_4 \cdot 4TeO_3$ . — Durch die entsprechende K- oder Na-Verb. — Beim Glühen gelb, beim Erkalten wieder weiß. Ziemlich l. in W. L., auch nach dem Glühen, in verd.  $HNO_3$ . Weniger l. in Essigsäure. Die Lsg. hinterläßt beim Verdunsten die Verb. als weißes Pulver. BERZELIUS.

C. *Blei, Tellur und Stickstoff*. *Bleinitrattellurat* [?]. — Aus wss.  $Pb(NO_3)_2$  und  $H_3TeO_4$ . — Weißer pulvriger Nd. OPPENHEIM (*Ueber das Te, Dissert., Göttingen* 1857, 22).

D. *Blei, Tellur und Schwefel*. *Bleisulfotellurit*. — Der braune Nd. wird beim Trocknen schwarz, gibt beim Glühen in der Retorte W. ab und hinterläßt einen grauen metallglänzenden Rückstand. BERZELIUS.

E. *Cäsiumtellurbleichlorid*. — *Mischkristalle*. — Aus Lsgg. mit  $Cs_2TeCl_6$  und  $Cs_2PbCl_6$ , die beide hellgelb sind, krist. keine Tripelsalze, sondern orangerote isomorphe Mischungen. Diese Farbe tritt nicht beim Mischen kleiner

Kristalle der trocknen Salze oder unter HCl auf. H. L. WELLS (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 33, (1912) 103).

F. *Blei-Tellur-Antimon*. — Rührt man in geschm. Sb zunächst Te, dann kleine Stücke Pb-Sb mit steigendem Pb-Gehalt, zuletzt reines Pb ein, so weisen die Legierungen neben 12.5% Sb 2.6 Te auf. — Härte und Druckfestigkeit sind wenig verschieden von denen des Pb-Sb. Umschm. verflüchtigt Te in wesentlichen Mengen. Günstiger als Te wirkt Sn. M. DREIFUSS (*Z. Elektrochem.* 28, (1922) 100).

### Blei und Wismut.

A. *Wismutblei*. A.<sup>1</sup> *Allgemeines*. a) *Herstellung*. — Beide Metalle vereinigen sich leicht in jedem Verhältnis. [Alte Angabe.] Man schm. sie im Tiegel unter Aufleiten eines Gasstroms, kühlt sehr schnell und schm. mehrmals um. A. MATTHIESSEN (*Pogg.* 110, (1860) 22). Wird unter Paraffin oder in einem neutralen Gas geschm., so ist der Abbrand, auch bei den Bi-reichen Legierungen, sehr gering. Da durch schlechtes Mischen leicht Konz.-Unterschiede eintreten können, zerschlägt man die Legierung in kleine Stücke und schm. sie wieder unter gutem Rühren ein. Trotz dieses Umschm. und trotzdem Pb und Bi im fl. Zustand in allen Verhältnissen mischbar sind, treten bei der Herst. von Drähten Abweichungen bis zu 3% gegen die ursprüngliche Schmelze auf. W. HEROLD (*Z. anorg. Chem.* 112, (1920) 138). Man rührt in eben schm. Bi zusammengerolltes Bleiblech. FR. GUTHRIE (*Phil. Mag.* [5] 17, (1884) 464). — B. von Pb-Bi in Bleitafeln, die vor dem Gießen überhitzt worden sind: H. ENDEMANN (*Am. Chemist* 6, 457; *J. B.* 1876, 257). — Zur Herst. von Drähten saugt man die Legierungen in vorgewärmte Röhren aus Kaliglas, die innen mit Ruß überzogen sind, ein. HEROLD (137). [Gießen unter Graphit und unter CO<sub>2</sub> s. unter c.] — Die festen Metalle bilden schon bei 220° Legierungen. [Weiteres unter b.)] W. SPRING (*Z. physik. Chem.* 15, (1894) 74).

b) *Das System*. — Einzelheiten dazu unter c). — Die Schmelzen entmischen sich auch bei längerem Stehen nicht. C. R. A. WRIGHT (*J. Soc. Chem. Ind.* 13, (1894) 1016). — Die *Erstarrungspunktkurve* besteht aus zwei von den Erstarrungspunkten der Bestandteile ziemlich regelmäßig abfallenden Aesten, die sich schneiden im eutektischen Punkt bei 56.5% Bi und 124.3° bis 124.8°, W. E. BARLOW (*J. Am. Chem. Soc.* 32, (1910) 1394; *Z. anorg. Chem.* 70, (1911) 184); bei 57° Bi und 124°, A. W. KAPP (*Ueber vollständ. Gefrierpunktkurven binär. Metallleg., Dissert., Königsberg 1901*, 46, 62 und Tafel; *Ann. Phys.* [4] 6, (1901) 771); bei 56.6% Bi und 125°. CHARPY (*Contrib. à l'étude des alliages*, Paris 1901, 220). Das Eutektikum entspricht Pb<sub>3</sub>Bi<sub>4</sub> (Schmp. 127°, Erstarrungspunkt 125°), D. MAZZOTTO (*Mem. Ist. Lomb.* 16, (1886); *Wied. Ann. Beibl.* 11, (1887) 232), der Formel Pb<sub>9</sub>Bi<sub>11</sub> (gef. [von andern] 55.00% Bi, ber. 55.11), wie sich überhaupt die Zus. der meisten Eutektika durch einfache Formeln ausdrücken läßt. A. GORROW (*J. russ. phys. Ges.* 41, (1909) 1241; *C.-B.* 1910, I, 712). Das Eutektikum liegt [wie früher angegeben] bei 56% Bi und 125°, MAZZOTTO (*N. Cim.* [5] 18, (1909) 180 [II]); M. WAHLERT (*Met.* 1920, 231); bei 56.5% Bi, LUDWIK (173); bei 9 T. Pb: 11 Bi und etwa 132° (Unterkühlungstemp. 127°). CH. P. STEINMETZ (*J. Am. Chem. Soc.* 40, (1918) 100). Die bei 122.7° schm. eutektische Legierung mit 55.58% Bi wird rein erhalten, wenn man etwa  $\frac{1}{4}$  der Schmelze bei 122.7° erstarren läßt und den fl. gebliebenen (reinen) Anteil abgießt. GUTHRIE. Beim Mischen der fl. Bestandteile tritt eine erhebliche Wärmeentw. auf [Verbb.?). PERSON (*Ann. Chim. Phys.* [3] 24, (1848) 129); MAZZOTTO

(II). Anzeichen einer B. oder Spaltung von Mischkristallen, die nach BARLOW das Eutektikum zusammensetzen, sind nicht zu erkennen. G. TAMMANN [mit H. SCHIMPF] (*Z. Elektrochem.* 18, (1912) 595). Die Sättigungskonz. der festen Lsgg. von Bi in Pb scheint im Gleichgewicht bei der eutektischen Temp. (124.6°) bei 30 bis 35% Bi, bei gewöhnlicher Temp. erheblich niedriger zu liegen. P. LUDWIK (*Z. anorg. Chem.* 94, (1916) 173). Als Endpunkte der eutektischen Horizontalen beim Gleichgew. sind am wahrscheinlichsten 14 und 65% Pb [auch HEROLD (134)]. Auf der Pb-Seite entmischen sich die  $\beta$ -Kristalle bei der Abkühlung von 124.6° auf etwa 20° sehr erheblich. Vielleicht ist die Aenderung der Mischkristallkonz. über 75° stärker als bei tiefen Temp. K. BORNEMANN (*Metall.* 8, (1911) 360). Die Grenzen der Mischbarkeit in festem Zustande liegen auf der Bleiseite bei etwa 30% Bi, WIEDEMANN (1883), 31 bis 32%, BARLOW, 33 bis 34%, KAPP, 35 bis 36%, MAZZOTTO; auf der Bi-Seite bei etwa 11% Pb, BARLOW, 4 bis 5, KAPP, 0 bis 2. MAZZOTTO. Die geringe At.-Erniedrigung des Schmp. des Pb durch wenig Bi nach HEYCOCK u. NEVILLE, sowie das Fehlen eines 2. Erstarrungspunktes bei der Legierung mit 30% Bi nach WIEDEMANN und nach KAPP machen die B. einer festen Lsg. sehr wahrscheinlich. A. STOFFEL (*Z. anorg. Chem.* 53, (1907) 150). Mischkristalle liegen bei 38 bis 100% Bi vor, MAZZOTTO; bei je etwa 10% Bi und Blei. E. S. SHEPHERD (*J. Phys. Chem.* 6, (1902) 519). In festem Pb lösen sich bis 35 At.-% Bi. KURNAKOW u. PUSCHIN bei PUSCHIN. Die Lage der beiden Solidusäste und die Umwandlungen [über diese s. a. weiter unten beim spez. Vol.] im festen Zustande können durch die thermische Analyse nicht festgestellt werden, da keine Haltepunkte vorhanden sind. Im Bi kommt die  $\alpha$ - und die  $\beta$ -Art gleichzeitig vor. HEROLD (132). Rk. zwischen Pb und Bi im Kristallzustande ist weder thermisch noch mkr. nachweisbar, TAMMANN; Umformung im festen Zustande (wie bei Pb-Sn) nicht merklich. D. MAZZOTTO (*Intern. Z. Met.* 1, (1911) 346). Die Metalle diffundieren schon unter dem Schmp. in einander. Drückt man einen Zylinder aus Bi auf einen aus Pb mit frisch hergestellten fettfreien vollständig ebenen Flächen, so fließen sie in 7 Stdn. bei 220° ziemlich gleichmäßig unter B. einer Legierung zusammen. SPRING (74, 75).

Die *metallographische Unters.* ergibt die Grenze der festen Lsg. des Bi im Pb zwischen 15 und 20% Bi, die des Pb im Bi zwischen 0.2 und 0.5% Pb, den Endpunkt der Eutektikalen auf der Pb-Seite bei 40% Bi. HEROLD (150, 151). Die Feststellung der Lage der beiden Solidusäste führte zu keinem einwandfreien Ergebnis. HEROLD (152). Zum Aetzen der Legierungen mit 0 bis 50% Bi ist eine 5%ige Lsg. von Essigsäure in Amylalkohol, der mit 50 bis 100% Bi eine 5- bis 10%ige Lsg. von HNO<sub>3</sub> in Amylalkohol geeignet. Auch NiSO<sub>4</sub>-Lsg. ist verwendbar. HEROLD (148). C. H. DESH (*Metallography*, Tafel II D) gibt das Bild einer eutektischen Legierung, GUILLET (*Étude industr. des alliages mét.*, Text 847, Album Nr. 329 bis 332) 4 Bilder von Legierungen mit 45, 55, 60 u. 70% Bi. — Die Ausdehnungen beim Schm. [s. Nachtrag zu  $\alpha$ ,  $\beta$ ] deuten auf eine Verb. zwischen PbBi und PbBi<sub>2</sub> (Schmp. etwa 125°). E. WIEDEMANN (*Wied. Ann.* 20, (1883) 241). — Aus den spez. Geww. nach CARTY, viel deutlicher aus den Knicken in der Kurve der spez. Vol., folgt, daß jedes Metall bis zu 10 Mol.-% des andern in fester Lsg. aufnehmen kann. HEROLD (135). Abweichungen der gef. spez. Vol. von den ber. sind [vgl. dagegen E. MAEY (*Z. physik. Chem.* 38, (1901) 299 [I]) durch Entstehen fester Lsgg. zu erklären. E. MAEY (*Z. physik. Chem.* 50, (1905) 216 [II]). Das spez. Vol. sinkt bei 33 At.-% Bi von 1.00437 bei 75° auf 1.00335 bei 80°, wohl weil nach schnellem Kühlen auf 75° Gleichgew. nicht erreicht wurde, also bei gewöhnlicher Temp. Pb und Bi neben einander bestehen bleiben, während beim Erwärmen das Gleichgew. bald eintritt und dadurch das Vol. sich verkleinert. SHEPHERD. Die Ursache der Erscheinung kann eine Verschiebung der Grenze der festen Lsg., STOFFEL (151), das Auftreten einer intermediären Kristallart sein. W. GUERTLER (*Metallographie*, Berlin 1912, I, 549). — Die Härte steigt bis etwa 16% Bi stark, dann allmählicher an (Wendepunkt etwa bei der eutektischen Konz.) und fällt zwischen 95 und 99% Bi stark ab. HEROLD (144). — Der Höchst-

wert der *spez. Wärme* bei 45 oder 50% Bi und ihre größte Abweichung von dem nach der Mischungsregel ber. Werte erklären sich vielleicht dadurch, daß hier eine Verb. oder ein Eutektikum vorliegt. O. RICHTER (*Ann. Phys.* [4] 42, (1913) 793 [II]). — Die *Thermokräfte* nach BATTELLI ergeben eine feste Lsg. von etwa 10 Vol.-% Pb in Bi und mech. Gemenge dieser mit Blei. W. BRONIEWSKI (*Rev. Mét.* 7, (1910) 352).

Nach der *elektrischen Leitfähigkeit* sind die Legierungen Lsgg. des einen Metalls im andern. Die Wendepunkte der Kurve entsprachen keinen Verb. A. MATTHIESSEN (*Pogg.* 110, (1860) 195, 196). Die beiden Knicke deuten auf gesättigte Mischkristalle. W. GUERTLER (*Z. anorg. Chem.* 51, (1906) 404, 408, 430). Die Verminderung der el. Leitfähigkeit beim Lösen von Pb (namentlich wenig) in Bi und die Vergrößerung des Verhältnisses der thermischen zur el. sind auf B. von Mischkristallen zurückzuführen. R. SCHENCK (*Ann. Phys.* [4] 32, (1910) 264). Der mit Bi gesättigte Pb-Mischkristall hat 14 Vol.-% Bi, SCHULZE; 32. MATTHIESSEN. [S. a. GUERTLER (411).] Von den aus den Messungen von SCHULZE sich ergebenden Mischbarkeiten in festem Zustande bei 25 und 96% Bi ist die Grenze auf der Bleiseite wegen der wenigen Best. nicht sicher. HEROLD (135). Nach der Kurve der el. Leitfähigkeit der auf 123° angelassenen Legierungen bei 0°, die den für ein System von zwei festen Lsgg. mit dazwischen liegendem Eutektikum eigentümlichen Verlauf zeigt, liegt die Grenze der festen Lsg. des Bi im Pb für 0° bei 17.5 bis 18.5 Vol.-% Bi, die des Pb im Bi bei etwa 1.5 Pb; für 123° bei 40 bzw. 0 bis 1.6. HEROLD (142). Aus den (auf Ohm umgerechneten) Leitfähigkeiten nach MATTHIESSEN würde dagegen folgen, daß Pb bis 10 Vol.-% Bi und Bi bis 2 Vol.-% Pb bei 20° in fester Lsg. aufnehmen kann. HEROLD (135). — Aus dem Verlauf der *Potentiale* folgt, daß feste Lsgg. mit 0 bis 10 und 90 bis 100% Bi bestehen und dazwischen ein Eutektikum liegt, E. S. SHEPHERD (*J. Phys. Chem.* 7, (1903) 15 [II]); daß nur auf der Bi-Seite feste Lsgg. vorhanden sind. N. PUSCHIN (*J. russ. phys. Ges.* 39, (1907) 869; *C.-B.* 1908, I, 108).

c) *Physikalische Eigenschaften.* — Die einzelnen Legierungen s. unter A.<sup>2</sup> — Die Formeln im folgenden bezeichnen keine Verb., sondern geben nur die Zus. an.

a) *Mechanische Eigenschaften.* — Pb<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> ist grauweiß, kristallinisch, A. RICHE (*Compt. rend.* 55, (1862) 143); PbBi von der Farbe des Bi, blättrig, MUSCHENBROEK, hell bleigrau, von dichtem Korn, MARX (*Schw.* 58, (1830) 463); PbBi<sub>2</sub> von kristallinischem grobkörnigem Bruch, MARX, weiß und spröde, TH. THOMSON (*Proc. Phil. Soc. Glasgow* 1, (1841/4) 77; *Verh. Ver. Gewerbl.* 27, (1848) 45; *J. B.* 1847/48, 1040); PbBi<sub>3</sub> von blättrigem Bruch, MARX; PbBi<sub>4</sub> weiß und spröde, THOMSON; PbBi<sub>5</sub> antimonfarben, großblättrig, MARX. — *Spezifische Gewichte* und *Volumina*: Die Legierungen nehmen meist ein kleineres Vol. ein als die Einzelmetalle. MATTHIESSEN. D. für PbBi 10.7097, MUSCHENBROEK; PbBi<sub>2</sub> 10.831, PbBi<sub>4</sub> 10.509. THOMSON. Die D. nimmt mit steigendem Gehalt an Bi ungleichmäßig ab. Sie beträgt nach M. CARTY bei MATTHIESSEN (34) (D.<sub>0</sub><sup>14</sup> des Pb 11.376, D.<sub>0</sub><sup>12</sup> des Bi 9.823; Pb = 207.4, Bi = 208):

| Zus.                | D. <sub>0</sub> <sup>t</sup> |        |        | Zus.               | D. <sub>0</sub> <sup>t</sup> |        |       |
|---------------------|------------------------------|--------|--------|--------------------|------------------------------|--------|-------|
|                     | t°                           | gef.   | ber.   |                    | t°                           | gef.   | ber.  |
| Pb <sub>50</sub> Bi | 23.0                         | 11.331 | 11.340 | PbBi <sub>6</sub>  | 10.7                         | 10.048 | 9.974 |
| Pb <sub>12</sub> Bi | 22.5                         | 11.280 | 11.238 | PbBi <sub>12</sub> | 15.0                         | 9.973  | 9.927 |
| Pb <sub>3</sub> Bi  | 20.2                         | 11.196 | 11.083 | PbBi <sub>16</sub> | 21.1                         | 9.934  | 9.902 |
| Pb <sub>4</sub> Bi  | 20.8                         | 11.188 | 11.026 | PbBi <sub>20</sub> | 19.5                         | 9.893  | 9.887 |
| Pb <sub>3</sub> Bi  | 14.8                         | 11.161 | 10.942 | PbBi <sub>24</sub> | 20.6                         | 9.887  | 9.877 |
| Pb <sub>2</sub> Bi  | 12.7                         | 11.141 | 10.805 | PbBi <sub>40</sub> | 21.3                         | 9.850  | 9.856 |
| PbBi                | 14.9                         | 10.956 | 10.541 | PbBi <sub>48</sub> | 21.6                         | 9.845  | 9.850 |
| PbBi <sub>2</sub>   | 14.0                         | 10.538 | 10.290 | PbBi <sub>60</sub> | 21.7                         | 9.844  | 9.845 |
| PbBi <sub>4</sub>   | 12.5                         | 10.235 | 10.098 |                    |                              |        |       |

D.<sup>18</sup> nach RICHE (D. des Pb = 11.364, des Bi = 9.830):

|                                 |        |                                 |        |
|---------------------------------|--------|---------------------------------|--------|
| Pb <sub>7</sub> Bi <sub>2</sub> | 11.235 | Pb <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> | 11.108 |
| Pb <sub>6</sub> Bi <sub>2</sub> | 11.225 | Pb <sub>5</sub> Bi <sub>4</sub> | 11.038 |
| Pb <sub>5</sub> Bi <sub>2</sub> | 11.209 | PbBi                            | 10.931 |
| Pb <sub>4</sub> Bi <sub>2</sub> | 11.194 | PbBi <sub>2</sub>               | 10.519 |
| Pb <sub>7</sub> Bi <sub>4</sub> | 11.166 | PbBi <sub>4</sub>               | 10.232 |

Die spez. Geww. nach MATTHIESSEN ergeben nach MAEY (I) folgende spez. Vol.:

|      |         |         |         |         |         |         |         |         |         |
|------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| % Pb | 100     | 92.3    | 83.3    | 80.0    | 75.0    | 66.6    | 50      | 33.4    | 20.0    |
| v    | 0.08791 | 0.08865 | 0.08932 | 0.08938 | 0.08960 | 0.08976 | 0.09128 | 0.09490 | 0.09770 |
|      |         | % Pb    | 11.2    | 6.5     | 4.8     | 0       |         |         |         |
|      |         | v       | 0.09952 | 0.10068 | 0.10092 | 0.10181 |         |         |         |

Für 100 bis 66.6% Pb läßt sich keine lineare Funktion angeben; für 50 bis 0% Pb ist  $v = 0.10181 - 0.0002106 p$  ( $p = \% \text{ Pb}$ ). Abweichung vom gef. Wert  $+ 0.00007$  bis  $0.00024$ . Kontraktion 0.0036 oder  $\frac{1}{25}$  des Vol. MAEY (I). Sie ist geringer. D.<sub>0</sub><sup>17.5</sup> und spez. Vol. nach MAEY (II):

|      |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |
|------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| % Pb | 80.3    | 70.1    | 63.9    | 59.8    | 55.2    | 52.0    | 50.0    | 45.9    | 40.0    | 23.9    |
| D.   | 11.191  | 11.154  | 11.061  | 10.981  | 10.898  | 10.868  | 10.835  | 10.796  | 10.677  | 10.297  |
| v    | 0.08936 | 0.08965 | 0.09040 | 0.09107 | 0.09176 | 0.09201 | 0.09230 | 0.09262 | 0.09366 | 0.09711 |

Die Härte des Pb steigt durch Bi sehr wenig. Glühen bewirkt fast keine Aenderung. Die Kegeldruckhärte des Pb (5) wird durch Bi (Effektivität 5.45) bei 4% 6.9 bis 7.0 abgeschreckt (7.0 bis 7.2 bei 260° geglüht), 8% 7.9 bis 8.5 (8.2 bis 8.4), 15% 9.2 bis 9.3 (bei 210° geglüht 8.7 bis 8.9). LUDWICK (mit K. SCHIMMER) (174, 168). Härte (Brinell) nach HEROLD (144):

|      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| % Bi | 0    | 10   | 13   | 16   | 20   | 30   | 40   | 50   | 60   | 70   | 80   | 90   | 95   | 99.5 | 100  |
|      | 3.34 | 5.43 | 6.03 | 6.68 | 6.46 | 6.17 | 6.33 | 7.53 | 7.98 | 8.38 | 9.59 | 9.33 | 9.39 | 6.88 | 6.55 |

Die an Pb gesättigten Mischkristalle sind weich und duktil, die an Bi gesättigten hart und spröde. HEROLD (146). — *Festigkeit*: Pb bleibt bei Zusatz von wenig Bi streckbar, wird aber viel zäher. [Alte Angabe.] Pb macht Bi spröder und verringert die Festigkeit eines Drahts bedeutend. Pb bleibt durch verhältnismäßig große Mengen Bi bemerkenswert dehnbar. MATTHIESSEN (201). Die Bi-reichen Legierungen lassen sich (wie Bi) nicht zu Draht ziehen. HEROLD (136). — *Elastizität*: G. WERTHEIM (*Pogg. Erg.* 2, (1848) 73).

β) *Verhalten gegen Wärme*. — Die Wärmeleitfähigkeit ist kleiner als die Mischungsregel fordert. Die des Bi wird durch geringe Mengen Pb stark herunter gedrückt, steigt durch größere Mengen bis zu der des Bleis. F. A. SCHULZE (*Ueber das Verhalten einiger Leg. zum Gesetz von Wiedemann u. Franz, Habilitationsschrift; Ann. Phys.* [4] 9, (1902) 563). Im einzelnen ergibt sich nach SCHULZE die Wärmeleitfähigkeit  $k^1$  der Legierungen aus dem Verhältnis zu der des Bi ( $k_{\text{Bi}}/k^1$ ):

|                     |        |        |        |         |
|---------------------|--------|--------|--------|---------|
| Vol.-% Pb           | 0.76   | 1.65   | 2.69   | 8.29    |
| $k_{\text{Bi}}/k^1$ | 1.10   | 1.58   | 1.62   | 1.14    |
| $k^1$ {gef.         | 0.0173 | 0.0119 | 0.0117 | 0.0166  |
| ber.                | 0.0195 | 0.0199 | 0.0206 | 0.0242, |

aus dem Verhältnis zu der des Pb (zu 0.080 angenommen) ( $k_{\text{Pb}}/k^1$ ):

|                     |        |        |        |        |        |        |        |        |
|---------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Vol.-% Bi           | 100    | 99.57  | 98.47  | 96.47  | 91.65  | 57.70  | 25.23  | 5.9    |
| $k_{\text{Pb}}/k^1$ | 4.30   | 4.21   | 6.17   | 6.20   | 4.37   | 2.75   | 1.71   | 1.08   |
| $k^1$ {gef.         | 0.0186 | 0.0188 | 0.0129 | 0.0129 | 0.0183 | 0.0291 | 0.0468 | 0.0741 |
| ber.                | 0.0190 | 0.0193 | 0.0199 | 0.0212 | 0.0241 | 0.0448 | 0.0646 | 0.0746 |

— Die spez. Wärme hat bei 45% Bi einen Höchstwert (0.032515 bei 99°), beim Gießen unter CO<sub>2</sub> bei 50%, O. RICHTER (*Unters. der spez. Wärme von*

*Legier., Dissert., Marburg 1908; Ann. Phys.* [4] 39, (1912) 590; *Z. Instrum.* 32, (1912) 177, 234, 0.032448 bei 100°, E. DIPPEL (*Abhäng. der spez. Wärme u. des Schmp. gewisser Legierungen von der therm. Vorgeschichte, Dissert., Marburg 1910; Ann. Phys.* [4] 42, (1913) 894), einen niedrigsten Wert bei 7% Bi beim Gießen unter Graphit, während beim Gießen unter CO<sub>2</sub> der Wert höher wird als der nach der Mischungsregel ber. RICHTER. Der Wert des Minimums wächst mit der Abnahme der Temp. vor dem Gießen, RICHTER (II, 790), mit der Abnahme der Abkühlungszeit des Gusses nach dem aus der Mischungsregel folgenden Werte hin: bei langsamer Abkühlung (unter CO<sub>2</sub>) 0.030363 (101°), bei mittlerer Zeitdauer (unter Graphit) 0.03044 (106°) [0.030782 bei 99°, RICHTER], bei schneller Abkühlung (unter CO<sub>2</sub>) 0.030641 bis 0.030677 (46° bis 100°). Der langsam abgekühlten Legierung entspricht eine schnell abgekühlte nach längerem Altern (25 Stdn. in Xylol, spez. Wärme 0.030495). DIPPEL. Einzelwerte (beim Schm. unter CO<sub>2</sub>, Temp. etwa 100°) nach RICHTER:

|      |          |          |          |          |          |          |          |
|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| % Pb | 100      | 96.5     | 93       | 85       | 60       | 50       | 40       |
| gef. | 0.031045 | 0.031124 | 0.031226 | 0.031552 | 0.032213 | 0.032519 | 0.032069 |
| ber. |          | 0.031006 | 0.030967 | 0.030877 | 0.030597 | 0.030485 | 0.030373 |
| % Pb | 15       | 9        | 6        | 3.5      | 0        |          |          |
| gef. | 0.030773 | 0.030457 | 0.030267 | 0.030152 | 0.029925 |          |          |
| ber. | 0.030093 | 0.030026 | 0.029992 | 0.029964 |          |          |          |

Bei etwa 32° ist (unter Graphit gegossen) die spez. Wärme nach RICHTER:

|          |          |          |          |          |          |          |          |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| bei % Pb | 100      | 96.5     | 93       | 85       | 50       | 15       | 0        |
|          | 0.030657 | 0.030610 | 0.030472 | 0.030517 | 0.031858 | 0.030415 | 0.029381 |

Die größere spez. Wärme entspricht dem höhern spez. Gew. RICHTER (II, 785). [Ueber die Abweichungen von der Richarz'schen für feste Elemente aufgestellten Regel s. RICHTER (II).] Spez. Wärme der Legierung mit 50% Bi nach H. SCHIFFER bei G. TAMMANN (*Z. Elektrochem.* 18, (1912) 595):

|        |            |            |             |
|--------|------------|------------|-------------|
| bei t° | 100 bis 17 | 17 bis -79 | 17 bis -190 |
| gef.   | 0.0322     | 0.0294     | 0.0286      |
| ber.   | 0.0307     | 0.0289     | 0.0280      |

Ein Teil des Unterschieds zwischen den gef. und ber. Werten ist wohl durch die Verschiedenheit der spez. Wärme der kompakten und der fein verteilten Metalle bedingt. TAMMANN. — Schmelzwärme für Pb<sub>3</sub>Bi<sub>4</sub> 4.74 (ber. 9.55). MAZZOTTO.

Der Erstarrungspunkt von Pb sinkt [s. a. S. 114] durch geringe Mengen Bi um etwa 3.02 für 1 At.-%; im einzelnen

|                 |       |       |      |      |      |       |
|-----------------|-------|-------|------|------|------|-------|
| At.-% Bi        | 0.229 | 0.563 | 1.32 | 2.36 | 3.8  | 4.63  |
| Atomarer Abfall | 3.1   | 3.04  | 3.02 | 3.02 | 2.99 | 2.96; |

der von Bi durch 1 bis 1.8 At.-% Pb um 2.1 im Mittel. Vielleicht bildet sich im Blei Pb<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> oder auch nur Bi<sub>2</sub>. C. T. HEYCOCK u. F. H. NEVILLE (*Chem. N.* 62, (1890) 280; *Proc. Chem. Soc.* 6, (1890) 158; *J. Chem. Soc.* 61, (1892) 911, 910, 896). Erste Haltepunkte beim Erstarren nach BARLOW (183):

|           |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Gew.-% Bi | 0.0   | 10.0  | 20.0  | 27.0  | 33.33 | 40.0  | 42.85 | 50.0  | 55.0  | 63.5  | 70.0  | 75.0  | 85.0  | 100.0 |
| At.-% Bi  | 0.0   | 9.97  | 19.94 | 26.90 | 33.22 | 39.88 | 42.73 | 49.87 | 54.88 | 63.38 | 69.89 | 74.91 | 84.93 | 100.0 |
| t°        | 327.0 | 297.3 | 260.6 | 232.6 | 204.0 | 177.3 | 170.6 | 144.4 | 126.9 | 150.5 | 178.5 | 198.3 | 229.4 | 271.2 |

Erstarrungspunkte nach HEYCOCK u. NEVILLE, KAPP und nach CHARPY, umger. auf At.-% von STOFFEL (150):

|          |             |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |     |
|----------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----|
| At.-% Pb | 100         | 97.66 | 95.54 | 89.98 | 80.84 | 70.50 | 60.14 | 49.84 | 39.85 | 29.57 | 19.75 | 10.10 | 0   |
| t°       | 326.3 (321) | 319.2 | 312.6 | 290   | 265   | 219   | 189   | 144.5 | 135   | 170   | 205   | 230   | 268 |

Pb<sub>3</sub>Bi<sub>4</sub> zeigt nur einen Erstarrungspunkt bei 129°. F. RUDBERG (*Pogg.* 71, (1847) 460). Das wahre Eutektikum hat aber etwas mehr Pb (44.42 statt 42.49%) und schm. 6.3° niedriger. [S. unter b.] GUSHKIN (468). PbBi hat außer dem Erstarrungspunkt bei 129° noch einen zweiten bei 146°, PbBi<sub>2</sub> bei 143° [vgl. ds. *Handb.* IV, 1, 385]. RUDBERG. Pb<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> schm.



zwischen 163° und 171°, DÖBEREINER (*Schw.* 42, (1824) 182), PbBi<sub>4</sub> bei 134.3°, THOMSON, Pb<sub>3</sub>Bi<sub>3</sub> bei 125.3°, RUDBERG, PbBi<sub>3</sub> bei 122.4°, PERSON (*Compt. rend.* 25, (1847) 444), PbBi<sub>4</sub> bei 128.2°, THOMSON. [Einzelne Erstarrungspunkte s. a. unter Pb, Cd, Bi.] Der Schmp. einer Legierung mit 7% Bi beträgt, wenn sie vor dem Gießen nur wenig über den Schmp. erhitzt worden ist, im Mittel 305°, nach 2 bis 3 Min. langem Erhitzen mit der Bunsenflamme 304°, nach 3stündigem Erhitzen auf 340° (in geschm. KNO<sub>3</sub>) 301.5°. DIPPEL (897). — Beim Erstarren ziehen sich nur die Legierungen PbBi<sub>4</sub> (sehr wenig) bis PbBi<sub>3</sub> zusammen, MATTHIESSEN; am meisten Pb<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>. RICHE. PbBi<sub>3</sub> dehnt sich etwas aus, PbBi<sub>2</sub> nicht deutlich, PbBi nicht. MARX.

γ) *Magnetische und elektrische Eigenschaften.* — Die Konstante des Drehungsmoments im magnetischen Felde bei verschiedener Temp. im Mittelpunkt und am Umfang einer Scheibe ist, wenn die des Bi = 1 gesetzt wird, für eine Legierung aus gleichen Teilen (At.) Bi und Pb 0.045, für eine mit 1/3 Bi 0.057. P. SENEPA (*Atti dei Linc.* [5] 21, (1912) II, 53). — 1 T. Pb: 1 T. Bi ist *thermoelektrisch* etwas stärker negativ als 1:3, mehr als 3:1. Die erste Legierung steht nahe an Ag, zwischen diesem und Bi; die zweite nahe an Zn, zwischen diesem und Sn; die dritte nahe an Pt, zwischen Sn und diesem. SEEBECK (*Pogg.* 6, (1826) 148). Wendepunkte [Verb.?] in der Stellung treten zwischen 4:1 und 3:1, 2:1 und 3:2, 2:3 und 1:2 ein. 64:1 bis 3:2 stehen zwischen Sn und Cu sowie Zn, 1:1 bis 1:4 zwischen Zn und Sn sowie Cu, 1:8 zwischen Cu und Sn sowie Pt, 1:16 zwischen Pt und Neusilber. ROLLMANN (*Pogg.* 83, (1851) 77). Unregelmäßigkeiten in der Stellung (gegen Pb) auch bei BATELLI (*Atti Ist. Venet.* [6] 5, (1887); *Wied. Ann. Beibl.* 12, (1888) 269). — Einfluß eines magnetischen Feldes auf die Thermokraft: G. SPADAVECCHIA (*N. Cim.* [4] 10, (1899) 161); E. VAN AUDEL (*Compt. rend.* 136, 1131; *C.-B.* 1903, I, 1393).

*Elektrische Leitfähigkeit* bei 0° (L<sub>0</sub>), nach 100stündigem Anlassen auf 123° (L'<sub>0</sub>) und bei 123° (L<sub>123</sub>) nach HEROLD (142):

|                  |       |       |        |        |        |        |        |        |        |        |
|------------------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Vol.-% Bi        | 0     | 11.45 | 13.86  | 14.28  | 15.92  | 18.02  | 18.47  | 20.39  | 22.53  | 33.26  |
| L <sub>0</sub>   | 4.785 | 3.439 | 3.127  | 2.933  | 2.835  | 2.547  | 2.474  | 2.554  | 2.414  | 1.884  |
| L' <sub>0</sub>  | 4.674 | 3.104 | 3.035  | 2.977  | 2.705  | 2.492  | 2.393  | 2.493  | 2.282  | 1.787  |
| L <sub>123</sub> | 3.171 | 2.353 | 2.289  | 2.260  | 2.123  | 1.956  | 2.007  | 1.990  | 1.832  | 1.489  |
| Vol.-% Bi        | 43.68 | 53.68 | 73.00  | 82.31  | 91.25  | 93.06  | 94.90  | 96.63  | 98.35  | 100.00 |
| L <sub>0</sub>   | 1.418 | 1.161 | 0.7278 | 0.5307 | 0.3896 | 0.3748 | 0.3625 | 0.3446 | 0.3511 | 0.7634 |
| L' <sub>0</sub>  | 1.534 | 1.209 | 0.7712 | 0.5565 | 0.3790 | 0.3726 | 0.3661 | 0.3682 | 0.3380 | 0.7443 |
| L <sub>123</sub> | 1.294 | 1.118 | 0.7044 | 0.5088 | 0.3693 | 0.3520 | 0.3545 | 0.3424 | 0.3275 | 0.5297 |

El. Leitfähigkeit (hart gezogener Ag-Draht bei 0° = 100) nach MATTHIESSEN mit M. HOLZMANN (209) [umgerechnet in C.G.S. × 10<sup>-4</sup> von GUERTLER (409), nach der Kurve dort]:

|                |                     |                     |                    |                     |                     |                     |                    |                    |                     |                   |
|----------------|---------------------|---------------------|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------|--------------------|--------------------|---------------------|-------------------|
| Vol.-% Bi      | 2.27                | 8.83                | 18.85              | 22.50               | 27.91               | 36.74               | 53.74              | 69.91              | 82.29               | 90.28             |
| Zus. nach t°   | Pb <sub>50</sub> Bi | Pb <sub>12</sub> Bi | Pb <sub>5</sub> Bi | Pb <sub>4</sub> Bi  | Pb <sub>3</sub> Bi  | Pb <sub>2</sub> Bi  | PbBi               | PbBi <sub>2</sub>  | PbBi <sub>4</sub>   | PbBi <sub>3</sub> |
|                | 24.0                | 24.4                | 20.9               | 21.7                | 21.3                | 22.5                | 22.2               | 19.2               | 19.9                | 20.0              |
| Leitf. nach M. | 7.03                | 5.55                | 4.35               | 4.02                | 3.47                | 2.87                | 2.09               | 1.41               | 0.859               | 0.521             |
| " " G.         | 4.8                 | 3.8                 | 2.9                | 2.3                 | 2.1                 | 1.9                 | 1.2                | 1                  | 0.6                 |                   |
| Vol.-% Bi      | 93.31               | 94.89               | 95.87              | 96.54               | 97.01               | 97.89               | 98.24              | 98.59              | 99.11               |                   |
| Zus. nach t°   | PbBi <sub>12</sub>  | PbBi <sub>16</sub>  | PbBi <sub>20</sub> | PbBi <sub>24</sub>  | PbBi <sub>26</sub>  | PbBi <sub>40</sub>  | PbBi <sub>43</sub> | PbBi <sub>60</sub> | PbBi <sub>100</sub> |                   |
|                | 21.5                | 22.6                | 21.3               | 23.5                | 23.9                | 24.0                | 24.1               | 22.9               | 21.3                |                   |
| Leitf. nach M. | 0.405               | 0.357               | 0.313              | 0.303               | 0.289               | 0.271               | 0.257              | 0.261              | 0.270               |                   |
| " " G.         | 0.2                 |                     |                    | 0.1                 |                     |                     |                    |                    |                     |                   |
| Vol.-% Bi      |                     | 99.39               | 99.50              | 99.57               | 99.66               | 99.73               |                    |                    |                     |                   |
| Zus. nach t°   |                     | PbBi <sub>100</sub> | PbBi <sub>70</sub> | PbBi <sub>500</sub> | PbBi <sub>250</sub> | PbBi <sub>120</sub> |                    |                    |                     |                   |
|                |                     | 25.0                | 25.6               | 24.8                | 23.8                | 25.8                |                    |                    |                     |                   |
| Leitf. nach M. |                     | 0.291               | 0.310              | 0.428               | 0.610               | 0.904               |                    |                    |                     |                   |

Die ber. Werte sind durchgehend (meist viel) höher. MATTHIESSEN. El. Leitfähigkeit (Ag=100) für Pb<sub>50</sub>Bi (2.27 Vol.-% Bi) 8.101 - 0.028027t + 0.00005619t<sup>2</sup>, für Pb<sub>5</sub>Bi (18.85 Vol.-% Bi) 4.5576 - 0.010607t + 0.00001563t<sup>2</sup>. Die der

Bi-reichern Legierungen scheint bei wiederholtem Erhitzen zu-, beim Stehen abzunehmen. So beträgt die von PbBi (53.74 Vol.-% Bi) bei 96.6° 1.8543, nach schnellem Abkühlen bei 16.5° 2.0385, am folgenden Morgen bei 12.5° 2.0348, am dritten Morgen 2.0296, nach einstündigem Erhitzen auf 100° und schnellem Abkühlen bei 12.8° 2.0683, am vierten Morgen bei 10° 2.0275, nach 5stündigem Erhitzen auf 100° und schnellem Abkühlen bei 11.7° 2.0831. PbBi<sub>2</sub> (90.28 Vol.-% Bi) hat bei 10.3° 0.5299, nach 3 Stdn. bei 94° 0.5654, schnell abgekühlt bei 13.3° 0.5439; am nächsten Morgen bei 10° 0.5402, nach 2stündigem Erhitzen bei 95° 0.5682, bei 13.3° 0.5437; am dritten Morgen bei 6.7° 0.5413, nach 4 Stdn. bei 94° 0.5682, bei 9.6° 0.5430. A. MATTHIESSEN u. C. VOGT (*Pogg.* 122, (1864) 74). Die el. Leitfähigkeit bleibt [wie die Wärmeleitfähigkeit, S. 717] stets unterhalb der nach der Mischungsregel ber., ist für die bleiarmen Legierungen sogar geringer als die des Bi. SCHULZE (580). Im einzelnen ergibt sich (qualitativ übereinstimmend mit MATTHIESSEN) die el. Leitfähigkeit L der Legierungen, aus dem Verhältnis zu der des Bi ( $L_{Bi}$ ):

|                 |       |       |       |       |        |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|--------|
| Vol.-% Pb       | 0.76  | 1.56  | 2.69  | 8.29  |        |
| $L_{Bi} : L$    | 1.077 | 1.75  | 1.87  | 1.18  |        |
| $L \times 10^6$ | gef.  | 0.771 | 0.468 | 0.444 | 0.703  |
|                 | ber.  | 0.860 | 0.890 | 0.936 | 1.158, |

aus dem Verhältnis zu der des Pb (zu 4.76 angenommen) ( $L_{Pb} : L$ ), sowie das Verhältnis der thermischen zur el. Leitfähigkeit ( $L_w : L$ ) nach SCHULZE (586):

|                            |      |       |       |       |       |       |       |       |      |
|----------------------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| Vol.-% Bi                  | 100  | 99.57 | 98.47 | 96.47 | 91.65 | 57.70 | 25.23 | 5.59  | 0    |
| $L_{Pb} : L$               | 5.98 | 6.21  | 7.78  | 9.25  | 6.26  | 2.60  | 1.60  | 1.11  |      |
| $L \times 10^6$            | gef. | 0.796 | 0.766 | 0.612 | 0.514 | 0.760 | 1.58  | 2.92  | 4.29 |
|                            | ber. | 0.830 | 0.847 | 0.890 | 0.970 | 1.158 | 2.492 | 3.768 | 4.54 |
| $(L_w : L) \times 10^{-1}$ | 230  | 245   | 212   | 251   | 240   | 184   | 160   | 173   | 170  |

Im großen und ganzen ist demnach das Gesetz von WIEDEMANN u. FRANZ gültig. SCHULZE (587). Verhältnis der thermischen zur el. Leitfähigkeit bei 18°, umgerechnet aus obigen Zahlen, Wärmeleitfähigkeit in Watt-Sek./cm  $\times$  Grad, el. in reziproken Ohm, nach SCHENCK (263):

|           |     |      |      |      |       |       |       |     |
|-----------|-----|------|------|------|-------|-------|-------|-----|
| % Pb      | 0   | 0.76 | 2.69 | 8.29 | 42.30 | 74.77 | 94.41 | 100 |
| $L_w : L$ | 964 | 939  | 1101 | 989  | 771   | 670   | 725   | 715 |

Der spez. Widerstand (W) und die spez. Leitfähigkeit (L) des fl. Pb:

|                    |       |       |       |       |       |       |       |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| t°                 | 400   | 500   | 600   | 700   | 800   | 900   | 1000  |
| $W \times 10^4$    | 0.980 | 1.026 | 1.072 | 1.118 | 1.164 | 1.211 | 1.257 |
| $L \times 10^{-4}$ | 1.020 | 0.973 | 0.933 | 0.894 | 0.858 | 0.826 | 0.795 |

wird durch 1.2 At.-% (1.197 Gew.-%) Bi kaum geändert. P. MÜLLER (*Metall.* 7, (1910) 769). El. Widerstand von geschm.: E. F. NORTHROP u. R. G. SHERWOOD (*J. Franklin Inst.* 182, (1916) 477). — Magnetisierung erhöht den el. Widerstand, weniger als bei Bi, mit wachsender Temp. schwächer. E. VAN AUBEL (*Bull. Acad. Belg.* [3] 15, (1888) 198; *Arch. phys. nat.* [3] 19, (1888) 105; *Phil. Mag.* [5] 25, (1888) 191).

Das Potential gegen Pb in gesättigter PbCl<sub>2</sub>-Lsg. steigt nach SHEPHERD (II) bis zu 10% Bi, bleibt dann bis 90% ungeändert und steigt schließlich wieder:

|           |      |      |      |      |      |      |      |      |      |     |       |
|-----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|-------|
| % Bi      | 2    | 5    | 10   | 30   | 50   | 70   | 80   | 90   | 95   | 98  | 100   |
| Millivolt | 1.12 | 1.36 | 2.57 | 2.57 | 2.50 | 2.60 | 2.57 | 2.57 | 3.50 | 4.5 | 323.1 |

Es ist nach PUSCHIN gegen Pb in n. Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> nur auf der Bi-Seite etwas von dem des Pb verschieden:

|           |      |     |     |     |     |     |      |      |       |
|-----------|------|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|-------|
| At.-% Bi  | 5    | 15  | 35  | 45  | 60  | 75  | 90   | 95   | 100   |
| Millivolt | -0.1 | 0.1 | 2.0 | 3.2 | 8.2 | 8.8 | 11.8 | 15.6 | 288.0 |

Die EMK. von Pb gegen Bi (Pb in PbCl<sub>2</sub>-Paste, Bi in NaCl, dazwischen Filtrierpapier-Stopfen im engen Glasrohr), 0.139 Volt, wird schon durch 5% Pb u. 95 Bi annähernd erreicht: 0.134 Volt. A. P. LAURIE (*J. Chem. Soc.* 65, (1894) 1034).

d) *Chemisches Verhalten.* — Beim Aufbewahren werden Legierungen mit 12 bis 34% Bi dunkel, beinahe schwarz, im Bruch grau mit metallglänzenden Flittern und lassen sich teilweise zwischen den Fingern zerbröckeln. Hauptgrund vielleicht die Neigung des Bi zum Kristallisieren. A. VOGEL (*N. Repert.* 22, (1872) 471). — W. greift  $Pb_3Bi_2$  ziemlich schnell an und verwandelt in weiße perlglänzende Schüppchen. RICHE. — Die mittlere Löslichkeit in konz.  $H_2SO_4$  verhält sich bei 1 bis 10 T. Bi auf 100 Pb zu der des reinen Pb bei 20° wie 1.10:1, bei 100° wie 7.69:1. L. PITKIN (*J. Am. Chem. Soc.* 5, (1883) 228).  $H_2SO_4$  von 66° Bé. zers. die Legierung mit 0.73% Bi plötzlich und vollständig bei 160°; die mit 4% langsamer, vollständig bei 130° bis 140°; die mit 10% von 150° an langsam und ruhig bis 190°. A. BAUER mit P. v. MERTENS (*Ber.* 8, (1875) 210; *Dingl.* 216, (1875) 328). — Angriff durch  $HNO_3$  und Essigsäure in Amylalkohol sowie durch  $NiSO_4$  s. S. 715. —  $Pb(NO_3)_2$ -Lsg. verhält sich wie gegen Pb-Sb [s. 697]. JOHNSTONE.

A.<sup>2</sup> *Einzelne Legierungen.* — Eine Legierung aus 7 T. Bi, 6 Pb ähnelt in der Farbe dem Pt, in der Härte dem Bi, ist biegsam und etwas schmiedbar, schm. bei 82° (*Polyt. Notizbl.* 3, (1888) 23). — Die Legierung aus 1 T. Pb und 2 Bi, die nahezu  $PbBi_2$  entspricht, ist grau, mit einem Stich ins Rot, krist. leicht in sechsstrahligen Rosetten, ist schmiedbar, bröckelt etwas unter dem Hammer, beginnt bei 250° (Bi 264°) zu erstarren und ist bei 200° noch nicht fest. Vermutlich krist. fast reines Bi in bleireicher Mutterlauge. H. BEHRENS (*Das mkr. Gefüge der Metalle u. Legier.*, Hamburg u. Leipzig 1894, 63). — Die eutektische Legierung mit 55.58% Bi [Darst. s. unter A<sup>1</sup>, b), S. 714] ist bläulichgrau, hämmerbar und leicht zu schneiden oder zu sägen. GUTHRIE.

B. *Schwefelverbindungen.*  $xPbS_yBi_2S_3$ . *Bleisulfobismutite.* — Die Darst. entsprechend dem Verf. von SOMMERLAD für Sulfarsenite [S. 679] und Sulfantimonite [S. 700] gelingt nicht. Bei keiner Temp. und keiner Erhitzungsdauer wird das Cl entfernt. [S. unter D<sup>a</sup>, b), S. 724.] DUCATTE.

a) 6:1.  $Pb_6Bi_2S_9$ . — *Beegerit.* — Dunkelgraue stark metallglänzende reguläre Kriställchen, prismatisch verlängerte Kombination  $0. \infty 0 \infty$ , kubisch spaltbar; oder hellgraue M.M. D. 7.273. G. A. KÖNIG (*Am. Chem. J.* 2, (1880/81) 379). Funkenspektrum: A. DE GRAMONT (*Bull. soc. franç. minér.* 18, (1895) 265). L. in konz. HCl, schnell in der Hitze. KÖNIG.

|               | KÖNIG. |       |        |
|---------------|--------|-------|--------|
| 6Pb           | 1243.2 | 63.84 | 64.23  |
| 2Bi           | 416.0  | 21.36 | 20.59  |
| 9S            | 288.0  | 14.78 | 14.97  |
| $Pb_6Bi_2S_9$ | 1947.2 | 99.98 | 101.49 |

Vom Baltic-Gang der Geneva Mining Co. bei Grant Postoffice, Park Co., Col. Mittel aus 4 Analysen. Summe einschließlich 1.70% Cu. KÖNIG. — Andere Arten enthalten wesentliche Mengen Ag. So fand A. GENTH (*Am. Phil. Soc.*, 2. 10. 1885; *Z. Kryst.* 12, (1887) 489 [II]) in einem Beegerit aus der Treasury Vault-Grube, Summit Co., Col., 19.81% Bi, 50.16 Pb, 15.40 Ag.

b) 3:1.  $Pb_3Bi_2S_6$ . — *Lillianit.* — Abart des *Kobellits* [s. S. 725] [zuweilen auch so bezeichnet]. — Stahlgraue metallglänzende feine kristallinische Körner. H. F. u. H. A. KELLAR (*J. Am. Chem. Soc.* 7, (1885) 194).

|                     | KELLER. |       | LINDSTRÖM. |                     |
|---------------------|---------|-------|------------|---------------------|
| Pb                  | 43.94   | 44.28 | 44.03      | 48.05               |
| (Ag                 | 5.78    | 5.49  | 5.72)      | (Zn, Fe u. Cu 0.90) |
| Bi                  | 32.62   | 33.31 | 33.89      | 33.84               |
| S                   | 15.21   | 15.27 | 15.19      | 15.92               |
| $(Pb, Ag)_3Bi_2S_6$ | 97.70   | 98.52 | 99.00      | 99.16               |

Vom Printerboy Hill bei Leadville, Col. Erste Summe mit 0.15, zweite mit 0.14, dritte mit 0.17 Gangart, sowie Spur, 0.03, Spur Cu. KELLER. — Häufig mit ziemlich erheblichen Mengen Ag. — Dem Bjelkit (Cosalit) von Nordmarken sehr ähnlich, durch Zus. und D. unterschieden, bleigraues bis zinweißes stark glänzendes stengeliges Mineral, D. 7 bis 7.07, von Gladhammar. G. LINDSTRÖM (*Geol. Fören.* 11, (1889) 117; *Z. Kryst.* 19, (1891) 108).

c) 2 : 1.  $Pb_2Bi_2S_5$ .  $\alpha$ ) *Cosalit*. — Bleigraue längs gestreifte, anscheinend rhombische Prismen. GENTH (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] 45, (1868) 319). Rhombisch bipyramidal. 0.9187 : 1 : 1.4601. Seltene, nach der b-Achse prismatische Krystalle mit den Formen a{100}, b{010}, c{001}, f{011}, e{101}, i{140}, d{104}, g{144} u. a. Bipyramiden. (140) : (100) =  $74^\circ 47'$ ; (011) : (001) =  $55^\circ 36'$ ; (101) : (001) =  $57^\circ 50'$ ; (104) : (001) =  $21^\circ 40'$ ; (144) : (001) =  $56^\circ 33'$ . Isomorph mit Dufrenoyisit und Jamesonit [S. 680 u. S. 704]. G. FLINK (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* 12, (1886) II, 2; *Z. Kryst.* 13, (1888) 401). Vgl. HINTZE (*Handb.*, Leipzig 1904, I, 1, 1033) u. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1908, II, 766). Funkenspektrum: DE GRAMONT (264).

$\beta$ ) *Bjelkit*. — Stahlgraue metallglänzende Nadeln oder strahlig, Strich grauschwarz. D. 6.39 bis 6.75. Härte 2.5 bis 3. HJ. SJÖGREN (*Geol. Fören.* 4, (1878) 106; *Z. Kryst.* 3, (1879) 203; NORDENSKIÖLD (*Geol. Fören.* 4, (1878) Nr. 46; *Bull. soc. franc. minér.* 1, (1878) 128). Funkenspektrum: DE GRAMONT (264). [S. a. ds. *Handb.* IV, 3 unter Fe und Pb.]

|               | GENTH. | SJÖGREN. | NORDENSKIÖLD. |
|---------------|--------|----------|---------------|
| Pb            | 41.65  | 40.32    | 40.10         |
| Bi            | 42.25  | 41.76    | 41.55         |
| S             | 16.10  | 15.27    | 15.98         |
| $Pb_2Bi_2S_5$ | 100.00 | 100.00   | 100.49        |
|               |        |          | 98.85         |
|               |        |          | 100.00        |

Cosalit aus Cosala, Prov. Sinaloa (Mexiko). Summe mit 2.65% Ag. Die Zahlen nach Abzug von beigemengtem Speisekobalt. Die Analyse ergibt unmittelbar 37.72% Pb, 2.41 Co, 2.48 Ag, 3.07 As, 39.06 Bi, 15.59 S, Summe 100.33. GENTH. — Bjelkit aus den Nordmarks Gruben (Wermland), Summen mit 0.67 (1.32) Fe, 2.19 (—) Unl. Gediogenes Au eingesprengt. SJÖGREN. Mittel aus 2 Bestt. [aber nicht nach den Zahlen von SJÖGREN, wie anzunehmen wäre], Summe mit 1.01 Fe. NORDENSKIÖLD. — Andere Arten Bjelkit enthalten größere Mengen Fe; andere Arten Cosalit erhebliche Mengen Ag oder Cu und Ag. — S. a. oben.

d) 1 : 1.  $PbBi_2S_4$ . — *Bleiwismutglanz oder Galenobismutit*. — Zinnweiß (Pulver grauschwarz), stark metallglänzend, derb. Härte 3 bis 4. D. 6.88. SJÖGREN (109).

|             | SJÖGREN. |       |       |
|-------------|----------|-------|-------|
| Pb          | 27.43    | 27.65 | 27.18 |
| Bi          | 55.62    | 54.69 | 54.13 |
| S           | 16.95    | 17.35 | 16.78 |
| $PbBi_2S_4$ | 100.00   | 99.69 | 98.09 |

Aus Kogrube, Nordmarks Gruben (Wermland). Mit einer Spur Fe; Au eingesprengt. SJÖGREN.

e) 4 : 5.  $Pb_4Bi_{10}S_{19}$ . — Vielleicht dasselbe wie f). C. F. RAMMELSBERG (*Handb. Mineralchem.*, 2. Aufl., 2. Suppl., Leipzig 1895, 36). — *Rezbanyit*. — Lichtgraue (im Strich schwarze) metallglänzende, dunkler anlaufende feinkörnige bis dichte M.M. D. 6.09 bis 6.38. A. FRENZEL (*Miner. Mitt.* [2] 5, (1882) 175).

|                     | FRENZEL. |        |        |
|---------------------|----------|--------|--------|
| Pb                  | 19.80    | 15.10  | 13.88  |
| Bi                  | 59.08    | 62.57  | 62.88  |
| S                   | 17.85    | 16.61  | 16.89  |
| $Pb_4Bi_{10}S_{19}$ | 100.33   | 100.00 | 100.00 |

Aus Rezbanya. — Von den unmittelbaren Analysenergebnissen 5.00, 4.72, 4.08 Kalkspat, sowie 4.64, 3.63, 6.58 Kupferkies abgezogen. Obige Summen noch mit 1.71, 3.71, 3.77 Cu und 1.89, 1.89, 2.46 Ag. — Pb:Bi:S gef. = 4 : 9.76 : 19.24, 4 : 10.68 : 18.52, 4 : 11.08 : 19.36. FRENZEL.

f) 2:3.  $\text{Pb}_2\text{Bi}_6\text{S}_{11}$ . — *Chiviatit*. — Bleigrau, stark metallglänzend, kristallinisch-blättrig. D. 6.920. Aehnelt sehr dem Wismutglanz. Spaltet nach drei in einer Zone liegenden Richtungen mit  $24^\circ$  und  $47^\circ$ . C. RAMMELSBERG (*Pogg.* 88, (1853) 320). S. a. HINTZE (*Handb.*, Leipzig 1904, I, 1, 976). — Gef. 16.83% Pb, 61.32 Bi, 18.11 S; mit 1.02 Fe und 2.42 Cu Summe 99.70; nach Abzug von  $\text{FeS}_2$ : 17.20 Pb, 2.48 Cu, 62.69 Bi, 17.33 S (ber. für  $8\text{PbS}, 2\text{CuS}, 15\text{Bi}_2\text{S}_3$  16.72, 2.55, 62.97, 17.76). RAMMELSBERG.

C. Selenverbindungen. Wismutbleisulfidselenide. Bleisulfoselenobismutite.

a)  $\text{Bi}_2\text{Se}_2, \text{PbS}$ . — Als *Platynit* in Falun. — Graphitfarben, Strich glänzend. Härte 2 bis 3. D. 7.98. Rhomboedrisch ( $a:c = 1:1.226$ ) mit sehr deutlicher basischer und weniger deutlicher rhomboedrischer Spaltbarkeit. — Gef. von R. MAUZELIUS 48.98% Bi, 25.80 Pb (0.30 Fe, 0.32 Cu), 4.36 S, 18.73 Se (Ungel. 0.36), Summe 98.35. G. FLINK (*Ark. Kem. Min.* 3, (1910) Nr. 35; *Z. Kryst.* 53, (1914) 409).

b)  $\text{Bi}_4\text{S}_3\text{Se}_3, 2\text{PbS}$ . *Bzw.*  $\text{PbBi}_2\text{S}_4, \text{PbBi}_2\text{SSe}_3$ . — Als *Weibullit* in Falun. — Von M. WEIBULL (*Geol. Fören.* 7, (1885) 657; *Z. Kryst.* 12, (1887) 511) als selenhaltiger Galenobismutit beschrieben. — Stenglig-kristallinisch, derb oder als Anflug. Stahlgrau; Pulver etwas dunkler. WEIBULL. Bruch blättrig, mit deutlicher Spaltbarkeit in einer Richtung, weniger deutlich in andern. FLINK. Härte 3. D.<sup>18</sup> 6.97. WEIBULL.

|                                               |        | WEIBULL. | FLINK. |
|-----------------------------------------------|--------|----------|--------|
| Bi                                            | 50.88  | 49.73    | 51.24  |
| Pb                                            | 25.08  | 24.62    | 25.37  |
| S                                             | 9.69   | 9.82     | 9.36   |
| Se                                            | 14.35  | 13.61    | 14.03  |
| $\text{Bi}_4\text{Pb}_2\text{S}_5\text{Se}_3$ | 100.00 | 99.16    | 100.00 |

Die Summe mit 0.61% Fe und 0.77 Cu. WEIBULL.

Ein bleigraues, sprödes, vorzüglich spaltbares Stück aus Falun, Härte 2, D. (korr.) 7.145, hat die Zus.  $\text{Bi}_2(\text{S}, \text{Se})_3, \text{Pb}(\text{S}, \text{Se})$  mit S:Se = 2:1. — Gef. nach Abzug von 3.96 bis 8.8% Verunreinigungen im Mittel aus 5 Analysen 49.88 Bi, 27.88 Pb, 9.75 S, 12.43 Se, mit 0.33 Ag Summe 100.27 (ber. 51.33, 25.30, 10.43, 12.94). — Doch lieferte ein anderes Mineral ein verschiedenes Ergebnis, sodaß es wohl ein Gemenge ist. GENTH (487).

D. Halogenverbindungen. D.<sup>1</sup> Wismutbleifluoride. a) Wismut(3)-verbindung.

— Die Lsg. von  $\text{BiF}_3$  in überschüssiger HFl löst etwas  $\text{PbCO}_3$ . F. FISCHER u. K. THIELE (*Z. anorg. Chem.* 67, (1910) 316).

b) Wismut(5)-verbindung. — Die Lsg. von  $\text{HBiO}_3$  (durch Einleiten von Cl in die Aufschwemmung von  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  in starkem wss. KOH) in HFl bei  $-10^\circ$  löst etwas  $\text{PbCO}_3$ . — Zers. sich bei gewöhnlicher Temp. bald. FISCHER u. THIELE.

D.<sup>2</sup> Chlorverbindungen. a) Wismutbleichlorid.  $\alpha$ ) Im Schmelzfluß. —

Der Erstarrungspunkt des  $\text{PbCl}_2$  sinkt von  $501^\circ$  durch  $\text{BiCl}_3$  linear bis  $325^\circ$  bei 70%, dann schneller bis  $219^\circ$  und 90%, steigt schließlich bis  $224^\circ$  bei 100%  $\text{BiCl}_3$ . Das bis 70%  $\text{BiCl}_3$  primär kristallisierende  $\text{PbCl}_2$  bildet bei  $323.5^\circ$  mit der Schmelze von der Endkonz. eine Verb., diese mit  $\text{BiCl}_3$  bei 90%  $\text{BiCl}_3$  und  $211.7^\circ$  ein Eutektikum. Die Zus. der Verb. ist nicht festzustellen, weil sie die  $\text{PbCl}_2$ -Kristalle umhüllt, und weil die Rk. zwischen  $\text{PbCl}_2$  und der Schmelze durch weitere Maßnahmen nicht zu Ende geführt werden kann. Das Eutektikum zeigt sich sogar noch bei 15 und 10%  $\text{BiCl}_3$  durch Andeutung von Haltepunkten auf der Abkühlungskurve bei  $210^\circ$  und  $212^\circ$ . Kleine Unterkühlungen treten bei der primären Ausscheidung bei 10 bis 30, 50 und 70%  $\text{BiCl}_3$  sowie bei B. der Verb. zwischen 40 und 60%  $\text{BiCl}_3$ , größere meist bei der eutektischen Krist., namentlich bei 80%  $\text{BiCl}_3$  auf, weil  $\text{BiCl}_2$  selbst bei einer großen Unterkühlung krist. G. HERRMANN (*Z. anorg. Chem.* 71, (1911) 284).

$\beta$ ) In wässriger Lösung. — Eine Verb. läßt sich nicht erhalten, weil sämliches  $\text{BiCl}_3$  hydrolysiert ist.  $\text{BiCl}_3$  erniedrigt die Löslichkeit des  $\text{PbCl}_2$ . HERRMANN (286).

b) Wismut-sulfochlorid-Bleisulfobismutit.  $2\text{BiSCl}, \text{PbBi}_2\text{S}_4$ . Bleichlorosulfobismutit. — 1. Schm. ber. Mengen  $\text{BiSCl}$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  und  $\text{PbS}$ . Größere Ausbeute und schönere Kristalle als nach (2). F. DUCATTE (*Compt. rend.* 134, (1902) 1062).

— 2. Man erhitzt in einer Retorte aus grünem Glase in  $\text{CO}_2$  ein inniges Gemenge gleicher Teile  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  und  $\text{PbCl}_2$  zum ruhigen Schmelzen und entfernt nach dem Abkühlen die einzelnen leicht abzulösenden Kristalle der Verb. aus den Drusen in der kristallinen Schmelze. DUCATTE (1061). — Stahlgraue glänzende bis 5 mm lange Nadelchen von dunkelgrauem Pulver. D. 6.42. — Bei gewöhnlicher Temp. luftbeständig. Schm. bei Dunkelrotglut und gibt  $\text{SO}_2$ ,  $\text{BiCl}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  und  $\text{PbO}$ . — K. W. löst nicht; sd. zers. nach einiger Zeit teilweise und löst  $\text{PbCl}_2$ . — Mineralsäuren, selbst verd., zers. leicht. — Die Formel wurde durch Darst. (1) bestätigt. DUCATTE (1061, 1062).

D.<sup>3</sup> Bromverbindungen. a) *Wismutbleibromid*. — Sehr ähnlich D<sup>2</sup>, a). HERRMANN (288).

$\alpha$ ) *Im Schmelzfluß*. — Der Erstarrungspunkt des  $\text{PbBr}_2$  sinkt von  $380^\circ$  durch  $\text{BiBr}_3$  linear bis  $205.3^\circ$  bei 80% und steigt dann auf  $219^\circ$  bei 100%. Bei  $238.5^\circ$  reagieren  $\text{PbBr}_2$ -Kristalle mit der Schmelze von der Konz. 64%  $\text{BiBr}_3$  unter B. einer Verb. Diese bildet mit  $\text{BiBr}_3$  ein Eutektikum bei  $205.3^\circ$  und 80%  $\text{BiBr}_3$ . Unterkühlungen treten vor Krist. des  $\text{BiCl}_3$  und  $\text{PbCl}_2$  bei Beginn der Krist. in den Mischungen und vor B. der Verb. auf, während das Eutektikum mit zwei Ausnahmen ohne Unterkühlung krist. HERRMANN (287, 288).

$\beta$ ) *In wäßriger Lösung*. — Aus der Lsg. krist. keine Verb. HERRMANN (288).

b) *Wismut sulfobromid-Bleisulfobismutit*.  $2\text{BiSBr}, \text{PbBi}_2\text{S}_4$ . *Bleibromosulfobismutit*. — Darst. und Eigenschaften wie die Cl-Verb. [S. 723/4]. Nur sind die Nadeln noch feiner und haben D. 6.50. DUCATTE (1062).

D.<sup>4</sup> Jodverbindungen. a) *Wismutbleijodid*.  $\text{BiPb}_3\text{J}_9, x\text{H}_2\text{O}$ .  $\alpha$ ) *Wasserfrei*. — [Wohl aus  $\beta$ ] bei etwa  $45^\circ$ . P.] Bildungswärme  $\text{BiJ}_3 + 3\text{PbJ}_2 = +13.8$  WE. — Lösungswärme (in 40 T. W. von  $15^\circ$ )  $+16.6$  WE. MOSNIER (419).

$\beta$ ) *Mit 12 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — Wie die As-Verb. [S. 687]. Bildungswärme  $+16.7$  WE. — Rötliche feine Nadeln. Lösungswärme  $-17.2$  WE. — W. und A. zers. MOSNIER (418).

|                                                 | MOSNIER. |       |       |
|-------------------------------------------------|----------|-------|-------|
| Bi                                              | 9.50     | 9.25  | 9.30  |
| Pb                                              | 28.38    | 28.27 | 28.31 |
| J                                               | 52.24    | 52.05 | 52.12 |
| $\text{H}_2\text{O}$                            | 9.87     | 9.90  | 9.91  |
| $\text{BiPb}_3\text{J}_9, 12\text{H}_2\text{O}$ | 99.99    | 99.47 | 99.64 |

b) *Wismut sulfojodid-Bleisulfobismutit*.  $2\text{BiSJ}, \text{PbBi}_2\text{S}_4$ . *Bleijosulfobismutit*. — Darst. und Eigenschaften wie die Cl-Verb. [S. 723/4]. Die bis 4 mm langen Nadeln geben dem Innern der Drusen ein Aussehen nach mausgrauem Sammet. D. 6.59. DUCATTE (1062).

E. *Blei und Wismut mit Kohlenstoff sowie mit den Metallen*. a) *Mit Kohlenstoff. Wismutbleirhodanid (?)*. — Bestimmte Verbb. lassen sich aus verschiedenen Gemengen von n.  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ - und  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsgg. durch KSCN nicht fallen. Die Ndd. von  $\text{Pb}(\text{SCN})_2$  werden bei einem bis 7% wachsenden Bi-Gehalt hellgelb bis dunkelrot. K. W. wäscht langsam Pb (mit etwas Bi) heraus. Bei wiederholtem Umkrist. wird reines  $\text{Pb}(\text{SCN})_2$  erhalten. R. D. HALL (*J. Am. Chem. Soc.* 24, (1902) 572).

b) *Mit Baryum*. — Wie Pb-Ba [S. 579] als Lötmedium brauchbar. METALLBANK u. METALLURG. GES. A.-G. (*D. R.-P.* 359 812, 15. 11. 1917).

c) *Mit Calcium*. — Lagermetall besteht aus Pb mit 3% Ca und 1 bis 3 Bi. W. MATHESIUS (*Engl. P.* 156 552, 5. 1. 1921).

d) *Mit Aluminium.* — Die Schmelzen bleiben beim Stehen gleichförmig bei allen Verhältnissen von Pb-Bi zu Al, dagegen nur bei begrenzten von Pb-Al oder Bi-Al zu dem dritten Bestandteil. C. R. A. WRIGHT (*J. Soc. Chem. Ind.* 13, (1894) 1017).

e) *Mit Wolfram.* —  $\text{Bi}_2(\text{WO}_4)_3$  und  $\text{PbWO}_4$  mischen sich in festem Znstande sehr wenig. F. ZAMBONINI (*Gazz. chim. ital.* 50, (1920) II, 128).

f) *Mit Molybdän.* — Es gilt dasselbe wie für e). ZAMBONINI.

g) *Mit Antimon.* g<sup>1</sup>) *Allein.* — Metall für Gußmodelle mit 71.2% Pb, 13.8 Bi, 15 Sb. M. v. SCHWARZ (*Legierungen*, Stuttg. 1920, 81). —  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. verhält sich gegen Pb-Bi-Sb wie gegen Pb-Sb [S. 697]. JOHNSTONE.

g<sup>2</sup>) *Mit Schwefel. Bleisulfoantimonitbismutite.* — *Kobellit.* — Von der Zns. a) oder  $\beta$ ). — S. a. *Lillianit*, S. 721, und *Bjelkit*, S. 722.

$\alpha$ )  $3\text{PbS}, \text{Sb}_2\text{S}_3$  mit  $3\text{PbS}, \text{Bi}_2\text{S}_3$ . Oder  $\text{Pb}_3\text{SbBiS}_6$ . — Dunkelgrau (Pulver schwarz), metallglänzend, dem Spießberg ähnlich, von strahligem Bruch, nicht sehr hart, D. 6.29 bis 6.32. SETTERBERG (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 1839, 188; *Pogg.* 55, (1842) 635). D. 6.145, RAMMELSBERG (*Ber. Berl. Akad.* 1862, 237; *J. prakt. Chem.* 86, (1862) 340), 6.535, G. FLINK (*Ark. Kem. Min.* 5, (1914/15) Nr. 10; *N. Jahrb. Miner.* 1916, I, 27). Schm. zuerst unter starkem Brausen, dann ruhig. SETTERBERG.

|                             |      |        | SETTERBERG. | RAMMELSBERG. | MAUZELIUS. | GENTH. |
|-----------------------------|------|--------|-------------|--------------|------------|--------|
| 3Pb                         | 621  | 54.23  | 40.12       | 48.78        | 50.50      | 50.66  |
| Sb                          | 122  | 10.66  | 9.24        | 10.43        | 10.25      | 10.14  |
| Bi                          | 210  | 18.34  | 27.05       | 20.52        | 18.02      | 17.89  |
| 6S                          | 192  | 16.77  | 17.86       | 17.47        | 17.41      | 17.62  |
| $\text{Pb}_3\text{SbBiS}_6$ | 1145 | 100.00 | 99.48       | 98.75        | 99.14      | 99.47  |

Aus Hvena, Schweden; Summe mit 2.96% Fe, 0.80 Cu, 1.45 Gangart. SETTERBERG. — Ebendaher; Summe mit 1.55 Fe; die Analysenzahlen nach Abzug von beigemengten 5.61% kobalthaltigem Mißpichel und 3.67% Kupferkies. RAMMELSBERG. — Ebendaher; Summe mit 1.37 Fe, 0.97 Cu, 0.62 Unl. R. MAUZELIUS bei FLINK. — Von einem unbekanntem Fundort. Summe mit 1.70 Fe und 1.46 Cu. GENTH bei RAMMELSBERG.

$\beta$ )  $2\text{PbS}, \text{Sb}_2\text{S}_3$  mit  $2(2\text{PbS}, \text{Bi}_2\text{S}_3)$ . Oder  $2\text{PbS}, (\text{Sb}, \text{Bi})_2\text{S}_3$ . — Ein Teil des Pb durch Cu und Ag ersetzt. — Aus Ouray, Col. — Licht bleigrau, Strich eisenschwarz, derb, fein körnig, stellenweise mehr fasrig, Härte scheinbar 2.5 bis 3, D. 6.334. Spritzt beim Erhitzen heftig und schm. dann leicht. Cl wirkt heftig unter unvollständiger Zers.  $\text{HNO}_3$  oxydiert; konz. HCl zers. vollständig, namentlich beim Erwärmen. H. F. KELLER (*Z. Kryst.* 17, (1890) 67).

|    | KELLER. |        |
|----|---------|--------|
|    | I.      | II.    |
| Pb | 36.16   | 38.95  |
| Sb | 7.55    | 8.13   |
| Bi | 28.40   | 30.61  |
| S  | 18.39   | 17.76  |
|    | 98.74   | 100.00 |

I. Mittel aus 4 vollständigen Analysen von verschiedenen Stücken des Erzes von einer S-Best.; Summe mit 0.39% Zn, 1.50 Fe, 2.59 Cu, 3.31 Ag, 0.45 Gangart; II. nach Abzug von ZnS (Zinkblende),  $\text{FeCuS}_2$  (Kupferkies), Gangart und Verlust; Summe mit 0.97 Cu, 3.58 Ag. KELLER.

g<sup>3</sup>) *Mit Selen. Bleisulfoselenoantimonitbismutit.* — Ein *Lillianit* [S. 721], in dem jedes der drei Elemente durch isomorphe vertreten ist, ist der von Jilijärvi. Körner von schwach glänzendem Strich; Härte 2 bis 2.5; D. 7.22; rhombisch oder tetragonal; sehr leicht schmelzbar. — Gef. im Mittel aus 2 Analysen 43.83% Pb (0.49 Zn, 1.23 Fe, 2.65 Cu, 0.88 Ag), 5.30 Sb, 26.43 Bi, 15.93 S, 2.97 Se, Summe 99.71. L. H. BORGSTRÖM (*Geol. Fören.* 32, (1911) 1525; *Z. Kryst.* 53, (1914) 593).

## Blei und Zink.

A. *Zinkblei*. — Das hüttenmännisch gewonnene Zn enthält immer Pb.

a) *Darstellung*. — 1. Zusammenschm. der Metalle. [Alte Tatsache.] Man trägt Pb in geschm. Zn ein unter ständigem Rühren mit einem Quarzstab. S. KONNO (*Sci. Rep. Tôhoku* 10, (1921/22) 59). Man gießt Zn über Pb, erhitzt unter NaCl oder Kohlepulver und rührt gelegentlich mit einem Thonstab. W. SPRING u. L. ROMANOFF (*Z. anorg. Chem.* 13, (1897) 32). — 2. Elektrolyse von geschm.  $(\text{Zn,Pb})\text{Cl}_2$  liefert Legierungen nur bei kleinem  $\text{PbCl}_2$ -Gehalt des Elektrolyten und kurzer Dauer mit verhältnismäßig hoher Stromstärke, sodaß das Gleichgewicht  $\text{Zn-PbCl}_2\text{-ZnCl}_2$  (bei  $515^\circ$ ) sich nicht einstellen kann. So erhält man bei 1%  $\text{PbCl}_2$  in der Schmelze Zn mit 30% Pb durch 1 Amp. in 10 Min., mit 43% durch 0.5 Amp. in 20 Min., während bei etwa 12%  $\text{PbCl}_2$  in beiden Fällen fast reines Pb (99.6%ig.) abgeschieden wird. Auf die Dauer [bei längerer Elektrolyse mit kleiner Stromstärke] kann mit einem Salzgemisch, das nur 0.1%  $\text{PbCl}_2$  enthält, jedenfalls nur ein hauptsächlich Pb aufweisender König bestehen, bei 4%  $\text{PbCl}_2$  praktisch reines Blei. W. REINDERS (*Z. anorg. Chem.* 25, (1900) 131). — 3. Die festen Metalle legieren sich bei  $300^\circ$ . W. SPRING (*Z. physik. Chem.* 15, (1894) 74). [Näheres unter b).] — 4. Aus Bleisalzsgg. durch Zn. Zn fällt aus stark verd.  $\text{PbCl}_2$ - oder  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. einen grauen Nd., der Pb mit nur 3 bis 5% Zn (ein Teil als  $\text{ZnO}$ ?) ist. Er entw. keinen H mit w. verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . F. MYLIUS u. O. FROMM (*Ber.* 27, (1894) 634).

b) *Das System*. — Einzelheiten auch unter c). — Zn legiert sich mit Pb unter Wärmeabsorption. D. MAZZOTTO (*Rend. Ist. Lomb.* [3] 18, (1884); *Wied. Ann. Beibl.* 9, (1885) 666). — Die Mischbarkeit von Pb und Zn in fl. Zustände ist beschränkt, C. R. A. WRIGHT u. C. THOMPSON (*Proc. Roy. Soc.* 48, (1890) 25 [II]), C. R. A. WRIGHT (*J. Soc. Chem. Ind.* 13, (1894) 1016), sehr gering. [Uebereinstimmendes Ergebnis neuerer Unterss.] Pb nimmt willig Zn auf. J. F. GMELIN. Lücke von 1.2 bis 98.5% Zn bei  $419^\circ$ . Eutektikum bei 98.5 bis 100 Pb und etwa  $310^\circ$ . R. KREMANN u. F. HOFMEIER (*Monatsh.* 32, (1911) 563). Zur Sättigung des Pb genügen 2.27 At.-% Zn, C. T. HEYCOCK u. F. H. NEVILLE (*Chem. N.* 62, (1890) 280; *Proc. Chem. Soc.* 6, (1890) 158; *J. Chem. Soc.* 61, (1892) 905 [I]); zu der des Zn 0.26 At.-% Pb. HEYCOCK u. NEVILLE (*Proc. Chem. Soc.* Nr. 176, (1896/97) 60; *J. Chem. Soc.* 71, (1897) 394 [II]). Pb erniedrigt den Schmp. des Zn bis  $418^\circ$  bei 0.5% Pb, von 96.6% ab weiter bis zum eutektischen Punkt bei  $317^\circ$  und 98.8% Pb, worauf er bis zu dem des reinen Pb ( $327^\circ$ ) steigt. P. TH. ARNEMANN (*Metall.* 7, (1910) 204). — Die Schmelze, die bei hoher Temp. eine noch über  $360^\circ$  zerfallende Verb. enthält, trennt sich [bei niedrigerer Temp., Gebr. SWANBERG (1830)] in zwei Schichten, KARSTEN; bei schnellem Abkühlen, nachdem sie einige Zeit gestanden hat. MATTHIESSEN u. VON BOSE. [S. a. weiter unten.] Nach längerem Stehen der Schmelzen bei  $565^\circ$  bis  $750^\circ$  enthält die obere Schicht 1.14% Pb, die untere 1.24% Zn, C. R. A. WRIGHT u. C. THOMPSON (*Proc. Roy. Soc.* 45, (1888/9) 478 [I]); nach Stehen bei  $750^\circ$  bis  $850^\circ$  die obere 1.57 Pb, die untere 1.30 Zn. WRIGHT u. THOMPSON (II, 28). Beim Erstarrungspunkt besteht praktisch die eine Schicht aus Zn, die andere aus Pb. B. E. CURRY (*J. Phys. Chem.* 13, (1909) 602). Mit wachsender Temp. nimmt die obere Schicht an Pb von 1.5% (bei  $419^\circ$ ) auf 25.5% (bei  $900^\circ$ ), die untere an Zn von 1.2% (bei  $334^\circ$ ) auf 41.0% (bei  $900^\circ$ ) zu. Bei noch höherer Temp. werden beide Schmelzen dieselbe Zus. haben. SPRING u.



ROMANOFF (34). — Der Beginn der Entmischung zeigt sich durch einen Knick in der Kurve, die den spez. el. Widerstand in Abhängigkeit von der Temp. darstellt. So ergeben sich die Entmischungstemp.:

|              |       |       |       |       |       |       |       |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| für At.-% Zn | 6.93  | 10.02 | 17.87 | 20.2  | 29.16 | 40.4  | 44.75 |
| t°           | 437.5 | 515.0 | 587.5 | 602.5 | 647.5 | 727.5 | 783.0 |

Auf dem unteren Ende der Entmischungslinie (bei 415°) endigt die Wagerechte, auf der die Erstarrung der beiden fl. Schichten beginnt. P. MÜLLER (*Metall.* 7, (1910) 771). — Beim Gießen eines geschm. Gemisches von Pb und Zn scheidet sich das Pb, selbst bei schnellem Erkalten, fast vollständig ab. Es nimmt jedoch ein wenig Zn auf, wie in dem Zn etwas Pb bleibt. GUETTIER (*Mon. ind.* 1848; *Dingl.* 114, (1849) 196). — Pb kann 1.5% Zn aufnehmen, REICH (*J. prakt. Chem.* 78, (1859) 328); 1.67% Zn nur 1.2% Pb. MATTHIESSEN u. v. BOSE (*Proc. Roy. Soc.* 11, (1862) 430). Die Entscheidung, welcher der beiden Mischkristalle die höhere Konz. besitzt, ist, wie bei allen Metallpaaren, die sich beim Schmp. des schwerer schmelzbaren Elements als Fl. wenig in einander lösen, durch thermische Analyse nicht zu treffen. G. TAMMANN (*Z. anorg. Chem.* 53, (1907) 453). Nach dem Erstarren zeigt Pb, das mit 1% Zn geschm. ist, innen 0.4, außen 2.4% Zn, A. P. LAURIE (*J. Chem. Soc.* 55, (1889) 679); hat die obere Schicht 1.57% Pb, die untere 1.3% Zn, W. CAMPBELL (*J. Franklin Inst.* 154, (1902) 131); die untere 0.7 bis 3% Zn. CURRY. — Bleihaltiges Zn scheidet, selbst bei weniger als 0.03% Pb, bei langsamem Abkühlen die beiden Metalle räumlich getrennt von einander aus. F. MYLIUS u. O. FROMM (*Z. anorg. Chem.* 9, (1895) 144). Die grobe Mischung wird feiner und inniger bei plötzlichem Abkühlen des Gusses und durch spätere mech. Bearbeitung. Es entstehen so Oberflächenschichten, die Säuren besser widerstehen als in dem erstern Falle. Eine Wanderung des Pb tritt beim Walzen nicht ein. F. MYLIUS u. R. FUNK (*Z. anorg. Chem.* 13, (1897) 153). Bei mehr als 2% Pb im Zn ist der Ueber-schuß nur mech. beigemenget, nicht mehr als feste Lsg. vorhanden. F. NOVAK (*Z. anorg. Chem.* 47, (1905) 438). — Pb scheint Zn nur mech. einzuschließen. LAURIE. — Schon die festen Metalle diffundieren in einander, namentlich Zn in Pb. Verfährt man wie bei Pb-Sb [S. 692] 5 Stdn. bei 300° und zerbricht dann die zusammengeschweißten Zylinder durch Drehen mit einer Rohrzange, so geht der Bruch durch das Zn und bleibt am Pb eine hellere und härtere Legierung in dünner Schicht. SPRING.

U. Mk. sind beide Schichten völlig gleichförmig. CAMPBELL. Bei 0.5 bis 96.6% Pb sind beide Metalle mit bloßem Auge nebeneinander zu erkennen. In Uebereinstimmung mit dem Diagramm zeigen die Mikrophotographien auf der Zn-reichen Seite Eutektikum + Zn. 1% Pb ist im Zn u. Mk. deutlich erkennbar. Man gießt die Legierungen am besten auf Kohlenplatten. Zum Aetzen sind HNO<sub>3</sub> (1:20) und HCl, die mit A. verd. ist (1:100), brauchbar. Pb ätzt sich erhaben. ARNEMANN (209). Bleireiche Legierungen sind u. Mk. nicht gleichförmig. Sie werden es beim Anlassen. Zinkreiche angelassene zeigen Zn-Kristalle. CURRY. — Die Kurve der spez. Vol. hat keinen Unstetigkeitspunkt, sodaß Verbb. nicht auftreten. E. MAEY (*Z. physik. Chem.* 50, (1905) 215). — Das Gleichgew.-Diagramm, das sich aus den Kurven des el. Widerstandes über und unter dem Schmp. ergibt, fällt (abgesehen von der mangelhaften Mischbarkeit der Metalle) fast vollständig mit dem durch thermische Analyse erhaltenen zusammen. Die Abscheidung fester Lsgg. ber. sich auf beide Arten mit gut übereinstimmendem Ergebnis. KONNO (74).

Andere Metalle Me (Sb, Cd, Sn, Ag) bilden ternäre Legierungen, die je nach dem Gehalt an Me beim Stehen der Schmelzen sich entmischen oder nicht. Im erstern Fall besteht die schwerere Legierung aus einer gesättigten Lsg. von Zn in Me-haltigem Pb, die leichtere aus einer von Pb in Me-haltigem Zn. Diese Löslichkeit steigt, außer bei Pb-Sn-Zn, mit der

Temp. und ist abhängig von der Natur von Me. Me verteilt sich zwischen die beiden Legierungen sehr verschieden, je nach der Natur der Metalle, der Temp., dem Verhältnis Pb:Zn in der Schmelze und ihrem Gehalt an Me. WRIGHT u. THOMPSON (II, 26). Die Grenzzuss., bis zu denen ternäre Schmelzen längere Zeit gleichförmig bleiben, liegen für Ag-Pb-Zn in der Nähe von  $Pb_2Zn$ , für Pb-Cd-Zn in der von  $Pb_4Zn$ , für Pb-Zn-Sb in der von  $PbZn_3$ , für Pb-Sn-Zn in der von  $PbZn_6$ . C. R. A. WRIGHT (*Proc. Roy. Soc.* 50, (1891/2) 386). Die Legierung mit 45.5% Ag, 48.2 Pb, 6.3 Zn ergibt 88.44 Pb, 11.56 Zn (ber. 86.43, 13.57). WRIGHT (392). [Die Zahlen für die andern Verbb. s. bei den einzelnen ternären Legierungen.]

c) *Physikalische Eigenschaften.* — Bleihaltiges Zn hat grob kristallinischen Bruch, ähnlich wie Spiegeleisen, NOVAK; Zn mit etwa 3% Pb grob strahligen. E. H. SCHULZ (*Z. Met.* 13, (1921) 178). Zn wird durch etwas Pb abfärbend. GUETTIER. —  $D. 0^{17.5}$  und spez. Vol. ( $v = 0.083 + 0.000520 p$ ) nach MAEY:

| p % Zn | 0      | 24.8   | 42.5   | 74.6   | 100    |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| D.     | 11.329 | 9.874  | 9.041  | 7.852  | 7.127  |
| v      | 0.0883 | 0.1013 | 0.1106 | 0.1274 | 0.1403 |

— Die nicht zu wenig Pb enthaltenden Legierungen sind weich, leicht mit dem Messer zu bearbeiten. ARNEMANN. Pb wird durch Zn härter unter Beibehaltung seiner Streckbarkeit. GMELIN. Wenig Zn macht Pb härter und zäher, wenig Pb das Zn härter, etwas hämmer- und dehnbarer. GUETTIER. Die Härte des Zn wird durch einen Bleigehalt innerhalb der Grenzen der festen Lsg. nicht beeinflusst. F. NOVAK (*Z. anorg. Chem.* 47, (1905) 421). Die Kugeldruckhärte (500 kg, Brinell) des Zn fällt durch 1% Pb von 30.4 auf 23.3. M. LEVI-MALVANO u. O. CECCARELLI (*Gazz. chim. ital.* 41, (1911) II, 317). Zn mit etwa 3% Pb hat Härte 44 nach Brinell, 15 nach Shore, 0.5 kg/qmm Biegefestigkeit, 59% Stauchung durch 16 300 kg. E. H. SCHULZ. Es ist noch walzbar, aber sehr schwach. ARNEMANN. Die Zugfestigkeit von Weichblei wird durch 0.75 bis 5% Zn erhöht. Die Legierungen sind sehr dehnbar. G. T. ALLEN für R. HOYT (*Am. P.* 897 953, erteilt 1. 5. 1908).

Der Erstarrungspunkt von Pb sinkt durch etwas Zn um etwa 5.1 (4.43) für 1 At.-%:

| At.-% Zn     | 0.256 | 0.532 | 0.839 | 1.136 | 1.704 |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Atom. Abfall | 4.69  | 4.87  | 5.08  | 5.08  | 4.92  |

HEYCOCK u. NEVILLE (I, 911). Der Punkt der beginnenden Erstarrung des Zn (419.22°) wird erniedrigt durch 0.315% (0.10 At.-%) Pb auf 418.72° (atomarer Abfall 5.0), durch 0.628 (0.20) auf 418.16 (5.3), durch 0.939 (0.299) auf 417.74 (4.95). HEYCOCK u. NEVILLE (II, 402). Temp. der beginnenden Erstarrung bei 235° für 1.55 At.-% Zn, 400° für 4.43, 419° für 100. P. MÜLLER. Schmp. für Legierungen von der Zus.  $Pb_2Zn$  304.0° und 393.0°,  $PbZn_2$  300.1° und 390.6°,  $PbZn_4$  304.2° und 392°. A. V. TIDBLOM (*Acta Lund.* 10, (1873/74), *Termoelekt. undersökningar*, 13). — Die geschm. Legierung kann in die Bestandteile zerlegt werden durch Centrifugieren in einem etwas  $CO_2$  enthaltenden reduzierenden Gas. F. HOFFMANN (*D. R.-P.* 299 724, 2. 7. 1919; Prior. 23. 6. 1916). Beim Weißglühen mit  $\frac{1}{6}$  bis  $\frac{1}{3}$  T. Zn im Kohlentiegel bleibt reines Pb zurück. FOURNET.

Spez. el. Widerstand nach KONNO (66),

mit 0.5% Zn (1. Schmp. 323°):

|                 |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |               |       |
|-----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|---------------|-------|
| t°              | 544  | 327  | 327  | 326  | 324  | 324  | 320  | 150  | 19   | 167  | 318  | 324 bis 326   | 492   |
| $W \times 10^6$ | 85.0 | 74.2 | 71.0 | 65.3 | 58.7 | 51.2 | 44.3 | 29.7 | 20.4 | 30.7 | 43.8 | 44.5 bis 69.1 | 83.0; |

mit 2% Zn (1. Schmp. 316°, 2. Schmp. 380°):

|                 |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
|-----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| t°              | 21.2 | 140  | 269  | 313  | 315  | 315  | 315  | 317  | 322  | 380  | 510  | 488  | 315  | 313  | 305   |
| $W \times 10^6$ | 20.6 | 30.2 | 41.5 | 45.8 | 50.2 | 55.4 | 63.8 | 72.8 | 84.0 | 91.8 | 97.6 | 96.6 | 85.5 | 68.3 | 47.0; |

mit 5% Zn (316°, 408°):

|                     |      |      |      |      |      |      |      |       |
|---------------------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| t°                  | 521  | 419  | 316  | 315  | 315  | 283  | 148  | 21.2  |
| W × 10 <sup>6</sup> | 98.7 | 94.9 | 84.7 | 79.2 | 60.2 | 42.1 | 30.5 | 21.6; |

mit 10% Zn (316°, 415°):

|                     |      |          |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
|---------------------|------|----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| t°                  | 393  | 315      | 297  | 210  | 22.6 | 221  | 310  | 337  | 368  | 410  | 415  | 432  | 589  |       |
| W × 10 <sup>6</sup> | 79.7 | 73.4 bis | 56.3 | 49.9 | 33.1 | 20.4 | 33.8 | 41.6 | 75.2 | 77.7 | 80.8 | 85.5 | 86.1 | 92.6; |

mit 20% Zn (316°, 415°):

|                     |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
|---------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| t°                  | 22.0 | 150  | 315  | 315  | 331  | 415  | 416  | 421  | 605  | 690  | 491  | 415  | 404  | 336  | 315   |
| W × 10 <sup>6</sup> | 20.0 | 28.2 | 41.9 | 43.6 | 71.2 | 76.2 | 79.4 | 85.2 | 92.4 | 97.1 | 88.4 | 83.8 | 75.9 | 70.4 | 53.1; |

mit 30% Zn (316°, 415°):

|                     |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|---------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| t°                  | 17.6 | 101  | 219  | 315  | 316  | 316  | 316  | 320  | 320  | 330  | 405  | 415  | 427  | 510  |
| W × 10 <sup>6</sup> | 19.9 | 25.5 | 34.5 | 42.3 | 44.5 | 47.5 | 51.4 | 59.0 | 63.6 | 70.6 | 77.0 | 77.4 | 89.9 | 92.3 |

|                     |      |      |      |      |      |      |       |
|---------------------|------|------|------|------|------|------|-------|
| t°                  | 471  | 405  | 319  | 316  | 316  | 295  | 175   |
| W × 10 <sup>6</sup> | 91.3 | 77.4 | 61.6 | 57.8 | 48.8 | 40.4 | 30.8; |

mit 50% Zn (316°, 415°):

|                     |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
|---------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| t°                  | 452  | 414  | 410  | 316  | 315  | 313  | 306  | 295  | 265  | 167  | 20.0 | 209  | 320  | 322  | 402   |
| W × 10 <sup>6</sup> | 73.0 | 68.2 | 63.7 | 52.9 | 50.1 | 46.4 | 34.3 | 32.4 | 30.4 | 24.3 | 15.3 | 26.9 | 39.0 | 43.6 | 62.2; |

mit 70% Zn (316°, 416°):

|                     |      |      |      |      |      |      |      |          |      |       |
|---------------------|------|------|------|------|------|------|------|----------|------|-------|
| t°                  | 20.0 | 100  | 208  | 316  | 323  | 400  | 414  | 416      | 429  | 507   |
| W × 10 <sup>6</sup> | 10.9 | 14.2 | 18.9 | 24.4 | 33.9 | 41.1 | 41.7 | 42.1 bis | 48.4 | 53.7; |

mit 90% Zn (316°, 416°):

|                     |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|---------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| t°                  | 19.8 | 150  | 316  | 318  | 325  | 414  | 416  | 430  | 498  | 477  | 416  | 416  | 350  | 295  |
| W × 10 <sup>6</sup> | 6.7  | 10.7 | 15.6 | 17.7 | 20.4 | 25.4 | 32.0 | 36.4 | 36.4 | 36.6 | 35.4 | 30.8 | 21.1 | 15.1 |

Beim Erkalten der Legierung mit 50 At.-% Zn scheint die el. Leitfähigkeit einen Sprung zu machen. H. RAINY u. R. D. CLACKSON (*Proc. Edinb. Soc.* 13, (1885/86) 686; *Wied. Ann. Beibl.* 11, (1887) 721). Spez. Widerstand bei beginnender Erstarrung oder (von 6.93 bis 44.75 At.-% Zn) bei der Entmischungstemp. nach P. MÜLLER (770):

|                     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |        |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| At.-% Zn            | 0     | 1.55  | 4.43  | 6.93  | 10.02 | 17.87 | 20.2  | 29.16 | 40.4  | 44.75 | 100    |
| W × 10 <sup>4</sup> | 0.946 | 0.932 | 0.948 | 0.956 | 0.975 | 0.991 | 0.970 | 0.977 | 0.902 | 0.877 | 0.3530 |

Spez. Leitfähigkeit der fl. Legierungen nach P. MÜLLER:

| Zn    |        | Temp.                       |       |       |       |       |       |       |
|-------|--------|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| At.-% | Gew.-% | der Erstarr. oder Entmisch. | 500   | 600   | 700   | 800   | 900   | 1000  |
| 0     | 0      | 1.057                       | 0.973 | 0.933 | 0.894 | 0.858 | 0.826 | 0.795 |
| 1.55  | 0.49   | 1.074                       | 0.985 | 0.942 | 0.902 | 0.865 | 0.831 | 0.800 |
| 4.43  | 1.44   | 1.055                       |       |       | 0.918 | 0.880 | 0.847 | 0.814 |
| 6.93  | 2.3    | 1.045                       | 1.020 | 0.976 | 0.938 | 0.903 |       |       |
| 10.02 | 3.397  | 1.025                       |       | 0.989 | 0.948 | 0.912 |       |       |
| 17.87 | 6.44   | 1.009                       |       | 1.005 | 0.962 | 0.926 | 0.892 |       |
| 20.2  | 7.41   | 1.031                       |       | 1.031 | 0.992 | 0.956 | 0.921 |       |
| 29.16 | 11.52  | 1.024                       |       |       | 1.003 | 0.965 | 0.930 |       |
| 40.4  | 17.68  | 1.110                       |       |       |       | 1.087 | 1.058 |       |
| 44.75 | 20.38  | 1.142                       |       |       |       | 1.135 | 1.104 |       |
| 100   | 100    | 2.830                       | 2.820 | 2.815 | 2.802 | 2.800 |       |       |

Stellung in der Volta'schen Spannungsreihe: N. HEBSEHUS mit N. GEORGIEWSKI (*J. russ. phys. Ges.* 37, (1905) 38). — EMK. von Pb mit 1% Zn [Ungleichförmigkeit der Legierung s. S. 727] gegen mit PbCl<sub>2</sub> überzogenes Pb in ZnCl<sub>2</sub>-Lsg. 0.483 Volt (Zn 0.496). LAURIE.

EMKK. gegen Pb/PbCl<sub>2</sub> in Schmelzen bei 515° nach REINDERS:

| Legierung            | Elektrolyt                                        | Volt  |
|----------------------|---------------------------------------------------|-------|
| Pb                   | 89.7 ZnCl <sub>2</sub><br>10.3 PbCl <sub>2</sub>  | 0.063 |
| 99.9 Pb<br>0.12 Zn   | 99.16 ZnCl <sub>2</sub><br>0.84 PbCl <sub>2</sub> | 0.110 |
| 99.7 Pb<br>0.30 Zn   | 99.41 ZnCl <sub>2</sub><br>0.59 PbCl <sub>2</sub> | 0.185 |
| 99.65 Pb<br>0.35 Zn  | 99.79 ZnCl <sub>2</sub><br>0.21 PbCl <sub>2</sub> | 0.204 |
| 89.36 Pb<br>10.64 Zn | 99.9 ZnCl <sub>2</sub><br>0.1 PbCl <sub>2</sub>   | 0.277 |
| 3.16 Pb<br>96.83 Zn  | 99.9 ZnCl <sub>2</sub><br>0.1 PbCl <sub>2</sub>   | 0.278 |
| Zn                   | ZnCl <sub>2</sub>                                 | 0.283 |

d) *Chemisches Verhalten und Verwendung.* — Die Löslichkeit des Zn in Säuren wird durch Pb herabgesetzt. M. CENTNERSWER (*Z. physik. Chem.* 92, (1918) 563). Verd. HNO<sub>3</sub> (1:20) greift in Legierungen mit 10% und weniger Pb das Zn stärker als das Pb an. ARNEMANN. Die Rk.-Geschwindigkeit beim Lösen in 5% ig. HNO<sub>3</sub> beträgt 23 für Zn mit 0.5 bis 2% Pb, 1.14 für Pb mit 1.4% Zn. Das den Legierungen mech. beigemengte Pb löst sich langsamer als das in Form der festen Lsg. (bis 2%) vorhandene, sodaß die Aetzflächen eine sehr raue Oberfläche erhalten. NOVAK. Die mittlere Löslichkeit in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verhält sich bei 1 bis 10 T. Zn auf 100 Pb zu der des reinen Pb bei 20° wie 1.53:1, bei 100° wie 1.10:1. L. PITKIN (*J. Am. Chem. Soc.* 5, (1883) 228). — Wird in verd. HCl (1:20 Vol.) gegossenes Zn, das 1.17% Pb (und 0.075 Sn) enthält, zur Anode gemacht, so bleiben 1.19% graphitartige Flittern einer Legierung von der Zus. Pb<sub>2</sub>Zn (unter Vernachlässigung der in geringer Menge auftretenden Elemente) zurück. (Gef. 78.40% Pb, 12.04 Zn, 5.64 Sn, 3.15 Fe, 0.25 Cu, Summe 99.48.) OSMOND u. WERTH (*Compt. rend.* 104, (1887) 1802). Mit A. verd. HCl (1:100) verhält sich wie verd. HNO<sub>3</sub>. ARNEMANN.

*Verwendung* für Rohre, ALLEN, für Zapfhähne (6% Pb), J. u. TH. HALL (*Engl. P.* 5551, 11. 10. 1827), für Zündhütchen und Pulverbehälter, G. T. KEY (*Engl. P.* 293, 4. 2. 1864), zum Ueberziehen von Fe und Stahl, The LOHMANN Co. (*D. R.-P.* 248 665, 30. 3. 1911), CL. MARK (*D. R.-P.* 319 734, 25. 8. 1915), zum Löten von Al (1 T. Pb, 2 Zn). J. S. RAZ (*Engl. P.* 27 730, 29. 11. 1910).

B. *Sauerstoffverbindungen.* a) *Zinkplumbit* (?). — Alkal. PbO-Lsg. gibt mit alkal. ZnO-Lsg. einen weißen Nd. STRENG.

b) *Zinkplumbate.* α) *Verschiedenes.* — Kaliumplumbatlg. gibt mit Kaliumzinkatlg. einen Nd. FRÉMY. Mäßig konz. Lsgg. reagieren nicht. Aus der mit möglichst konz. Kaliumzinkatlg. versetzten K<sub>2</sub>PbO<sub>3</sub>-Lsg. krist. in wenigen Stunden K<sub>2</sub>PbO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O (zur Darst. von Kristallen des letztern geeignet). Fügt man 4 bis 5 Vol. W. zu und zu der schwach opalisierenden Fl. nach 24 Stdn. stark verd. HCl, so fällt ein gelbbrauner flockiger Nd., der entsprechend dem Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PbO·PbO<sub>3</sub>) zusammengesetzt ist, in dem aber ZnO das PbO nicht vollständig ersetzt hat. O. SEIDEL (*Ueber einige Verb. des Bleihyperoxyds (der Bleisäure), Dissert., Breslau 1878, 27*). — Bildet wahrscheinlich einen Bestandteil des „sublimierten Bleiweißes“ [S. 161, 291]. E. W. BUSKETT (*Eng. Min. J.* 83, (1907) 760).

β) *Zinkmetaplumbat.* ZnPbO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O. — Man digeriert fein geschlämmtes CaPbO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O mit einem schwachen Ueberschuß der gesättigten Lsg. von ZnCO<sub>3</sub> in Essigsäure mehrere Stunden, wäscht mit W. Zn(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> fort, entfernt daraus entstandenes Zn(OH)<sub>2</sub> durch Digerieren mit verd. NaOH,

wäscht, saugt ab und trocknet zwischen Fließpapier über  $\text{CaCl}_2$ . M. HOEHNEL (*Arch. Pharm.* 234, (1896) 398). So kann kaum ein analysenreines Prod. erhalten werden. I. BELLUCCI u. N. PARRAVANO (*Z. anorg. Chem.* 50, (1906) 114). — Rotbraunes Pulver aus mkr.  $\text{NaCl}$  ähnelnden regulären Würfeln. — W. scheint selbst in der Hitze nicht zu wirken.  $\text{NaOH}$  löst nicht. Gibt sämtliche Rkk. der Plumbate: mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Entw. von O, mit  $\text{HCl}$  Chlor. Verd. Säuren (z. B.  $\text{HNO}_3$ , Essigsäure) scheiden sämtliches Pb als  $\text{PbO}_2$  ab. HOEHNEL.

| HOEHNEL.                                  |        |        |        |
|-------------------------------------------|--------|--------|--------|
| ZnO                                       | 22.76  | 22.93  | 23.01  |
| PbO <sub>2</sub>                          | 67.13  | 67.52  | 67.63  |
| H <sub>2</sub> O                          | 10.11  | 9.65   | 9.62   |
| ZnO, PbO <sub>2</sub> , 2H <sub>2</sub> O | 100.00 | 100.10 | 100.26 |

C. Schwefelverbindungen. Zinkbleisulfide. — Mischerze aus Zinkblende und Bleiglanz sind technisch wichtig.

a)  $\text{ZnS}_4\text{PbS}$ . — Diese Zus. haben glänzende Bleiglanzwürfel, deren Pulver keine Spur Zinkblende zeigt. — Gef. von HARTLEY 78.47% Pb, 4.97 Zn, 0.67 Fe, 15.07 S, Summe 98.19. H. A. MIERS, E. G. T. HARTLEY u. A. DICK (*Z. Kryst.* 31, (1899) 583).

b) Zinkhaltiger Bleiglanz. — S. a. unter a). — Mineral von Broken Hill, das als gleichförmig angesehen wird, hat 15.50% Zn und 60 bis 61 Blei. A. LIVERSIDGE (*Proc. Soc. N.-S.-Wales; Chem. N.* 74, (1896) 113).

c) *Huascalih.* — Derber aus Huasco (Peru) hat 25.3% Zn, 53.9 Pb, 20.8 S. DOMEYKO (*Phil. Mag.* [4] 25, (1863) 110), ist also  $\text{Zn}_3\text{Pb}_2\text{S}_6$ . C. F. RAMMELSBURG (*Handb. Mineralchem.*, 2. Aufl., Leipzig 1895, 2. Suppl., 30). Ein entsprechendes Mineral findet sich in den Parac-Gruben, Bezirk Mateo (Prov. Huarochiri); ein ähnliches graues auf der Grube Podoresa, Huancamina (bei Ovas, Provinz Dos de Mayo) mit (nach Abzug von 14.5% Gangart) 44.50 Zn, 26.86 Pb (0.88 Fe), 27.76 S, A. RAIMONDI (*Minéraux du Pérou*, Paris 1878, 202; *Z. Kryst.* 6, (1882) 633), ist also  $\text{Zn}_5\text{PbS}_6$  (ber. 44.89, 28.59, 26.52). RAMMELSBURG (*l. Ergänz.*, 1886, 135).

d) *Youngit.* — Solcher aus Ballarat (Victoria, Australien) enthält (außer 8.73 Fe) im wesentlichen 36.62% Zn, 25.73 Pb, 27.28 S. J. B. HANNAY (*Miner. Mag.* 2, (1878) 8; *Bull. soc. franç. minér.* 4, (1881) 47). [S. a. unter Pb, Zn, Mn, S. 735.]

D. Chlorverbindungen. a) Zinkbleichloride. — Der Erstarrungspunkt des  $\text{ZnCl}_2$  (261.5°) wird durch  $\text{PbCl}_2$  nicht nachweisbar erniedrigt und die Unterkühlung bei 1 bis 10%  $\text{PbCl}_2$  ist so groß, daß das Eutektikum nicht sicher festgelegt werden kann. Es liegt jedenfalls zwischen 0 und 1%  $\text{PbCl}_2$ . Der Erstarrungspunkt von  $\text{PbCl}_2$  sinkt durch  $\text{ZnCl}_2$ . Auch bei der primären Krist. sind die Unterkühlungen sehr stark (teilweise 50°), sodaß geimpft werden muß. Die Temp. der primären Ausscheidung sind dann:

|    |                   |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |       |     |
|----|-------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-------|-----|
| %  | ZnCl <sub>2</sub> | 0   | 10  | 20  | 30  | 40  | 50  | 60  | 70  | 80  | 90  | 99    | 100 |
| t° | 501               | 472 | 414 | 390 | 355 | 332 | 321 | 304 | 285 | 273 | 262 | 261.5 |     |

Die Kurve verläuft konvex zur Konz.-Achse, wohl weil auch das Impfen nicht vollständig zur wahren Kristallisationstemp., deren Kurve konkav sein müßte, führt. G. HERRMANN (*Z. anorg. Chem.* 71, (1911) 281).

b) Zinkbleioxychlorid.  $3\text{ZnO} \cdot \text{ZnCl}_2$  mit  $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{PbO}$ . Bzw.  $\text{Zn}_5\text{PbO}_4\text{Cl}_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ . — S. a. S. 195 oben. — Man kocht lange gelinde 66%ige  $\text{ZnCl}_2$ -Lsg. mit gepulverter Bleiglätte, dekantiert, läßt erkalten und trocknet auf Porzellan oder nach dem Waschen mit A. auf Papier. — Feine stark glänzende Nadeln. — Die unter gleichen Bedingungen entstehenden Körper weisen etwa die gleiche Menge Cl, aber wechselnde von Zn und Pb auf. In den meisten Fällen scheint sich obige Verb. zu bilden. Z. B. gef. 42.81% Zn, 20.32 Pb, 16.54 Cl (ber. für  $\text{Zn}_5\text{PbO}_4\text{Cl}_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ : 43.18, 19.64, 16.84). G. ANDRÉ (*Compt. rend.* 106, (1888) 854).

c) *Zinkbleisulfidchlorid*.  $ZnCl_2 \cdot PbS$ . — Man bringt das Gemenge von  $PbS$  mit einem großen Ueberschuß von  $ZnCl_2$  auf etwa  $200^\circ$  und wäscht aus der weißen zerfließlichen porzellanartigen M. das überschüssige  $ZnCl_2$  mit abs. A. aus. Enthält der A. einen Hundertteil W., so wird die M. braun, sobald  $ZnCl_2$  nicht mehr in großem Ueberschuß vorhanden ist. Setzt man zur Schmelze mehr  $PbS$ , so entstehen gelbe und schließlich schwarze Verb., die nichts mehr an A. oder W. abgeben. — Weißes Pulver. W. färbt gelb, dann schwarz. — Die [nicht angegebene] Analyse verschiedener Darstt. führt zu der Formel. A. LEVALLOIS (*Compt. rend.* 96, (1883) 1667).

E. *Jodverbindung*. *Zinkbleijodid*.  $Zn_2PbJ_6$ . — Aus der gesättigten Lsg. von  $PbJ_2$  in sd. konz.  $ZnJ_2$  beim Abkühlen im Dunkeln. Bildungswärme + 0.74 WE. — Gelblich, kristallinisch. Lösungswärme (in 40 T. W. von  $15^\circ$ ) + 23.50 WE. Sehr hygroskopisch unter Zers. Beim Liegen an der Luft auf Fließpapier saugt dieses  $ZnJ_2$  ein, während  $PbJ_2$  zurückbleibt. A. MOSNIER (*Ann. Chim. Phys.* [7] 12, (1897) 404).

|             | MOSNIER. |       |       |
|-------------|----------|-------|-------|
| Zn          | 11.98    | 11.95 | 11.90 |
| Pb          | 18.80    | 18.65 | 18.70 |
| J           | 69.20    | 68.95 | 69.05 |
| $Zn_2PbJ_6$ | 99.98    | 99.55 | 99.65 |

F. *Bor- und Kohlenstoffverbindungen*. a) *Zinkbleiborat*. — Siehe S. 427 unten.

b) *Zinkbleicarbonat*. b<sup>1</sup>) *Basisch*.  $Zn_2(OH)_2CO_3 \cdot 3Pb(OH)_2(?)$ . — Adsorptionsverb. von annähernd dieser Zus. — Anhaltendes Schütteln von stark überschüssiger basischer Bleiacetatlg. mit  $Zn_2(OH)_2CO_3$ . — Aehnelt als Farbstoff sehr dem Bleiweiß.  $NH_4Cl$  Lsg. entzieht das  $Pb(OH)_2$ , Rohrzuckerlg. nicht. E. EUSTON (*J. Ind. Eng. Chem.* 6, (1914) 383).

b<sup>2</sup>) *Normal*. α) *Iglesiasit*. — Rhombische Kristalle vom Monte Poni bei Iglesias (Sardinien) enthalten 7.02%  $ZnCO_3$  und 92.10  $PbCO_3$ , Summe 99.12. KERSTEN (*Schw.* 65, (1832) 365). Es liegt also eine isomorphe Mischung  $ZnPb_9(CO_3)_7$  vor. RAMMELSBURG (*Handb.* II, 223). Aus Radzienkau (Schlesien), D. 6.187, mit 3.41 ZnO, 78.65 PbO. H. TRAUBE (*Z. d. Geol. Ges.* 46, (1894) 57).

β) *Bleihaltiger Zinkspat*. — Der von Nertschinsk hat 1% PbO auf 62.21 ZnO. KOBELL (*J. prakt. Chem.* 28, (1843) 480).

c) *Zinkbleiacetat*. *Das System*. — Der Schmp. des  $Pb(C_2H_3O_2)_2$  ( $204^\circ$ ) sinkt durch  $Zn(C_2H_3O_2)_2$  ( $244^\circ$ ) bis etwa  $160^\circ$  bei dem Eutektikum [ $Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3Pb(C_2H_3O_2)_2$ ] und steigt dann etwas langsamer. — Die Elektrolyse der Schmelze des Eutektikums (175°, 0.06 Amp./qcm) ergibt geringe Mengen Gasgemisch mit 17 bis 47% H, 1 bis 2.6 O, 24 bis 32 CO, 19 bis 43  $CH_4$ , 0 bis 13  $C_2H_6$  und 2 bis 11  $C_nH_{2n}$ . J. PETERSEN (*Z. Elektrochem.* 20, (1914) 329).

d) *Zinkbleicyanid*.  $Zn_2Pb(CN)_6(?)$ . — Aus Bleisalzen durch  $K_2Zn(CN)_4$ . — Weißes Pulver. C. RAMMELSBURG (*Pogg.* 42, (1837) 114).

G. *Leichtmetalle neben Blei und Zink*. a) *Bleizinkkalium(natrium)*. — Wie Pb-Sb-K(Na) [S. 709]. HANEMANN u. STOCKMEYER.

b) *Bleizinkbaryum*. — Wie Pb-Ba [S. 579] als Lötmedium brauchbar. METALLBANK u. METALLURG. GES. A.-G. (*D. R.-P.* 359812, 15. 11. 1917).

c) *Calciumzinkbleicarbonat*. — *Aragonit* von Tarnowitz enthält 97.62 (98.09)%  $CaCO_3$ , 1.38 (1.06)  $ZnCO_3$ , 0.80 (0.46)  $PbCO_3$ . H. TRAUBE (*Z. Kryst.* 15, (1889) 411).

d) *Magnesiumhaltiges Zinkblei*. — Eine Legierung von Pb mit 3.3% Zn und 1.7 Mg hat geringe Abnutzung, kleinen Reibungswiderstand, hohe Schmierzähigkeit und große Dehnbarkeit. Sie soll billiger und bequemer als das gewöhnliche Lagermetall hergestellt werden können. K. HUNGER (*D. R.-P.* 309 243, 6. 1. 1918).

e) *Aluminium neben Zink und Blei.* e<sup>1</sup>) *Allein.* a) *Allgemeines.* — Gleichförmig bleibende Schmelzen können nur Zn-Al in jedem Verhältnis zu Pb enthalten, während das Verhältnis von Pb-Al und Pb-Zn zu dem dritten Bestandteil begrenzt ist. C. R. A. WRIGHT (*J. Soc. Chem. Ind.* 13, (1894) 1017). — Härte und Elastizität bei tiefen Temp.: L. GUILLET u. J. COURNOT (*Compt. rend.* 174, (1922) 384).

β) *Aluminium- und bleihaltiges Zink.* — Man schm. 99.1 bis 99.9% Zn mit 0.9 bis 0.1 Pb bei 350° bis 450° unter Vermeidung von Oxydation, setzt 0.001 bis 0.9% Al fest oder fl., als solches oder als Legierung, sowie nach innigem Mischen AlCl<sub>3</sub> oder ein anderes Flußmittel zu, streicht ab, gießt in Formen, walzt nach dem Abkühlen auf 200° bis 150° läßt bei 200° bis 250° an und wiederholt Walzen und Anlassen, bis Dicke und Eigenschaften die gewünschten geworden sind. — Außerordentlich zähe und fest, hämmerbar, gut zu pressen und zu stanzen, auf große Längen ansalzbar. Besonders bewährt hat sich 99.85 Zn, 0.1 Al, 0.05 Pb. Geeignet zur Herst. von Bändern und Drähten. TH. A. BAYLISS u. B. G. CLARK (*D. R.-P.* 260484, 12. 5. 1912). — Eine Legierung aus 98.6 Zn, 1.3 Pb, 0.1 Al ist in galvanischen Elementen brauchbar. C. A. J. H. u. H. E. R. SCHROEDER (*Engl. P.* 22956, 29. 11. 1893).

e<sup>2</sup>) *Mit Magnesium.* — Zn wird durch Legieren mit Pb, Mg und Al wirksamer beim Fällen von Edelmetallen aus Cyanidslgg. CH. W. MERRIL (*Am. P.* 1063568/70, erteilt 3. 6. 1913).

H. *Silicium bzw. Chrom neben Blei und Zink.* a) *Zinkbleisilikate.* — S. a. S. 608. — Bleisilikat löst bei 1000° 13 bis 14% ZnO, bei 850° 7 bis 10. A. D. HOLDCROFT (*Trans. Engl. Ceram. Soc.* 9, 37; *Sprechsaal* 44, (1911) 85). — Im wesentlichen Zinkbleisilikat R<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> ist der *Bleizinkchrysolith*, der sich in Drusen des erstarrten Röstguts von Bleierzen aus dem Triasdolomit von Kaltwasser bei Raibl in sehr feinen Nadeln bildet. Rhombisch. Isomorph mit Monticellit (CaMgSiO<sub>4</sub>). Schlecht ausgebildete Prismen von n{120}, a{100} und r{320}. (120):( $\bar{1}20$ ) = 66° 45'. D. 5.214. — Gef. 1.99% MgO, 18.16 ZnO, 61.50 PbO, 1.69 FeO, 16.62 SiO<sub>2</sub>, Summe 99.96 (ber. für Mg<sub>2</sub>Zn<sub>7</sub>Pb<sub>10</sub>Fe(SiO<sub>4</sub>)<sub>10</sub> 1.87, 17.05, 62.57, 1.68, 16.83). P. P. HEBERDEY (*Z. Kryst.* 21, (1893) 62).

b) *Alkalizinkbleisilikate.* — In 4%ig. Essigsäure meist erheblich löslicher als Alkalialuminiumbleisilikate. Die Löslichkeit wird durch Zusatz von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sehr vermindert. P. BARTEL (*Keram. Rdsch.* 1919, 9).

c) *Zinkbleichromat.* — Setzt sich in Smee'schen Elementen (Pb, Zn, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>) ab. J. J. W. WATSON u. TH. SLATER (*Engl. P.* 595, 1. 11. 1852).

J. *Vanadiumverbindungen. Zinkbleivanadate.* a) ZnPb(OH)VO<sub>4</sub>. — Im wesentlichen. Genau nach GENTH u. VOM RATH Pb<sub>2</sub>(OH)(V,As,P)O<sub>4</sub>, (Zn,Mn,Cu,Fe)<sub>2</sub>(OH)(V,As,P)O<sub>4</sub>. — *Descloizit.* — Prismatisch, in kleinern Kristallen häufig pyramidal. Ueberwiegend {111}, sonst noch {110} und {010}. Monoklin oder rhombisch. Für ersteres ist WEBSKY (*Ber. Berl. Akad.* 1880, 672); für letzteres DES CLOIZEAUX (*Ann. Chim. Phys.* [3] 41, (1854) 78), DANA (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] 18, (1854) 131), auch nach den optischen Eigenschaften DES CLOIZEAUX (*Bull. soc. franç. minér.* 9, (1886) 139, 191). D. 5.8 bis 6.2. Härte 3.5. Rotbraun bis schwarzbraun, kirschrot, bräunlichgrün; durchscheinend, stark glänzend. — Der von der Sierra Grande-Grube, Lake Valley, Donna Anna Connty, New Mexico, bildet I. rotbraune (auch noch mehr rote, selten orangegelbe) mkr. und kleine Kristalle von bräunlich hell orangefarbenem Pulver, D. 6.105 und 6.108, oder II. rötlich-kastanienbraune etwas größere, oder III. noch größere schwärzlich-branne und schwarze, in durchfallendem Lichte harzbraune Kristalle von dunkelgranem Pulver mit gelbem Strich, D. 5.814 und 5.882. — Spritzt beim Erhitzen unter Abgabe des H<sub>2</sub>O und schm. leicht zu schwarzer Schlacke. F. A. GENTH u. G. VOM RATH (*Z. Kryst.* 10, (1885) 464). L. in k. verd. HNO<sub>3</sub>. DAMOUR (*Ann. Chim. Phys.* [3] 41, (1854) 72). S. a. SCHRAUF (*Pogg.* 116, 355; *J. B.* 1862, 754); ROSCOE (*Ann. Suppl.* 8, (1872) 109).

|                                                                 | GENTH. |       |       | RAMMELSBERG. |       | HILLEBRAND. |       |        | BRUNLECHNER |       |       |
|-----------------------------------------------------------------|--------|-------|-------|--------------|-------|-------------|-------|--------|-------------|-------|-------|
|                                                                 | I.     | III.  |       | I.           | II.   | I.          | II.   | I.     | II.         | III.  |       |
| ZnO                                                             | 20.05  | 17.41 | 13.91 | 16.60        | 20.93 | 12.70       | 15.94 | 17.73  | 19.52       | 16.86 | 15.80 |
| PbO                                                             | 55.20  | 56.12 | 56.36 | 56.48        | 54.35 | 54.52       | 55.93 | 56.01  | 55.85       | 56.40 | 56.06 |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                   | 22.52  | 21.65 | 21.35 | 22.74        |       | 19.99       | 20.80 | 20.44  | 20.50       | 22.69 | 22.50 |
| H <sub>2</sub> O                                                | 2.23   | 2.37  | 3.39  | 2.34         |       | 2.62        | 4.37  | 2.45   | 2.58        | 2.48  | 2.39  |
| 2ZnO, 2PbO,<br>V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , H <sub>2</sub> O | 100.00 | 99.49 | 99.46 | 99.56        |       | 100.17      | 99.82 | 100.07 | 99.61       | 99.40 | 99.29 |

Mittel aus den Analysen von je 3 verschiedenen Proben. Summe in I. mit 0.49 Mn, 0.15 FeO, 1.10 CuO, 0.20 As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; in III. mit 2.74 MnO, 0.30 FeO, 0.87 CuO, 0.04 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0.50 As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. GENTH bei GENTH u. VOM RATH (465, 467). — Aus der Provinz Cordoba, Argentinien: I. dunkle Kristalle, D. 6.080; II. hellbraune, D. 5.915. Summe bei I. mit 1.16 MnO, 0.24 Cl. C. F. RAMMELSBERG (*Ber. Berl. Akad.* 1880, 652; *Z. d. Geol. Ges.* 32, (1880) 708). S. a. DÖRING bei RAMMELSBERG (*Handb. Mineralchem.*, 2. Aufl., 1. Ergänzungsheft, Leipzig 1886, 77). — Aus San Luis Potosi, Mexiko. Gelblichbraune strahlige Fasern und Säulen, D. 6.203. Mittel aus 3 Analysen; Summe mit 6.58 CuO, 0.13 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 3.63 As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. J. A. GENTH (*Am. Phil. Soc.*, 18. 3. 1887; *Z. Kryst.* 14, (1888) 294). — I. Gelb, derb, aus der Mayflower-Grube, Beaverhead Co., Montana; II. gute Kristalle aus der Commercial-Grube, Georgetown, New Mexico. Summe bei I (II) mit 2.05 (1.19) CaO, MgO, FeO, CuO (1.15, 1.05), 0.27 (0.26) P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0.32 (0.94) As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0.18 (1.01) SiO<sub>2</sub>. W. F. HILLEBRAND (*U. S. Geol. Surv. Bull.* 64; *Am. J. sci. (Sill.)* [3] 37, (1889) 434). — Aus Obir (Kärnten). I. Dunkle, II. helle Kristalle, oft kugelig verwachsen; III. krumme schalige Krusten. In obigen Summen noch 1.16, 0.65, 0.46 MnO; —, 0.32, 2.08 FeO. Außerdem sind Cl, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, CaO in Spuren vorhanden, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nicht. A. BRUNLECHNER (*Carinthia* 1892, Nr. 2; *Z. Kryst.* 24, (1895) 626).

Der fast immer vorhandene Gehalt an Mangan wird bisweilen ziemlich erheblich: Harzartig aussehende Kristalle aus Argentinien haben 13.15 ZnO, 53.36 PbO, 23.05 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 2.27 H<sub>2</sub>O; mit 4.56 MnO, 0.56 FeO, 1.21 CuO, 0.08 Cl, 0.11 As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0.78 Unl. Summe 99.13. F. N. GUILD (*Z. Kryst.* 49, (1911) 321). Von zweifelhafter Genauigkeit erscheinen zwei Analysen von DAMOUR, die im Mittel gaben 2.04 ZnO, 5.32 MnO, 54.70 PbO, 1.50 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.90 CuO, 0.32 Cl, 24.46 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 2.20 H<sub>2</sub>O und 9.44% unl. Rückstand (mit 6 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3.44 SiO<sub>2</sub>). — Ähnliches wie für Mn gilt vom Gehalt an Kupfer [s. a. V, 1, 1328]. So zeigen dunkelbraune Rinden aus Zacatecas (Mexiko), D. 6.205, 12.24% ZnO, 54.93 PbO, 6.74 CuO, 18.95 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, auch 3.82 As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Hierher gehört auch der von FRENZEL (*Miner. Mitt.* [2] 3, (1880) 506) beschriebene dunkelbraune stengelige Tritochorit aus Mexiko oder Südamerika, D. 6.25, mit 11.06 ZnO, 53.90 PbO, 7.04 CuO, 24.41 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 3.76 As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, S. L. PENFIELD (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 26, (1883) 176).

b) Zn<sub>3</sub>Pb<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>. Oder Zn<sub>9</sub>Pb<sub>12</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>14</sub>. — *Eusynchit*. — Auch als *Aräoxen* bezeichnet. Doch ist dieser Name besser den arsenhaltigen Arten [S. 735] vorzubehalten. — Eine ähnliche Formel gibt BAERWALD einem Ueberzuge auf Pyromorphit [S. 425]. — Rot oder gelblichrot; derb, knotig, stalaktitisch, kugelig und traubig, als radialfaseriger Ueberzug. D. 5.6 bis 5.8. Härte 3 bis 4.

|                               | Berechnet für                                                   |                                                                   |             | RAMMELSBERG. |
|-------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|-------------|--------------|
|                               | Zn <sub>3</sub> Pb <sub>3</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> | Zn <sub>9</sub> Pb <sub>12</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>14</sub> | CZUDNOWICZ. |              |
| ZnO                           | 20.30                                                           | 15.56                                                             | 21.41       | 15.30        |
| PbO                           | 55.88                                                           | 57.13                                                             | 53.91       | 57.66        |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 23.82                                                           | 27.31                                                             | 19.17       | 57.38        |
|                               | 100.00                                                          | 100.00                                                            | 100.00      |              |

Aus Hofgrund bei Freiburg. — D. 5.53; Summe mit 5.51% SiO<sub>2</sub> (Spur P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). CZUDNOWICZ (*Pogg.* 120, (1863) 17). — D. der ersten Probe 5.596, der zweiten 5.462; jene mit 0.68 CuO, 1.14 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0.50 As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, RAMMELSBERG (*Ber. Berl. Akad.* 1864, 33; *J. prakt. Chem.* 91, (1864) 413); diese mit 1.54 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. RAMMELSBERG (*Handb.*, Ergänz. I, 91). — „Eusynchit“ vom Schauinsland (Schwarzwald) hat 16.64% ZnO, 55.65 PbO, 22.25 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 2.99 H<sub>2</sub>O, sowie 1.91 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Spur As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, J. LANG (*Beitrag zur Kenntnis der Erzlagerstätte am Schauinsland, Dissert., Freiburg* 1903; *Mitt. Bad. Geol. Landesanst.* 1903, 504); ist also Descloizit. FR. SCHUMACHER (*Z. prakt. Geol.* 19, (1911) 1).

c) *Ähnliche Mineralien*. — Ein Mineral aus Laurium (dünne Anflüge auf Quarz) hat 18.40% ZnO, 50.75 PbO, 25.53 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 4.25 H<sub>2</sub>O (1.53 CaO). F. PISANI (*Bull. soc. franç. minér.* 12, (1889) 41). — Bleiärmer und wasserhaltig ist *Hügelit*. — Nadelförmige Kristalle. 0.48954: 1: 0.38372, β = 60° 12'. — Gef. in dem von einer alten Grubenhalde von Reichenbach bei Lehr (Schwarzwald) 32.59% PbO. I. DÜRRFELD (*Z. Kryst.* 51, (1912) 278; 63, (1914) 183). — Bei einem natürlichen [Zink?]-Bleivanadat aus dem Castle Dome-Bezirk,



Arizona, sind die größern Kristalle meist braun, die kleinern orange, gelb und gelbbraun, auch karmesinrot, wachsglänzend. W. P. BLAKE (*Min. Scient. Press*, 13. 8. 1881; *Z. Kryst.* 6, (1882) 522).

K. Die übrigen Metalle mit Blei und Zink. a) *Manganverbindungen.*  
 a<sup>1</sup>) *Manganzinkbleisulfid.*  $2\text{MnS}, 6\text{ZnS}, \text{PbS}$ . Oder annähernd  $\text{MnS}, 5\text{ZnS}, \text{PbS}$ .  
 — *Youngit.* — (Aus dem Harz?). I. Bleiglanzähnlich, Härte von Eisenglanz (6), D. 362; II. bis IV. dunkeler, grobkristallinisch, Bruch gußeisenähnlich, D. 3.59. J. B. HANNAY (*Miner. Mag.* 1, (1877) 149; *Z. Kryst.* 3, (1879) 110).

|    | HANNAY.   |        |           |       |       |       |
|----|-----------|--------|-----------|-------|-------|-------|
|    | Berechnet | I.     | Berechnet | II.   | III.  | IV.   |
| Mn | 11.05     | 11.13  | 6.64      | 6.93  | 6.77  | 7.00  |
| Zn | 39.26     | 40.07  | 37.81     | 38.46 | 37.92 | 37.75 |
| Pb | 20.78     | 20.92  | 25.01     | 24.22 | 24.58 | 22.18 |
| S  | 28.91     | 28.85  | 27.83     | 27.50 | 26.93 | 28.99 |
|    | 100.00    | 100.97 | 100.00    | 99.94 | 99.00 | 99.06 |

Die erste Berechnung für  $\text{Mn}_2\text{Zn}_6\text{PbS}_9$ , die zweite (einschließlich 2.71 Fe) für  $5\text{MnS}$ ,  $24\text{ZnS}$ ,  $5\text{PbS}$ ,  $2\text{FeS}$ . Die Summen in II. bis IV. einschließlich 2.83, 2.80, 3.14 Fe. HANNAY.

a<sup>2</sup>) *Manganzinkbleivanadat.* — S. unter  $\text{ZnPb}(\text{OH})\text{VO}_4$  [S. 734].

b) *Vanadatarsenate.* — Isomorphe Mischungen. — *Araeoxen.*  $\text{Zn}_9\text{Pb}_9(\text{VO}_4)_9(\text{AsO}_4)_4$ . — Rote, ins Braune gehende Trauben. D. 5.79. KOBELL (*J. prakt. Chem.* 50, (1850) 496). — Aus Dahn unfern Niederschlettenbach (Rheinbayern) mit 16.3%  $\text{ZnO}$ , 48.7  $\text{PbO}$ , KOBELL; 18.36  $\text{ZnO}$ , 53.26  $\text{PbO}$ , 17.04  $\text{V}_2\text{O}_5$ , 10.66  $\text{As}_2\text{O}_5$ , Summe 99.32 (ber. von RÄMMELBERG 18.52, 51.11, 18.62, 11.71). BERGEMANN (*N. Jahrb. Miner.* 1857, 397). S. a. PISANI; FISCHER u. NESSLER (*Ber. Ges. Naturw. Freiburg* 1854, Nr. 3, 33; *J. B.* 1855, 964).

c) *Antimonhaltige Legierungen.* — Bei längerem Stehen der Schmelze bleibt sie nur gleichmäßig, wenn der Gehalt an Sb über einer bestimmten Grenze liegt. Ist er niedriger, so bilden sich zwei Schichten von verschiedener D., von denen die obere eine gesättigte Lsg. von Pb in Zn-Sb, die untere eine von Zn in Pb-Sb ist. Je größer die Menge von Sb ist, umso mehr Pb oder Zn wird gel. Die Menge von Sb, die in die beiden Legierungen eingeht, hängt von der Temp. und von dem Verhältnis Pb:Zn ab. C. R. A. WRIGHT u. C. THOMPSON (*Proc. Roy. Soc.* 48, (1890) 26). Pb-Sb und Zn-Sb ist fl. in jedem Verhältnis mit dem dritten Bestandteil mischbar, Pb-Zn nur in begrenztem mit Sb. WRIGHT (*J. Soc. Chem. Ind.* 13, (1894) 1017). Mit wachsender Temp. wird die Grenze für Sb herabgesetzt. WRIGHT (1018). In den geschm. Legierungen ist Pb mit Zn beschränkt, Sb mit Pb einerseits und Zn andererseits unbegrenzt mischbar. Läßt man die gut durchgerührte Schmelze bei  $650^\circ$  einige Stdn. ruhig stehen [vgl. Pb, Sn, Al und Pb, Sn, Zn], so bleibt sie gleichförmig, wenn sie nicht unter 26.5% Sb (neben 38.1 Pb und 35.4 Zn) enthält. Dann nähert sich das Verhältnis Pb:Zn der Formel  $\text{PbZn}_3$  [s. dagegen Pb, Cd, Zn und Pb, Sn, Zn]. Die andern Schmelzen sondern sich in je eine schwerere und leichtere Legierung, zwischen die sich das Sb folgendermaßen verteilt:

| Schwerere Legierung |       |       | Leichtere Legierung |       |       | % Sb im Ueberschuß<br>in der leichtern<br>gegen die schwerere<br>Legierung. |
|---------------------|-------|-------|---------------------|-------|-------|-----------------------------------------------------------------------------|
| Pb                  | Zn    | Sb    | Pb                  | Zn    | Sb    |                                                                             |
| 93.87               | 3.44  | 2.69  | 2.27                | 93.13 | 4.60  | + 1.91                                                                      |
| 87.02               | 5.87  | 7.11  | 7.53                | 81.06 | 11.44 | + 4.30                                                                      |
| 85.22               | 6.41  | 8.37  | 13.52               | 69.73 | 16.75 | + 8.38                                                                      |
| 80.81               | 9.42  | 9.77  | 17.46               | 60.21 | 22.33 | + 12.26                                                                     |
| 67.17               | 17.38 | 15.45 | 24.34               | 48.98 | 26.68 | + 11.23                                                                     |
| 53.65               | 25.35 | 21.00 | 29.55               | 43.34 | 27.11 | + 6.11                                                                      |
| 48.48               | 28.72 | 22.80 | 30.36               | 41.49 | 28.15 | + 5.35                                                                      |

C. R. A. WRIGHT (*Proc. Roy. Soc.* 52, (1892/3) 539).

Amerikanisches Antifrikationsmetall hat 78.94% Pb, 19.60 Sb, 0.98 Zn, solches nach DUNLEVIC u. JONES 60 Pb, 20 Sb, 20 Zn. W. KAISER (*Metall.* 8, (1911) 260). — Zum Schutz von Fe und Stahl dienen Legierungen aus 50 T. Zn, 34 Pb, 16 Sb, E. MOREWOOD u. G. ROGERS (*Engl. P.* 11476, 7. 12. 1846); aus 91% Pb, 8 Sb, 1 Zn. J. S. SCHUELER für KEYSTONE STEEL AND WIRE Co. (*Am. P.* 1357907, 15. 7. 1916).

d) *Wismuthaltige Legierungen.* — Gleichförmig bleiben die Schmelzen bei allen Verhältnissen von Pb-Bi zu Zn, dagegen nur bei beschränkten von Zn-Bi oder Pb-Zn zu dem dritten Bestandteil. WRIGHT (1017). Schmelzsicherungen für el. Lampen bestehen aus Pb, Zn und Bi zu gleichen Teilen. C. W. HARRISON (*Engl. P.* 1412, 20. 5. 1857).

### Blei und Cadmium.

A. *Cadmiumblei.* a) *Darstellung.* — 1. Man schm. die Metalle im Tiegel unter Aufleiten von Gas, kühlt sehr schnell ab und schm. mehrfach um. A. MATTHIESSEN (*Pogg.* 110, (1860) 22). — 2. Cd fällt aus verd. Pb-Lsgg. leicht krist. Pb. Vielleicht sind auch Cd-haltige Ndd. zu erhalten. F. MYLIUS u. O. FROMM (*Ber.* 27, (1894) 637).

b) *System.* — Einzelheiten zu diesen Angaben s. unter c). — Pb mischt sich fl. mit Cd in allen Verhältnissen. C. R. A. WRIGHT u. C. THOMPSON (*Proc. Roy. Soc.* 48, (1890) 25). Die Schmelzen entmischen sich nicht, F. MYLIUS u. R. FUNK (*Z. anorg. Chem.* 13, (1897) 158); auch nicht bei längerem Stehen, C. R. A. WRIGHT (*J. Soc. Chem. Ind.* 13, (1894) 1016). — Die Erstarrungspunktkurve besteht aus zwei von den Schmp. der Bestandteile abfallenden Aesten, die sich im eutektischen Punkte bei 21% Cd [16% auf S. 62 der Dissert. wohl Druckfehler] und 249° schneiden. Der Ast auf der Pb-Seite ist schwach konkav gegen die Temp.-Achse. Der andere steigt vom eutektischen Punkt allmählich schwach konvex bis 71% Cd und 278° und dann steil zum Schmp. des Cd an. A. W. KAPP (*Ueber vollst. Gefrierpunktkurven binär. Metallleg., Dissert., Königsberg* 1901, 54, 62 und Tafel; *Ann. Phys.* [4] 6, (1901) 771). Das Eutektikum liegt bei 17.4% (27.96 At.-%) Cd und 247.3°, W. E. BARLOW (*J. Am. Chem. Soc.* 32, (1910) 1392; *Z. anorg. Chem.* 70, (1911) 182); bei 23 At.-% Cd und 249° [im Original Druckfehler: 67 At.-% Cd, 149°], A. STOFFEL (*Z. anorg. Chem.* 53, (1907) 152); bei 20% Cd und 249°. M. WAHLERT (*Met.* 1920, 231). Der Kurvenast auf der Cd-Seite, wie ihn KAPP zeichnet [s. a. das Diagramm nach At.-% bei STOFFEL], hat einen deutlichen Inflexionspunkt bei 280° und 75 At.-% Cd, weil die vierfache abs. Schmelztemp. ( $4 \times 593 = 2372$ ) größer ist als die mol. Schmelzwärme der Cd (1530 cal.). STOFFEL. — Die halb erstarrten Schmelzen geben verhältnismäßig bleiarmer Kristalle und bleireiche Mutterlaugen. Eine Verb. PbCd besteht nicht. MYLIUS u. FUNK. Aus der kritischen Kurve der Pb-Cd-Zn-Legierungen ergibt sich die Verb. Pb<sub>2</sub>Cd. C. R. A. WRIGHT (*J. Soc. Chem. Ind.* 13, (1894) 1018). — Während die gef. abnorme Erniedrigung des Erstarrungspunktes des Cd durch Pb (4.4) gleich der ber. (4.5) ist, ist die des Pb durch Cd (4.1) bzw. 3.62) niedriger als die ber. (6.5), C. T. HEYCOCK u. F. H. NEVILLE (*Chem. N.* 62, (1890) 280; *Proc. Chem. Soc.* 6, (1890) 158; *J. Chem. Soc.* 61, (1892) 911, 907, 903), sodaß Pb mit bis 4 At.-% Cd [2.3 Gew.-%] Mischkristalle bildet. STOFFEL. Pb löst sich wenig in festem Cd [auch E. JÄNECKE (*Z. physik. Chem.* 60, (1907) 399)]; auf der Bleiseite ist etwa 3% Cd die Grenze der Mischbarkeit. BARLOW (183).

Auf das Fehlen von Verb. [und Mischkristallen] deutet die geringe Abweichung der ber. spez. Vol. von den gef. E. MAEY (*Z. physik. Chem.* 38, (1901) 295). — Nach der el. Leitfähigkeit sind die Legierungen Lsgg. des einen Metalls im andern, A. MATTHIESSEN (*Pogg.* 110, (1860) 195); sind

die festen Metalle nicht merklich mischbar. W. GUERTLER (*Z. anorg. Chem.* 51, (1906) 401, 430). — Nach den Potentialen bestehen Verbb. [und Mischkristalle] wahrscheinlich nicht. A. P. LAURIE (*J. Chem. Soc.* 55, (1889) 679 [I]; 65, (1894) 1037) [II]). Sie ergeben Mischkristalle bis über 4 At.-% Cd. M. HERSCHKOWITSCH (*Z. physik. Chem.* 27, (1898) 140). Für den aus dem Zustandsdiagramm folgenden gesättigten Mischkristall mit 0.09 Mol. Cd ergibt sich diese Konz. auch aus dem Sprung der EMK. der Kette Pb-Cd<sub>x</sub>/n.CdSO<sub>4</sub>/Cd. P. FUCHS (*Z. anorg. Chem.* 109, (1920) 84, 87). — Auf die B. von Pb<sub>2</sub>Cd deutet die Konstitution mancher (zinkarmer) Pb-Cd-Zn-Legierungen [s. diese]. C. R. A. WRIGHT (*Proc. Roy. Soc.* 52, (1892/3) 534).

c) *Physikalische Eigenschaften.* — *Mechanische.* — D.<sub>0</sub><sup>t</sup> nach M. HOLZMANN bei MATTHIESSEN (33) [D.<sub>0</sub><sup>13.5</sup> für Pb 21.376, D.<sub>0</sub><sup>10.5</sup> für Cd 8.655; Pb = 207.4, Cd = 112]:

| Zus.                              | Pb <sub>6</sub> Cd | Pb <sub>4</sub> Cd | Pb <sub>2</sub> Cd | PbCd   | PbCd <sub>2</sub> | PbCd <sub>4</sub> | PbCd <sub>6</sub> |
|-----------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------|-------------------|-------------------|-------------------|
| t <sup>o</sup>                    | 14.8               | 9.2                | 13.4               | 11.7   | 14.7              | 12.0              | 13.7              |
| D. <sub>0</sub> <sup>t</sup> gef. | 11.044             | 10.950             | 10.656             | 10.246 | 9.755             | 9.353             | 9.160             |
| ber.                              | 11.088             | 10.966             | 10.663             | 10.246 | 9.780             | 9.364             | 9.173             |

Das spez. Vol. der Legierungen mit p% Cd läßt sich ber. nach  $v = 0.08791 + 0.0002763 p$ . Größte Abweichung + 0.00035 bei p = 8.3. MAEY. — Cd härtet Pb etwa ebenso wie Sb, entsprechend der Effizienzität 10.1. Glühen bei 220° bis 270° erweicht die Legierungen von 8% Cd ab. Im einzelnen wird die Kegeldruckhärte des Pb (5) durch 0.5% Cd 9.1 bis 9.2 abgeschreckt. (8.9 bis 9.4 geglüht), 1% 9.5 bis 10.2 (9.7 bis 10.1), 2% 11.6 bis 12.2 (12.6 bis 12.7), 8% 16.7 bis 19.8 (14.2 bis 14.5). P. LUDWIK mit K. SCHIMMER (*Z. anorg. Chem.* 94, (1916) 175, 168). Pb mit 3 bis 10% Cd ist hart. ACCUMULATORENFABRIK A.-G. (*D. R.-P.* 320 096, 28. 6. 1917). Die bleireicheren Legierungen lassen sich schlecht polieren. Das weichere Pb bedeckt leicht das härtere Entektikum. FUCHS (85). — Sehr dehnbar. WOOD (*Chem. N.* 6, (1862) 135).

Der *Erstarrungspunkt* des Pb und des Cd erfährt durch geringe Mengen des andern Bestandteils nach HEYCOCK u. NEVILLE folgenden Abfall für 1 At.-% [s. a. S. 114]:

|                |        |       |       |       |       |       |                 |       |       |
|----------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------------|-------|-------|
| At.-% Cd im Pb | 0.0865 | 0.188 | 0.435 | 0.900 | 1.967 | 3.059 | 4.906; Pb in Cd | 0.837 | 1.372 |
| Atom. Abfall   | 3.93   | 4.05  | 4.1   | 4.13  | 4.03  | 3.95  | 3.83            | 4.36  | 4.45  |

Temp. der beginnenden Erstarrung bei 2.616 At.-% Cd 313.5°, bei 5.209% 300°, P. MÜLLER (*Metall.* 7, (1910) 769); nach BARLOW (181):

|                |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Gew.-% Cd      | 0     | 10    | 15    | 16.5  | 18    | 20    | 30    | 40    | 50    | 60    | 70    | 80    | 90    | 100   |
| At.-% Cd       | 0     | 16.99 | 24.55 | 26.70 | 28.82 | 31.54 | 44.13 | 55.12 | 64.82 | 73.44 | 81.13 | 88.05 | 94.31 | 100   |
| t <sup>o</sup> | 327.0 | 271.0 | 252.0 | 249.2 | 248.4 | 253.5 | 265.0 | 272.6 | 275.5 | 278.4 | 281.6 | 290.2 | 301.0 | 320.7 |

Der Schmp. des Pb (326°) sinkt bei Zugabe von Cd bis auf 249° bei 20% und steigt dann wieder (bis 321° für Cd); der einer Legierung mit 8 bis 9% Cd ist etwa 280°. CH. W. HILL (*Chem. Met. Engng.* 19, (1918) 170). Die Legierung mit 8.5% Cd beginnt bei 249° zu schm. und schm. vollständig bei 280°. G. P. LUCKEY für WESTINGHOUSE EL. & MFG. CO. (*Am. P.* 1333 666, 13. 3. 1918). [Einzelne Erstarrungspunkte s. a. unter Pb, Cd, Bi, S. 740.]

*Thermo-EMK.* gegen Pb: BATELLI (*Atti Ist. Venet.* [6] 5, (1887); *Wied. Ann. Beibl.* 12, (1888) 269). — *El. Leitfähigkeit* (hart gezogener Ag-Draht bei 0° = 100) nach MATTHIESSEN mit M. HOLZMANN (208) [ungerechnet in cm-g-sec × 10<sup>-4</sup> von GUERTLER (*a. a. O.*, 401; *Jahrb. Rad.* 5, (1908) 41, 42); nach den Kurven dort]:

| Vol.-% Pb      | 89.43              | 84.93              | 73.81              | 58.49 | 41.33             | 26.05             | 19.02             |    |      |
|----------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------|-------------------|-------------------|-------------------|----|------|
| Zus. nach      | Pb <sub>6</sub> Cd | Pb <sub>4</sub> Cd | Pb <sub>2</sub> Cd | PbCd  | PbCd <sub>2</sub> | PbCd <sub>4</sub> | PbCd <sub>6</sub> |    |      |
| t <sup>o</sup> | 22.1               | 23.0               | 18.5               | 21.8  | 21.2              | 20.7              | 21.4              |    |      |
| Leitf. nach M. | 8.38               | 8.99               | 10.20              | 12.61 | 14.63             | 17.70             | 18.98             |    |      |
| n              | n                  | G.                 | 5.5                | 6     | 7                 | 8.2               | 10                | 12 | 12.8 |

Die gef. Leitfähigkeit entspricht [annähernd] der ber., MATTHIESSEN; d. h.

steht im Verhältnis der Vol. der Einzelmetalle. Bezogen auf Ag, hart gezogen, bei  $0^\circ = 100$ , ist die von  $Pb_6Cd$  (10.57 Vol.-% Cd)  $\lambda = 9.287 - 0.032501 t + 0.00006743 t^2$ , oder  $\lambda = 9.155 - 0.032041 t + 0.00006647 t^2$ ; von  $PbCd_6$  (16.04 Vol.-% Pb)  $12.510 - 0.048619 t + 0.0001087 t^2$ . Die von  $Pb_6Cd$  nimmt durch eintägiges Erhitzen auf  $100^\circ$  etwas zu, dann wieder ab; die von  $PbCd_6$  durch ein- und zweitägiges Erhitzen auf  $100^\circ$  etwas zu. A. MATTHIESSEN u. C. VOGT (*Pogg.* 122, (1864) 25, 41, 23). Aus der obigen zweiten Formel für  $\lambda$  ergibt sich der Widerstand  $W$ , aus der für die meisten reinen Metalle geltenden  $\lambda = 100 - 0.37647 t + 0.0008340 t^2$  der Wert  $W^1$  nach MATTHIESSEN u. VOGT (55):

|           |        |        |        |        |        |        |
|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $t^\circ$ | 0      | 20     | 40     | 60     | 80     | 100    |
| $W$       | 1092.9 | 1171.0 | 1253.1 | 1338.7 | 1424.5 | 1510.6 |
| $W^1$     | 1005.0 | 1033.0 | 1164.9 | 1249.8 | 1335.8 | 1422.2 |

$W - W^1$  hat für alle Temp. denselben Wert (rund 88). MATTHIESSEN u. VOGT (54). Für  $Pb_6Cd$  Leitfähigkeit bei  $100^\circ$  gef. 6.62, ber. 7.03; proz. Abnahme gegen  $0^\circ$  gef. 27.74, MATTHIESSEN u. VOGT (52); Widerstand gef. ( $W$ ) bei  $100^\circ$  1510.6,  $0^\circ$  1092.9 (ber.  $W^1 = 1422.2$ , 1005.0),  $W_{100} - W_0 = 417.7$ ,  $W_{100}^1 - W_0^1 = 417.2$ ,  $W_{100} - W_{100}^1 = 81.4$ ,  $W_0 - W_0^1 = 87.9$ ). MATTHIESSEN u. VOGT (52). — Einfluß des Drucks auf die el. Leitfähigkeit: B. BECKMAN (*Ark. Mat. Astr. Fys.* 7, (1912) 1).

Spez. Widerstand ( $W$ ) und Leitfähigkeit ( $L$ ) der fl. Legierungen nach P. MÜLLER (768):

|                    | Cd    |        | Temp.  |       |       |       |       |       |       |       |
|--------------------|-------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                    | At.-% | Gew.-% | Schmp. | 400   | 500   | 600   | 700   | 800   | 900   | 1000  |
| $W \times 10^{-4}$ | 0     | 0      | 0.946  | 0.980 | 1.026 | 1.072 | 1.118 | 1.164 | 1.211 | 1.257 |
|                    | 2.616 | 1.44   | 0.932  | 0.971 | 1.016 | 1.051 | 1.106 | 1.151 |       |       |
|                    | 5.209 | 2.9    | 0.920  | 0.965 | 1.009 | 1.054 | 1.098 | 1.143 |       |       |
| $L \times 10^{-4}$ | 0     | 0      | 1.057  | 1.020 | 0.973 | 0.933 | 0.894 | 0.858 | 0.826 | 0.795 |
|                    | 2.616 | 1.44   | 1.075  | 1.033 | 0.985 | 0.943 | 0.903 | 0.869 |       |       |
|                    | 5.209 | 2.9    | 1.087  | 1.036 | 0.991 | 0.948 | 0.911 | 0.873 |       |       |

Temp.-Koeffizient des Widerstandes für 0 At.-% Cd  $a \times 10^3 = 0.488$ . 2.616% 0.483, 5.209% 0.486. MÜLLER (769). — *Potentiale*: Die Legierungen sind etwas stärker elektropositiv ( $-0.176$  Volt bei 5% Cd) gegen Pb als das Cd ( $-0.197$ ), erlangen aber durch Amalgamieren dieselbe EMK. LAURIE (II). Die EMK. der Legierung mit 3% Cd [wohl gegen mit  $PbCl_2$  überzogenes Pb in  $CdCl_2$ -Lsg.] ist 0.264 Volt, während Cd 0.322 hat. LAURIE (I). — EMK. der Kette  $PdCd_x/n.CdSO_4/Cd$  nach FUCHS (84, 87):

|            |                                 |              |      |      |      |       |       |       |
|------------|---------------------------------|--------------|------|------|------|-------|-------|-------|
|            | Mol. Cd                         |              | 0.00 | 0.06 | 0.07 | 0.085 | 0.095 | 0.100 |
| Milli-volt | elektrometr. Kompensationsverf. | sofort       | 210  | 30   | 115  | 110   | 10    | 10    |
|            |                                 | nach 3 Tagen | 150  | 123  | 150  | 162   | 45    | 34    |
|            |                                 |              |      | 133  | 152  | 163   | 36    | 39;   |

bei 1.8 Mol.-% Cd 145 bis 146 Millivolt, bei 3.63 Mol.-% 70 bis 140, bei 9.20 Mol.-%  $-0.2$  bis 10. HERSCHKOWITSCH.

d) *Chemisches Verhalten und Verwendung*. — Die mittlere Löslichkeit in konz.  $H_2SO_4$  verhält sich bei 1 bis 10 T. Cd auf 100 Pb zu der des reinen Pb bei  $20^\circ$  wie 0.86 : 1, bei  $100^\circ$  wie 1.10 : 1. L. PITKIN (*J. Am. Chem. Soc.* 5, (1883) 228). Auch bei Stromdurchgang widerstehen Legierungen mit 3 bis 10% Cd dem Angriff durch [verd.]  $H_2SO_4$  gut. ACCUMULATOREN-FABRIK A.-G. — In  $CdSO_4$ -Lsg. werden beim Durchgang schwacher Ströme (in Elementen) Legierungen mit 0.06 bis 0.085 Mol. Cd mit der Zeit blind. Auf den Cd-reichern (und auf Cd) bildet sich ein weißer Nd. von basischen Cadmiumsulfaten. FUCHS (85).

*Verwendung*: Als Lagermetalle [vgl. *Met.* 1919, 301]; so Touceda-Metall mit 8% Cd. Schmp.  $\sim 280^\circ$ , für gewöhnliche Lager; mit 14 Cd, Schmp.  $\sim 265^\circ$ , für Armatoren; mit

18 Cd, Schmp. 255°, für stark belastete Lager. W. KAISER (*Metall.* 8, (1911) 306); M. v. SCHWARZ (*Legier.*, Stuttg. 1920, 94). — Für die Träger der wirksamen M. el. *Bleisammler*. [S. a. Pb, Cd, Zn, S. 741.] ACCUMULATOREN-FABRIK A.-G. — Als *Lote* nicht recht brauchbar, am meisten noch die mit 8 bis 9% Cd, die eine feste Lötstelle geben. Zusatz von Zn verbessert die Eigenschaften und vergrößert den Anwendungsbereich. CH. W. HILL (*Met. Chem. Engng.* 19, (1918) 170). Brauchbar sind Legierungen mit 10 bis 6% Cd. Der hohe Schmp. und die große Bruchfestigkeit der Lötstelle macht die Legierung mit 8,5% Cd zum Verlöten der Kommutator-Leitungen in el. Motoren geeignet. LUCKEY. — Zur Unters. des *Bleispektrums* geeignet. T. R. MERTON (*Proc. Roy. Soc.* [A] 96, (1920) 388).

B. *Blei und Cadmium mit den Metalloiden.* a) *Cadmiumbleichlorid.* — Die Erstarrungspunktkurve besteht aus zwei Aesten, die abfallen nach dem Eutektikum bei 30% CdCl<sub>2</sub> und 385°, G. HERRMANN (*Z. anorg. Chem.* 71, (1911) 263), bei 35 At.-% CdCl<sub>2</sub> und 389°. C. SANDONNINI (*Atti dei Linc.* [5] 21, (1912) I, 209). Nach dem mkr. Befunde, der bei dieser Konz. sehr wenige feine Nadeln von CdCl<sub>2</sub> zeigt, liegt das Eutektikum vielleicht bei 29,5% CdCl<sub>2</sub>. HERRMANN. Temp. der primären Ausscheidung nach HERRMANN:

|                    |     |     |     |      |     |       |     |     |     |     |      |
|--------------------|-----|-----|-----|------|-----|-------|-----|-----|-----|-----|------|
| %CdCl <sub>2</sub> | 0   | 10  | 20  | 30   | 40  | 50    | 60  | 70  | 80  | 90  | 100  |
| t°                 | 501 | 461 | 408 | Eut. | 422 | 452.5 | 490 | 512 | 529 | 554 | 568; |

nach SANDONNINI (210):

|                         |     |     |     |     |     |      |     |     |     |     |     |     |     |     |
|-------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| At.-% PbCl <sub>2</sub> | 100 | 95  | 90  | 80  | 70  | 65   | 60  | 50  | 40  | 30  | 20  | 10  | 5   | 0   |
| t°                      | 495 | 485 | 460 | 440 | 405 | Eut. | 400 | 428 | 472 | 510 | 524 | 543 | 555 | 568 |

CdCl<sub>2</sub> bewirkt bei Zusatz zu PbCl<sub>2</sub> Unterkühlungen bei dessen Krist., PbCl<sub>2</sub> bei CdCl<sub>2</sub> nicht. Die Temp. der eutektischen Krist. liegt zwischen 374° und 385°, ist also im Mittel 330°, d. h. niedriger als die Temp. des reinen Eutektikums, weil sie nach der Seite des höher schm. Stoffes zu sinkt. HERRMANN.

b) *Cadmiumbleijodid.* Cd<sub>2</sub>PbJ<sub>6</sub>. — Aus den Bestandteilen wie Zn<sub>2</sub>PbJ<sub>6</sub> [S. 732]. Bildungswärme +10,30 WE. — Weiße perlmutterartige kleine Kristalle, ähnlich CdJ<sub>2</sub>. Licht färbt bald braun. Lösungswärme (in 40 T. W. von 15°) 8,30 WE. — K. W., abs. A. und gewöhnlicher Ae. färben sofort gelb. Trockner Ae. wirkt nicht. MOSNIER (405).

|                                  |       |          |       |
|----------------------------------|-------|----------|-------|
|                                  |       | MOSNIER. |       |
| Cd                               | 18,77 | 18,80    | 18,81 |
| Pb                               | 17,35 | 17,02    | 17,20 |
| J                                | 63,87 | 63,80    | 63,82 |
| Cd <sub>2</sub> PbJ <sub>6</sub> | 99,99 | 98,62    | 99,83 |

c) *Cadmiumbleicyanide.* c<sup>1</sup>) CdPb<sub>4</sub>(CN)<sub>10</sub>. — Aus c<sup>2</sup>) durch Waschen. Trocknen bei 200°. — Gef. 8,67% Cd, 69,43 Pb. C. RAMMELSBURG (*Pogg.* 42, (1837) 114).

c<sup>2</sup>) CdPb(CN)<sub>4</sub>. — Aus Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> durch K<sub>2</sub>Cd(CN)<sub>4</sub>. — Weißer Nd. Waschen zers. — Gef. 18,38% Cd, 69,43 Pb. RAMMELSBURG.

C. *Blei und Cadmium mit andern Metallen.* a) *Mit Natrium.* — Cd (schon bis 5%) vermindert die Sprödigkeit von Pb-Na, ohne der chem. Widerstandsfähigkeit zu schaden. W. STOCKMEYER u. H. HANEMANN (*D. R.-P.* 352 471, 8. 2. 1916).

b) *Mit Baryum.* — Wie Pb-Ba [S. 579] als Lötmedium brauchbar. METALLBANK u. METALLURG. GES. A.-G. (*D. R.-P.* 359 812, 15. 11. 1917).

c) *Mit Calcium.* — Es gilt dasselbe wie für a). STOCKMEYER u. HANEMANN. Lagermetall besteht aus Pb mit 3% Ca und 1 bis 3 Cd (oder Cd + Bi). W. MATHESIUS (*Engl. P.* 156 552, 5. 1. 1921).

d) *Mit Magnesium.* — Es gilt dasselbe wie für a). STOCKMEYER u. HANEMANN. Legierungen mit 8 bis 10% Cd und ebenso viel Mg sollen als Lagermetalle brauchbar sein. M. WAHLERT (*Met.* 1920, 232).

e) *Mit Aluminium.* — Gleichförmig bleibende Schmelzen entstehen bei allen Verhältnissen von Pb-Cd zu Al, während bestimmte Verhältnisse von Pb-Al oder Cd-Al zu dem dritten Bestandteil vorliegen müssen. C. R. A. WRIGHT (*Proc. Roy. Soc.* 52, (1892/3) 531 [I]; *J. Soc. Chem. Ind.* 13, (1894) 1017 [II]).

f) *Mit Mangan.* — Als Lagermetall Pb mit je 8 bis 10% Cd und Mn. MASCHINENBAU-ANSTALT HUMBOLDT (*D. R.-P.* 296 781, 13. 3. 1915); WARHLERT.

g) *Mit Arsen.* — In dem für Lagermetalle bestimmten Hartblei kann Sb durch eine Legierung aus As und Cd in annähernd gleichen Teilen ersetzt werden. W. ZIMMER (*D. R.-P.* 306 382, 21. 10. 1917).

h) *Mit Wismut.* h<sup>1</sup>) *Die ternären Legierungen.* α) *Das System.* — Der Erstarrungspunkt von Bi wird durch etwas Pb oder Cd weniger erniedrigt als durch die gleiche Menge des Pb-Cd-Gemisches. Dasselbe gilt für den des Pb und des Cd. In Übereinstimmung mit der Umkehr der Cd-Pb-Erstarrungskurve von konkav zu konvex bei etwa 50% Cd sind die ternären Isothermen konkav zwischen Cd und der 280°-Isotherme, fast gerade von diesem Punkt bis 23.09% Pb, 17.31 Cd, 59.6 Bi (118°) und werden nach dem Eutektikum hin allmählich konvex. Auf der Cd-Bi-Seite bewahren sie ihre Konkavität bis zur 250°-Isotherme, die größtenteils fast eine gerade Linie ist. Von 250° an, gegen das ternäre Eutektikum hin, sind die Isothermen nahezu parallel. — Das ternäre Eutektikum liegt bei 91.5° (etwas niedriger als bei Pb + Sn + Bi, noch niedriger als bei Sn + Cd + Bi und besonders bei Pb + Sn + Cd) und bei 40.2% Pb, 8.15 Cd und 51.65 Bi (oder 37.72, 14.07, 48.21 At.-%). W. E. BARLOW (*J. Am. Chem. Soc.* 32, (1910) 1396, 1410; *Z. anorg. Chem.* 70, (1911) 186, 198, 199). Die eutektische Legierung aus 6 T. Pb, 1 Cd, 7 Bi schm. bei etwa 90° (Unterkühlungstemp. 83°). CH. P. STEINMETZ (*J. Am. Chem. Soc.* 40, (1918) 100). Nahe 124° zeigen verschiedene Legierungen einen Umwandlungspunkt, der unterhalb der beginnenden Erstarrung des binären Eutektikums liegt. BARLOW (202).

β) *Einzelheiten und einzelne Legierungen.* — Beispiele von Erstarrungspunkten nach BARLOW (188) [n. b. = nicht bestimmt; U. = mit Unterkühlung]:

| Hundertteile |    |       | Erstarrungspunkte |       |       | Hundertteile |       |       | Erstarrungspunkte |        |       |
|--------------|----|-------|-------------------|-------|-------|--------------|-------|-------|-------------------|--------|-------|
| Pb           | Cd | Bi    | 1.                | 2.    | 3.    | Pb           | Cd    | Bi    | 1.                | 2.     | 3.    |
| 75           | 25 | 0     | 260               | 247.3 |       | 20           | 20    | 60    | 119.5             | 119.5  | 91.6  |
| 60           | 20 | 20    | 224.5             | 192   | n. b. | 15           | 40    | 45    | 200               | 114 U. | 92    |
| 30           | 10 | 60    | 122               | 102   | 91    | 5            | 80    | 15    | 282               | U.     | n. b. |
| 25           | 75 | 0     | 286               | 247.3 |       | 0            | 75    | 25    | 267               | 146    |       |
| 20           | 60 | 20    | 260               | 106   | U.    | 10           | 67.5  | 22.5  | 263.5             | 115    | 91    |
| 10           | 30 | 60    | 138               | 133.6 | 191.5 | 50           | 37.5  | 12.5  | 255               | 203.2  | n. b. |
|              |    |       |                   |       |       | 88           | 9     | 3     | 268               | 234.3  | n. b. |
| 66.66        | 0  | 33.33 | 204               | 124.8 |       |              |       |       | 190               | 145.5  |       |
| 60           | 10 | 30    | 165.4             | 165.4 | n. b. | 0            | 25    | 75    | 170               | 135.7  | 91.4  |
| 20           | 70 | 10    | 274.2             | 165.3 | n. b. | 5            | 23.75 | 71.25 | 119.8             | 119.4  | 92.9  |
|              |    |       |                   |       |       | 20           | 20    | 60    | 146.5             | 98.6   | 88 U. |
| 25           | 0  | 75    | 198.3             | 124.8 |       | 40           | 15    | 45    | 249.5             | n. b.  | n. b. |
| 22.5         | 10 | 67.5  | 155               | 108.5 | 91.6  | 80           | 5     | 15    |                   |        |       |

Die Legierung aus 6 T. Pb, 1 Cd, 7 Bi hat platinähnliche Farbe, ist in dünnen Platten biegsam, etwas schmiedbar, so hart wie Bi; Schmp. 82°. WOOD (*Am J. sci. (Sill.)* [2] 33, (1862) 276; *J. prakt. Chem.* 87, (1862) 384; *Dingl.* 164, (1862) 108). Schmp. 88°. v. HAURR (*J. prakt. Chem.* 94, (1865) 436). Die Legierung aus 7 Mol. Pb, 2 Cd, 3 Bi hat D. 10,732, Schmp. 95°; die aus 3 Mol. Pb, 1 Cd, 4 Bi D. 10,563, Schmp. 89.5°. v. HAURR.

h<sup>2</sup>) *Calciumhaltige Legierungen.* — Zur Herst. von Weißgußlagermetall taucht man in geschm. Pb etwa 3% Ca und fügt je etwa 1 bis 3% Cd und Bi zu. MASCHINENBAU-ANSTALT HUMBOLDT (D. R.-P. 297 210, 10. 10. 1915).

i) *Mit Zink.* i<sup>1</sup>) *Allein.* — Man schm. mit etwas KCN, rührt gut um und hält einige Zeit die Temp. auf 600°. WRIGHT (I, 531). Geringe Mengen (0.1 bis 1%) Zn verhindern oder verringern den Abbrand bei der Herst. einer Pb-Legierung mit 3 bis 10% Cd [s. 739]. ACCUMULATOREN-FABRIK A.-G. — Pb-Cd scheint nicht viel über 1.5 bis 2% Zn zu lösen. Durch gutes Rühren vor dem Gießen lassen sich Legierungen mit mehr Zn erhalten. CH. W. HILL (*Chem. Met. Engng.* 19, (1918) 170). Die Schmelzen bleiben beim Stehen gleichförmig, wenn eine gewisse Menge Cd zugegen ist. Bei kleinern bildet sich eine gesättigte Lsg. von Pb in Cd-Zn über einer von Zn in Pb-Cd. Auch sonst gilt dasselbe wie für Pb-Zn-Sb [s. 735]. C. R. A. WRIGHT u. C. THOMPSON (*Proc. Roy. Soc.* 48, (1890) 26). Gleichförmig bleibende Schmelzen geben demnach Pb-Cd und Cd-Zn mit dem dritten Bestandteil in jedem Verhältnis, während das von Pb-Zn zu Cd begrenzt ist. Mit steigender Temp. wird das Existenzgebiet der vollkommenen Mischungen kleiner. WRIGHT (II, 1017, 1018). — In den geschm. Legierungen ist Pb mit Zn beschränkt, Cd mit Pb einerseits und Zn andererseits unbegrenzt mischbar. Läßt man die gut durchgerührte Schmelze 7 bis 8 Stdn. bei 600° ruhig stehen [vgl. Pb, Sn, Al und Pb, Sn, Zn], so bleibt sie gleichförmig, wenn der Gehalt an Cd nicht unter 60.6% (neben 36.5 Pb und 2.9 Zn) beträgt. Dann nähert sich das Verhältnis Pb:Zn in der Schmelze der Formel Pb<sub>4</sub>Zn. Die andern Schmelzen sondern sich in je eine leichtere und eine schwerere Legierung. Die erstern nehmen mit sinkendem Zn-Gehalt wachsende Mengen Pb (bis 28%), die letztern mit zunehmendem Cd-Gehalt schwankende, aber immer kleine Mengen (bis 2.7%) Zn auf. Der Ueberschuß an Cd in den leichtern Legierungen über den Gehalt in den schwerern steigt mit wachsender Menge des Cd zunächst langsam, dann [s. die Reihen 4 bis 9 in der Tabelle] schneller und sinkt schließlich wieder:

| Reihe | Cd-Ueberschuß<br>in % | in der leichtern Legierung |       |       | gegen die schwerere Legierung |       |      |
|-------|-----------------------|----------------------------|-------|-------|-------------------------------|-------|------|
|       |                       | Pb                         | Cd    | Zn    | Pb                            | Cd    | Zn   |
| 1.    | 4.95                  | 1.54                       | 10.12 | 88.34 | 92.85                         | 15.17 | 1.98 |
| 3.    | 13.91                 | 2.85                       | 31.48 | 65.67 | 80.18                         | 17.57 | 2.25 |
| 4.    | 17.36                 | 3.49                       | 36.50 | 60.01 | 78.73                         | 19.14 | 2.13 |
| 6.    | 33.04                 | 10.16                      | 55.72 | 34.12 | 75.13                         | 22.68 | 2.19 |
| 9.    | 49.06                 | 18.80                      | 72.76 | 8.44  | 74.85                         | 23.70 | 1.45 |
| 10.   | 38.26                 | 21.22                      | 72.06 | 6.72  | 64.35                         | 33.80 | 1.85 |
| 12.   | 17.37                 | 28.29                      | 67.67 | 4.04  | 47.45                         | 50.30 | 2.25 |

Das schnelle Ansteigen hängt wohl mit der B. von Pb<sub>2</sub>Cd zusammen, weil im Mittelpunkt seines Gebiets die Legierung mit 76% Pb, 22 Cd, 2 Zn liegt (gef. aus dieser 77.6 Pb, 22.4 Cd; ber. für Pb<sub>2</sub>Cd 78.7, 21.3). — Mit wenig steigender Temp. wird die kritische Kurve [vgl. Pb, Sn, Al] erheblich flacher und tritt von der Zn-Seite mehr zurück. Eine Legierung mit 19.6% Pb, 67.8 Cd, 12.6 Zn bleibt bei 650° gleichförmig. WRIGHT (I, 530, 533).

Die Struktur von bleihaltigem Zn [s. 728] wird durch Cd feiner kristallinisch und erhält „gestricktes“ Aussehen. FR. NOVAK (*Z. anorg. Chem.* 47, (1905) 421). — Die Härte von Pb-Zn wird durch Cd gesteigert. ACCUMULATOREN-FABRIK A.-G. Dehnung und Zugfestigkeit des bleihaltigen Zn wachsen durch 0.25% Cd und nehmen bei weiterm Zusatz wieder ab, sodaß sie bei 0.5% etwa gleich denen des ursprünglichen Metalls, darüber

noch kleiner sind. MEYER bei NOVAK. — Schmp. der als Lote verwendbaren Legierungen aus 94 bis 90% Pb und 6 bis 10 Cd mit kleinen, aber merklichen Mengen Zn 250° bis 280°. Sehr gut ist Zusatz von 5% Zn zu der Legierung aus 91.5 Pb und 8.5 Cd. HILL (*a. a. O.*); für WESTINGHOUSE EL. & MFG. CO. (*Am. P.* 1333619, 22. 7. 1918).

i<sup>2</sup>) *Mit Antimon.* — Die Legierung aus 1 T. Pb, 2 Cd, 1 Zn, 4 Sb ist etwas brüchig und hat gegen ausgeglühtes Cu zwischen 0° und 100° die Thermokraft +0.00731 Daniell. E. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* [4] 8, (1866) 411).

## Blei und Indium.

*Indiumblei.* — Pb und In bilden [obgleich sie verhältnismäßig niedrigen Schmp. haben und nicht zu derselben natürlichen Gruppe gehören, G. TAMMANN (*Z. anorg. Chem.* 53, (1907) 453)] eine ununterbrochene Reihe fester Lsgg.: nach dem Erstarrungsdiagramm, N. P. KURNAKOW u. N. A. PUSCHIN (*J. russ. phys. Ges.* 38, (1906) 1146; *Z. anorg. Chem.* 52, (1907) 443); nach den Kurven der el. Leitfähigkeit, der Temp.-Koeffizienten des el. Widerstandes und der Fließdrucke. N. KURNAKOW u. S. SHEMTSCHUSHNY (*J. russ. phys. Ges.* 41, (1909) 1182; *Z. anorg. Chem.* 64, (1909) 153, 179). — Auf den erstarrten Schmelzen rechtwinklige Dendriten in der Gestalt von regulären Oktaedern. KURNAKOW u. PUSCHIN. — Der Erstarrungspunkt des In steigt durch Pb zunächst sehr wenig (bis 10 At.-%), dann stark und bis fast zu Ende gleichmäßig:

| At.-% Pb          | 0     | 6.93  | 10.69 | 17.79 | 24.05 | 59.18 | 76.97 | 85.25 | 100 |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----|
| Beginn der Krist. | 154.0 | 154.7 | 156.5 | 165.6 | 178.0 | 254.1 | 289.1 | 307.5 | 327 |

KURNAKOW u. PUSCHIN. — Der Fließdruck ( $P_f$  in kg/qmm) (Durchmesser des Kolbens 8.66 mm, des Ausflußkanals 2.81) hat einen schwachen Höchstwert und der Temp.-Koeffizient des el. Widerstandes ( $\alpha$  zwischen 25° und 100°) ein flaches Minimum bei etwa 50 At.-% Pb, die spez. el. Leitfähigkeit ( $L$  bei 25°) ein solches zwischen 50 und 60 At.-% Pb:

| At.-% Pb                | 0      | 10    | 20    | 40    | 50    | 60    | 90    | 95    | 100   |
|-------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $P_f$                   | 10.60  | 14.74 | 21.0  | 23.72 | 21.02 | 11.52 | 3.06  |       |       |
| $L \times 10^4$         | 10.038 | 6.055 | 4.119 | 3.598 | 3.133 | 3.062 | 3.528 | 3.936 | 4.651 |
| $\alpha \times 10^{-3}$ | 438    | 275   | 245   | 228   | 225   | 233   | 275   | 344   | 424   |

Die Kurven des Fließdrucks und des Temp.-Koeffizienten sind symmetrisch, das Leitfähigkeitsdiagramm ist unsymmetrisch mit einem besonders scharfen Abfall auf der In-Seite. KURNAKOW u. SHEMTSCHUSHNY.

## Blei und Zinn.

*A. Bleizinn.* A.<sup>1</sup> *Kristalloides.* — *Bleilot, Zinnlot, Weichlot.* — a) *Geschichtliches.* — Gemische aus Pb und Sn werden bereits im Altertum verwendet. PLINIUS (*Hist. nat.* 34, 17) empfiehlt zum Löten eine aus gleichen Teilen Pb und Sn bestehende Legierung (*argentarium*) und eine aus 2 Pb und 1 Sn (*tertium*). GALENUS (*De antidotis epitomes* 1, 175) warnt vor Gebrauch des mit Pb verfälschten Sn zu Gefäßen für Arzneimittel. Nach einer kurländischen Verordnung vom 18. 7. 1693 (*Mylii corpus constitutionum marchicarum* 5, 650) sollen mit einem Engel Gegenstände aus reinem oder höchstens mit 3 Pfd. Pb in 1 Ctr. (zu 110 Pfd.) versetztem Sn bezeichnet werden. Dagegen sollen Geräte aus sog. Probezinn, das in 1 Ctr. höchstens 17 Pfd. Pb enthalten darf, mit dem betreffenden Stadtwappen gestempelt sein. Das Privilegium der märkischen Zinn- und Kannengießerei vom 7. 1. 1735 enthält die Bestimmung, daß Tisch- und Hausgeräte nur aus Pb-freiem Sn



angefertigt werden dürfen. Unter dem Namen Probezinn wurde vielfach eine  $\frac{1}{6}$  Pb enthaltende Legierung verwendet. Das preußische Obersanitäts-Kollegium entscheidet am 6. 10. 1797, daß, wenn auch in den Apotheken der Gebrauch von Messuren aus solchem Probezinn untersagt werden müsse, dieses Verbot nicht auf die Bier- und Branntweinschenker auszudehnen ist, da ein Nachteil nicht zu befürchten sei. In einem Reskript vom 1. 9. 1769 warnte nach AUGUSTIN (*Die preuß. Medizinalverfassung* 1818, I, 179) dasselbe Kollegium noch vor dem Gebrauch Pb-haltiger Zinngeräte für Speisezwecke. R. WEBER (*Dingl.* 232, (1879) 153).

Zus. einiger im 17. Jahrhundert verarbeiteten Legierungen:

|    | I.    | II.   | III.   | IV.   | V.     |
|----|-------|-------|--------|-------|--------|
| Sn | 80.36 | 82.95 | 85.42  | 75.93 | 76.53  |
| Pb | 19.41 | 17.01 | 14.80  | 23.96 | 23.83  |
|    | 99.77 | 99.96 | 100.22 | 99.89 | 100.36 |

I. Altarleuchter aus der Kirche zu Warschau 1659. — II. Leuchter aus der Klosterkirche in Berlin von 1697. — III. Weinkanne ebendaher von 1645. — IV. Weinbehälter und V. Deckel dazu aus derselben Kirche von 1677. S. E. SIMON bei WEBER.

b) *Bildung und Darstellung.* — 1. Durch Zusammenpressen. W. ROSENHAIN u. P. A. TUCKER (*Proc. Roy. Soc. [A]* 81, (1908) 334). — 2. Die festen Metalle legieren sich von etwas über  $150^{\circ}$  ab, W. SPRING (*Bull. Acad. Belg.* [3] 11, (1886) 403; *Z. physik. Chem.* 2, (1888) 537); bei  $185^{\circ}$  [Näheres unter c), S. 746], W. SPRING (*Z. physik. Chem.* 15, (1894) 74); bei  $190^{\circ}$  bis  $200^{\circ}$  in wenigen Stunden, wenn ein Stück Sn auf eine rein gefeilte Stelle eines Stücks Pb gelegt wird. W. HALLOCK (*Phil. Soc. Washington*, 18. 2. 1888; *Z. physik. Chem.* 2, (1888) 379; *U. S. Geol. Surv. Bull.* 60; *Chem. N.* 63, (1891) 17). Die Einzelmetalle diffundieren, selbst beim Erhitzen bis zum Schmp. nicht ineinander. ROSENHAIN u. TUCKER. — 3. Man schm. Pb und Sn zusammen und rührt lange gut um, [alte Tatsache]; schm. im Tiegel unter Aufleiten von Gas, kühlt sehr schnell ab und schm. mehrmals um. A. MATTHIESSEN (*Pogg.* 110, (1860) 22). Man erhitzt das Gemenge der in einer Acbatmühle gepulverten Metalle in einem Kügelchen aus schwer schm. Glase langsam im Gasofen auf  $500^{\circ}$ , hält diese Temp. 30 Min. und kühlt unter Schütteln allmählich ab. K. HONDA u. T. SONÉ (*Sci. Rep. Tôhoku* 2, (1913) 11). Man trägt Pb in geschm. Sn unter ständigem Rühren mit einem Quarzstab ein. S. KONNO (*Sci. Rep. Tôhoku* 10, (1921/22) 59). Man schm. Sn im Steinzeugtiegel, bis sich ein Häutchen bildet, gibt Pb unter ständigem Rühren mit einem Holzstück ein, streicht nach einigen Stunden das Gekrätz ab, gießt in kleine Barren, wobei sich weiter Krätze bildet, schm. nach vollständigem Erkalten in kleinen Kesseln um und gießt in Formen aus Gußeisen oder Eisenblech oder in Klumpen, die ausgewalzt werden. STEGEMANN (*Metalltechn.* 46, (1920) 69); M. L. LISSBERGER (*Chem. Met. Engng.* 19, (1918) 658). Gießen unter Druck: CH. PACK (*Met. Ind., N. Y.*, 18, (1920) 410). In der Technik oft aus unreinen Stoffen mit nachfolgender Reinigung im Flammofen mit Koblenstaub, durch Polen, Verrühren mit S oder  $\text{NH}_4\text{Cl}$  usw. [Näheres bei F. PETERS (*Musprat's Techn. Chem., Braunschweig* 1922, 4. Aufl., X, 1010, 1265).] — 4. Ein Sn-Stab schm. in geschm.  $\text{PbO}$  ab. Sn scheidet aus geschm. Alkaliplumbat Pb ab und legiert sich mit ihm. L. PEETZ (*Metall.* 1, (1904) 294). — 5. Bleistannat wird durch C reduziert. R. CH. BESLEY (*Am. P.* 1060527; *Franz. P.* 445540, 28. 6. 1912; *Eng. Min. J.* 96, (1913) 406). — 6. Durch Erhitzen von  $\text{SnCl}_2$  (allein oder im Gemenge mit Alkalichloriden) mit Pb nimmt dieses erhebliche Mengen Sn auf. Zwischen Pb-Sn und den Doppelsalzen stellen sich Gleichgewichte ein. PEETZ (287, 293). — 7. Elektrolyse der Lsg. von 15 g  $\text{SnCl}_4$ , 1 g  $\text{PbCO}_3$ , 18 g NaOH, 11 g NaCN in 1 l W. bei  $50^{\circ}$  bis  $70^{\circ}$  mit 0.5 bis 0.8 Amp. und 2 bis 3 Volt, CH. H. PROCTOR (*Met. Ind.* 16, (1918) 74); der Lsgg. der gemischten Fluorborate oder -silikate. Die Abscheidungen sind feiner und glatter als unter denselben Bedingungen die der Einzelmetalle. Bei ununterbrochener Elektrolyse mit Pb-Sn-Anode sucht sich das Verhältnis der Metalle im Nd. dem in der Lsg. zu nähern. So werden mit einer Pb-Sn-Anode im Großen Ueberzüge mit je 50% Pb und Sn auf Fe erzeugt. W. BLUM u. H. E. HARING (*Bur. Stand.; Trans. Am. Electrochem. Soc.* 40, (1921) 287; *Chem. Met. Engng.* 25, (1921) 690).

c) *Konstitution.* — Zusammenstellungen bei W. GUERTLER (*Metallographic*, Berlin 1911, I, 722); W. CAMPBELL (*Trans. Am. Inst. Min. Eng.* 44, (1913) 828). — Einzelheiten zu verschiedenen der folgenden Angaben s. unter d).

a) *Thermische Analyse.* — Pb und Sn bilden beim Zusammenschm. keine Verb. und keine Schichten [Zusammenfassendes bei DEGENS (209)]; sind fl. in allen Verhältnissen mischbar. RUDBERG (*Pogg.* 18, (1830) 240); C. R. A. WRIGHT u. C. THOMPSON (*Proc. Roy. Soc.* 48, (1890) 25); W. SPRING u. L. ROMANOFF (*Z. anorg. Chem.* 13, (1897) 30). Dabei tritt eine recht erhebliche negative Mischungswärme auf, die gegen die Kristallisationswärme nicht zu vernachlässigen ist. W. GUERTLER (*Z. Elektrochem.* 15, (1909) 953). Die Schmelze sondert sich bei längerem ruhigem Stehen nicht in zwei Schichten. Die durch schnelles Abkühlen erhaltenen Blöcke zeigen deshalb oben und unten im wesentlichen dieselbe Zus. C. R. A. WRIGHT u. C. THOMPSON (*Proc. Roy. Soc.* 45, (1888/9) 461); C. R. A. WRIGHT (*J. Soc. Chem. Ind.* 13, (1894) 1016). — Scheidung erfolgt erst beim Erkalten, d. h. Festwerden der eutektischen Bestandteile. SPRING u. ROMANOFF. Bei langsamem Abkühlen scheint nur die Legierung mit 21% Sn (die mit der niedrigsten D.) gleichförmig zu erstarren, während bei den andern Sn nach der Außenseite des Blocks zu treten strebt. A. P. LAURIE (*J. Chem. Soc.* 55, (1889) 678). — Die Kurve der beginnenden Erstarrung hat zwei Aeste, die von den Schmp. der Einzelmetalle [so gut wie stetig (Schwankungen namentlich auf der Sn-Seite), A. W. KAPP (*Ueber vollständ. Gefrierpunktskurven binär. Metallleg., Dissert., Königsberg* 1901, 52, 62 u. Tafel; *Ann. Phys.* [4] 6, (1901) 754)] zum Eutektikum mit 37% Pb bei 182°, KUPFFER (*Ann. Chim. Phys.* 40, (1829) 289), bei 34% Pb und 184° abfallen. KAPP. [Diagramm von KUPFFER s. a. bei H. GAUTIER (*Bull. soc. d'encour.* [5] 1, (1896) 1299), von KAPP auch bei A. v. VEGESACK (*Z. anorg. Chem.* 54, (1907) 387). Vgl. a. das Erstarrungsdiagramm von W. CAMPBELL (*J. Franklin Inst.* 154, (1902) 201).] Nur einen Erstarrungspunkt (187°) hat allein die Legierung nach  $PbSn_3$ , die deshalb allein eine „chem.“ ist, während die andern Legierungen noch einen zweiten, höhern Erstarrungspunkt [Schmp.] aufweisen, bei dem das gegen  $PbSn_3$  im Ueberschuß vorhandene Metall fest wird. RUDBERG.  $PbSn_3$  ist keine Verb., sondern ein Eutektikum. GUTHRIE (*Phil. Mag.* [5] 17, (1884) 462). Der Schmp. liegt bei 182°, der Erstarrungspunkt bei 180°. D. MAZZOTTO (*Mem. Ist. Lomb.* 16, (1886) 1; *Wied. Ann. Beibl.* 11, (1887) 232 [I]). Eutektikum mit 37% Pb bei 180°, MAZZOTTO (*N. Cim.* [5] 18, (1909) 180 [II]); mit 38% Pb bei 180°, F. C. WELD (*Am. Chem. J.* 13, (1891) 122); mit 38% Pb bei 183°, W. C. ROBERTS-AUSTEN (*Proc. Roy. Soc.* 63, (1898) 451); mit 24 bis 28 At.-% Pb bei 183° bis 184°, A. STOFFEL (*Z. anorg. Chem.* 53, (1907) 138); mit 24.4 At.-% Pb bei 181°, P. N. DEGENS (*Dissert., Delft; Z. anorg. Chem.* 63, (1909) 210, 213), bei welcher Zus. auch die Viskosität der Legierungen bei 280° einen kleinsten Wert hat, M. PLÜSS (*Z. anorg. Chem.* 93, (1915) 33); mit 36% Pb [auch GOEBEL] bei 181°, M. WAHLERT (*Met.* 1920, 321); mit 3 T. Pb auf 5 T. Sn bei 178.3° (Unterkühlungstemp. 175°). CH. P. STEINMETZ (*J. Am. Chem. Soc.* 40, (1918) 100). Diagramm nach KAPP, CHARPY und WIESENGRUND auch bei DEGENS (210); nach ROSENHAIN u. TUCKER, DEGENS und MAZZOTTO auch bei E. HEYN u. O. BAUER (*Unterss. über Lagermetalle; Sb-Pb-Sn-Legier.*, Berlin 1914, 17 [zugleich als Beiheft *Verh. Ver. Gewerbst.* 1914]). Das Eutektikum, das durch Abgießen der Mutterlauge von den beim Abkühlen einer Schmelze mit 50% Sn ausgeschiedenen Kristallen erhalten wird, weist 60.3% Sn auf. LAURIE (677). — Bei dem obern Punkt [Schmp.], bei dem die kristallinische Ausscheidung des einen Metalls aus einer niedriger schm. Legierung beginnt, bleibt die Abkühlung nicht stehen, sondern wird nur verzögert. E. WIEDEMANN (*Wied. Ann.* 3, (1878) 244). Er ist ein wahrer Stillstandspunkt und wird bei häufigem Umschm., wenn

die Legierungen sich selbst überlassen bleiben, infolge mech. Umlagerung etwas erhöht, während der untere Erstarrungspunkt sich dem der Legierung  $PbSn_3$  nähert. B. WIESENGRUND (*Ueber die Vorgänge bei Umschmelzungen von Pb-Sn-Leg.*, Dissert., Rostock 1894; *Wied. Ann.* 52, (1894) 787). Die Haltezeit am Erstarrungspunkte nimmt ab, je weiter sich die Zus. der Legierung von  $PbSn_3$  entfernt. RUDBERG. Gleichzeitig nimmt die Verzögerung oder Haltezeit am Schmp. zu. Die Erscheinung ist bei den Legierungen mit reichlichem Sn-Ueberschuß wegen der größern Schmelzwärme des Sn charakteristischer als bei den überschüssiges Pb enthaltenden. WIESENGRUND. Die Schmelzwärme (10.29) weicht bei  $PbSn_3$  wenig von der ber. (10.54) ab. MAZZOTTO (I). — Legierungen, die etwas mehr Sn als das Eutektikum enthalten, bleiben beim Abkühlen unter dessen Schmp. fl. und scheiden in diesem Zustande der Ueberschmelzung Pb aus. Dieser Erstarrungspunkt liegt z. B. für 64% Sn bei 176°. Er wird vor dem eutektischen Punkte (183°) beobachtet, wenn die Schmelze in Ruhe bleibt. Wird sie gerührt, so wird als erster Erstarrungspunkt der für Sn bei 185° erhalten. Von den 3 Erstarrungspunkten treten deshalb im allgemeinen nur zwei in die Erscheinung. Ist schon kristallinisches Sn zugegen (wie bei Erstarrung der Legierungen mit 68% Sn), so kann das Eutektikum nicht überschmelzen. Ist die Ueberschmelzung beendet, so steigt durch das Freiwerden der latenten Wärme die Temp. Dabei tritt wieder ein Haltepunkt auf, der dem Wiederschmelzen des bei der Abkühlung ausgeschiedenen Pb entspricht. ROBERTS-AUSTEN. Das Sn scheidet sich nicht sofort unterhalb des eutektischen Punktes, sondern bei einer niedrigeren Temp. ab, weil Uebersättigung hinzutritt und weil, wenn die Krist. nicht außerordentlich langsam war, die Legierungen viele ungesättigte Mischkristalle enthalten, die folglich das Sn bei noch niedrigerer Temp. absetzen. D. MAZZOTTO (*Intern. Z. Met.* 1, (1911) 344 [III]).

Die eutektische Horizontale geht von 99.79 bis 24.9 At.-% Sn. K. BORNEMANN (*Metall.* 8, (1911) 272). Ihr Endpunkt auf der Pb-Seite hängt von der Abkühlungsgeschwindigkeit ab. Bei nicht zu geringer bilden sich bis 7% Sn Mischkristalle. Bei sehr großer tritt eutektische Kristallisation schon ganz in der Nähe des Pb auf, sodaß sich keine Mischkristalle bilden. Bei geringer zeigt sich der eutektische Punkt zuerst bei 16% Sn, sodaß bei der eutektischen Temp. Pb viel Sn löst. Die Löslichkeit vermindert sich bei der Abkühlung auf 8 bis 10%. J. GOEBEL (*Z. anorg. Chem.* 106, (1919) 221). Pb und Sn bilden in beschränktem Maße Mischkristalle. STOFFEL. Sn löst sich in Pb bis zu etwa 16% unter B. von  $\beta$ -Mischkristallen. Diese bilden mit Sn ein Eutektikum bei 63% Sn (ber. 1.8 Vol. Sn: 1 Vol.  $\beta$ ) und 177°, in dem noch metastabiles  $\beta$  vorhanden ist. Das Gleichgew. stellt sich erst [auch NATIONAL PHYSICAL LABORATORY (*Chem. Met. Engng.* 6, (1908) 177)] bei langem Erhitzen (bis zu 6 Wochen) bei 175° ein. W. ROSENHAIN u. P. A. TUCKER (*Proc. Roy. Soc. [A]* 81, (1908) 331; *Phil. Trans. [A]* 209, (1908) 89). [Diagramm s. a. bei PARRAVANO u. SCORTECCI, sowie GUERTLER (II); mkr. Befund unter d.) Beim Erstarren bilden sich bei 184° feste Lsgg. von Sn in Pb mit 8.3% Sn oder 13.5 At.-% Blei. N. KURNAKOW (*J. russ. phys. Ges.* 37, (1905) 579). Es bestehen Mischkristalle von Sn mit 0 bis 0.21 At.-% Pb und von Pb mit 0 bis mindestens 12 At.-% Sn, DEGENS (214); mit bis 16% Sn, MAZZOTTO (II); mit etwa 10% = 17 At.-%. W. GUERTLER (*Z. Elektrochem.* 15, (1909) 125 [I]). Mischkristalle bestehen in einem gewissen Konz.-Intervall nach Pb hin, N. PARRAVANO (*Atti dei Linc.* [5] 21, (1912) I, 575); jedenfalls nur in beschränktem Maße. Die Lücke reicht wahrscheinlich über 10 bis 90% Sn hinaus. G. TAMMANN (*Z. anorg. Chem.* 53, (1907) 450). Grenze der festen Lsgg. von Sn in Pb (von den Punkten an steigen die Kurven der el. Leitfähigkeit mit wachsendem Sn-Gehalt geradlinig an) nach N. PARRAVANO u. A. SCORTECCI (*Gazz. chim. ital.* 50, (1920) I, 90):

|      |     |     |     |     |      |      |      |       |
|------|-----|-----|-----|-----|------|------|------|-------|
| t°   | 25  | 50  | 75  | 100 | 150  | 162  | 170  | 175   |
| % Sn | 1.5 | 3.0 | 5.0 | 6.5 | 10.0 | 12.5 | 13.5 | 14.5; |

bei 150° 7.0 % Sn, 160° 9.2, 170° 10.4, 180° 13.0, 182° 16 %. MAZZOTTO (*Mem. Accad. Modena* [3] 10, (1912) II). Der Nachweis der Gleichgewichtshorizontalen bei 150° (genauer 155°) fordert das Bestehen eines (wenn auch noch so undeutlichen) Knicks in der Segregatlinie. W. GUERTLER (*Z. Met.* 12, (1920) 319). Schon die festen Metalle diffundieren ineinander, namentlich Pb in Sn. Stellt man einen Zylinder aus Pb auf einen von Sn, so sind in 8 Stdn. bei 185° beide Metalle zu einer Legierung zusammengeflossen. Dreht man in den Sn-Zylinder eine, Bruchteile eines mm tiefe Höhlung und legt auf sie eine genau abgegliche Glimmerscheibe, so entsteht um diese eine 15 mm dicke Legierungsschicht, von der 9 mm im Sn, 6 im Pb liegen. Nach dem Wegfließen der Legierung bleiben die Zylinder um so viel ausgehöhlt stehen. W. SPRING (*Z. physik. Chem.* 15, (1894) 74).

Aus den ber. und gef. Werten des Wärmehalts und der spez. Wärme der Legierungen [s. 752] folgt: Bei niedriger Temp. liegen einfache Mischungen der Bestandteile vor. Beim Erwärmen setzt in der noch festen M. eine Molekulararbeit ein, die die Mol. der Bestandteile zu vereinfachen und neue Mol.  $Pb_xSn_y$  zu bilden strebt. Sie verläuft zunächst langsam, dann mit wachsender Schnelligkeit bis zu einem Höchstwert, bei dem unter Verbrauch der ganzen zugeführten Wärme ein Haltepunkt der Temp. sich einstellt und die Legierung schm. Bald wird die Molekulararbeit wieder langsamer, die Temp. steigt von neuem, und die Vereinfachung der Mol. schreitet fort, bis bei einer genügend hohen Temp., die sich mit der Zus. der Legierungen ändert, jede Spaltungsarbeit aufhört. Die Legierung verhält sich dann wieder wie ein Gemenge freier Metalle, die aber einen einfacheren Molekularzustand haben als wenn sie für sich geschm. werden. Beim Abkühlen der Schmelzen treten dieselben Erscheinungen in umgekehrtem Sinne auf. Bei einer bestimmten, für die einzelnen Legierungen verschiedenen Temp., beginnt in der noch fl. M. die Wiederherstellung der komplizierten Metall-Mol., welche Phase umso länger dauert, je mehr eins der Metalle das andere in bezug auf die „chem.“ Legierung  $PbSn_3$  überwiegt. Dann erstarrt auch diese und die Wiederherstellungsarbeit geht im festen Zustande sehr langsam zu Ende. W. SPRING (*Bull. Acad. Belg.* [3] 11, (1886) 403; *Bull. soc. chim.* [2] 46, (1886) 255). — Im festen Zustande tritt je eine Umwandlung bei 161° und bei 146° ein. Die bei 161°, die sich durch plötzliche Aenderung des Vol. und durch ein tickendes Geräusch zu erkennen gibt, dürfte auf die Umwandlung von rhombischem in tetragonales Sn zurückzuführen sein. Bei 146° sind thermisch und dilatometrisch Haltepunkte (Maximum bei etwa 57 At.-% Pb) festzustellen, die auf die B. einer chem. Verb. beim Abkühlen deuten. DEGENS (216). Diese Verb.  $Pb_3Sn_2$  mit 70% Pb [die wohl anzunehmen ist, BORNEMANN (274)] dürfte sich nur sehr allmählich und unvollständig bilden. P. LUDWIK (*Z. anorg. Chem.* 94, (1916) 172). Gegen ihr Bestehen sprechen das Ergebnis der mkr. Prüfung, die Leichtigkeit, mit der die Temp., bei der die Erscheinung auftritt, sich verändert und ihre Grenzen sich verschieben, die vollkommene Umkehrbarkeit und die Wrkg. des Anlassens bei hoher Temp. auf die Stärke der Umwandlung. MAZZOTTO (III, 332). — Im festen Zustande zerfallen zwischen 150° und 180° die bleireichen Mischkristalle unter B. einer Verb. oder im Zusammenhang mit der  $\beta$ - $\gamma$ -Umwandlung des Sn und scheiden mit fallender Temp. das in ihnen gel. Sn aus. Ueber 150° wären also die Pb-Kristalle mit den  $\gamma$ -Sn-Kristallen, unterhalb mit  $\beta$ -Sn im Gleichgew. GUERTLER (I). Die feste Lsg. von Sn in Pb geht beim Abkühlen aus der  $\beta$ - in die  $\alpha$ -Form über, die mit 16 % Sn bei 159°, mit 8 % bei 72°. Bei noch geringern Konz. ist die Umwandlung selbst beim Abkühlen auf die Temp. der fl. Luft nicht zu bemerken. Die Umkehrung erfolgt sehr allmählich beim Erhitzen über den Umwandlungs-

punkt. Der bleireiche Bestandteil des Eutektikums bewahrt beim Abkühlen die  $\beta$ -Art in der metastabilen Form. U. Mk. sind die Kristallite des freien bleireichen Bestandteils von dem des Eutektikums durch eine Schicht von reinem Sn getrennt. ROSENHAIN u. TUCKER (333). Die Endpunkte dieser bei  $149^\circ$  oder  $146^\circ$  verlaufenden Horizontalen der thermisch wahrnehmbaren Umwandlung im heterogenen Gebiet der gesättigten Mischkristalle liegen also bei 27.5 und 99.79 At.-% Sn. Die Deutung der Umwandlungserscheinungen erregt Bedenken. BORNEMANN (273). Gegen die Annahme von zwei Modifikationen sprechen die beim Anlassen auftretenden Erscheinungen, abgesehen davon, daß die mkr. Unters. keinen Anhalt für allotrope Umsetzung ergab. MAZZOTTO (III, 332). Die Umsetzung tritt nicht nur bei den Legierungen, die bleireicher als das Eutektikum sind, sondern auch bei diesem und bis herab zu 1.89% Sn auf. Die sie begleitende ziemlich plötzliche Wärmeabgabe hat Höchstwerte in der Nähe von  $150^\circ$  und davon (bei der Abkühlung in einer Umgebung von  $100^\circ$ ) den größten bei 33% Sn. Die Rückumwandlung beim Erwärmen (Verlangsamung der Erhitzungsgeschwindigkeit) geht allmählich vor sich; die aufgenommene Wärme vermengt sich am Ende mit der Schmelzwärme, die dem eutektischen Punkte entspricht. MAZZOTTO (I). Die Umwandlung ist für einige Legierungen durch eine bedeutende Verzögerung der Abkühlung [s. Kurven im Original] unterhalb des Erstarrungspunktes charakterisiert. WIESENGRUND (789). Die Umwandlungswärme ist die Wärme, unter deren Abgabe sich unterhalb des eutektischen Punktes das überschüssige Sn aus den gesättigten Kristallen abscheidet. Die gewöhnliche Umwandlungstemp. ( $150^\circ$ ) ist die, bei der die beim eutektischen Punkt gesättigten Mischkristalle (mit etwa 18% Sn) Sn auszuscheiden beginnen. Ist die Umwandlung in gesättigte Mischkristalle vollständig, so wird das Maximum der Umwandlungswärme bei der Abkühlung erreicht. Dies und die Steigerung der Umsetztemp. wird durch Anlassen beim eutektischen Punkte begünstigt. Die Legierungen mit mehr als 18% Sn beginnen Sn ebenfalls bei  $150^\circ$  abzuscheiden und zeigen bei dieser Temp. das Umwandlungsmaximum. Aber mit steigendem Sn-Gehalt nimmt die Menge der gesättigten Mischkristalle ab und die Umwandlungswärme wird in den zinnreicheren Legierungen unmerklich. Ist die Ungleichförmigkeit der Mischkristalle sehr groß (wie beim Anlassen beim Erhitzen), so findet die Sättigung der einzelnen Kristalle und die allmähliche Ausscheidung des überflüssigen Sn in weiten Temp.-Grenzen, bis herab zur gewöhnlichen Temp. statt. Anlassen bei der (mittleren) Sättigungstemp. der Mischkristalle (etwas unter dem eutektischen Punkte) beeinflußt ihre Menge und damit die Umwandlungswärme nicht, während Anlassen bei höherer Temp. die Umformung steigert, bei niedrigerer sie verringert, weil während des Anlassens in ersterm Falle die ungesättigten Kristalle neues Sn aufnehmen, in letzterm Falle die gesättigten Sn ausscheiden. MAZZOTTO (III, 344). Die Wärmeentw. infolge der mol. Umwandlung im festen Zustande (Exothermie) beträgt bei 1 Pb:1 Sn auf 1 kg 1.06 WE. und steigt auf 1.87, wenn ein möglichst vollständiges Gleichgew. durch sehr langsames Abkühlen der Schmelze, Ausglühen und Abschrecken hergestellt worden ist. D. MAZZOTTO (*Intern. Z. Met.* 4, (1913) 273).

Der Formel  $Pb_3Sn$  nähert sich das Verhältnis Pb:Sn in der schwereren ternären Legierung Pb-Sn-Zn, die gegenüber der leichteren einen positiven Höchstwert des Sn-Ueberschusses zeigt. Aus dem Gehalt der schwereren ternären Legierung [S. 781] von 81.02% Pb und 14.76 Sn wurden gef. 84.59 und 15.41 (ber. 84.03 und 15.97). Dieselbe Formel ergibt sich aus den Pb-Sn-Al-Legierungen. C. R. A. WRIGHT (*Proc. Roy. Soc.* 50, (1891/2) 383). Gef. aus der schwereren 83.61% Pb, 15.97 Sn und 0.42 Al enthaltenden Legierung 83.96 Pb, 16.04 Sn (ber. 84.03,

15.97). WRIGHT (*Proc. Roy. Soc.* 52, (1892/3) 16). [Die Angaben kurz auch bei C. R. A. WRIGHT (*J. Soc. Chem. Ind.* 13, (1894) 1018).]

β) *Nichtthermische Befunde.* — Die *mkr. Prüfung* liefert ähnliche Ergebnisse wie bei Pb-Sb [s. 691], G. CHARPY (*Bull. soc. d'encour.* [5] 2, (1897) 395); zeigt beiderseitig bis 1% vom Eutektikum kleine Mengen des einen oder andern Bestandteils im Ueberschuß, während die Erstarrungs- und Schmp. nicht nachweislich verschieden sind. ROSENHAIN u. TUCKER (331). Von 88% Pb ab tritt das perlitische Eutektikum neben den säulenförmigen Bleimischkristallen nicht mehr auf, während es bei 1.2% Pb noch zwischen die polygonalen Zinnmischkristalle in Fäden eingezwängt ist. Wird die Legierung mit 55.8% Pb, die thermisch die größte Umwandlung bei 146° zeigt, bei 170° in Eiswasser abgeschreckt, so weist die Mikrophotographie deutliche Unterschiede gegen die der langsam abgekühlten Legierung auf. Bei viermal 24stündigem Erhitzen auf 135° geht der Zerfall der primären Pb-Kristalle noch weiter. DEGENS (223). Siehe die mit alkoh. HCl (1 ccm konz. HCl in 100 ccm abs. A.) geätzten Schlitze der Legierungen mit 60 und 20% Pb bei HEYN u. BAUER (18 u. Tafel I, Abb. 19, 20); die Schlitzbilder des Eutektikums bei F. L. BRADY (*Engng.* 114, (1922) 474). Die Prüfung u. Mk. ist, nachdem man zur Aufhebung der Wirkungen der mech. Behandlung oder zu schneller Abkühlung umgeschm. hat, geeignet zur Feststellung der Menge des Eutektikums und zugleich des überschüssigen Metalls. Aber ein Polieren ist wegen der mangelhaften Härte der Legierungen sehr schwierig, und die Kristalle sind schlecht zu unterscheiden. Viel bessere Ergebnisse liefert das Diffundieren von geschm. Sb in geschm. Pb-Sn [s. unter Pb, Sn, Sb]. LE GRIS (*Rev. Mét.* 8, (1911) 621). Zum Polieren der Schlitze ist die von LE CHATELIER vorgeschlagene Aufschwemmung von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (durch Glühen von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) in schwach amkal. W. geeignet, NATIONAL PHYSICAL LABORATORY; Wiener Kalk nach dem Schleifen mit Amaryllpapier. Beim Ätzen (20 Sek.) der bleireichen Legierungen mit einer Lsg. von 5% Essigsäure in A. bleiben die Sn-Mischkristalle hell, während die Pb-Mischkristalle dunkler werden. DEGENS (221). — Der Unterschied zwischen der gef. *Dichte* und der aus den Bestandteilen ber. wird bei PbSn<sub>3</sub> am größten, sodaß dies eine Verb. ist, RICHE (*Compt. rend.* 55, (1862) 141), eine „chem.“ Legierung [Eutektikum]. WIESENGRUND (781, 783). Auf das Fehlen einer Verb. ist aus der geringen Abweichung der spez. Vol. von den nach der Mischungsformel ber. zu schließen. E. MAEY (*Z. physik. Chem.* 38, (1901) 295). — Das absolute *Härte-Maximum* [s. 751] entspricht der eutektischen Legierung. SSAPOSHNIKOW. [S. u. HEYN u. BAUER, S. 751]. — Nach den *Ausdehnungs-Koeffizienten* hat das Eutektikum die Zus. Pb<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>. K. GILBERT bei J. WÜRSCHMIDT (*Z. Phys.* 5, (1921) 41). — Weil die Kurve der spez. *Magnetisierungs-Koeffizienten* geradlinig verläuft, besteht keine Verb., sondern nur ein Eutektikum. P. LEROUX (*Compt. rend.* 156, (1913) 1765, Fußnote). Dem Zustandsdiagramm entspricht die Kurve der magnetischen Suszeptibilität, die vom Sn zum Pb linear verläuft und durch etwas langsamere Abnahme bei 90 bis 100% Pb auf feste Lsgg. von Sn in Pb deutet. K. HONDA u. T. SONÉ (*Sci. Rep. Tôhoku.* 2, (1913) 11). Außerdem scheint sie auf eine geringe Löslichkeit von Pb in Sn schließen zu lassen. E. L. DUPUY (*Compt. rend.* 158, (1914) 794). — Die Kurve der *Thermokräfte* nach BATTELLI (*Atti di Torino* [2] 36, (1885) 487) ergibt Lsgg. von Pb in Sn. W. BRONIEWSKI (*Rev. Mét.* 7, (1910) 355). Nach ihrem im wesentlichen linearen Verlauf ist höchstens auf der Pb-Seite eine geringe Mischbarkeit vorhanden. E. RUDOLFI (*Z. anorg. Chem.* 67, (1910) 78). — Nach der Abhängigkeit der *elektrischen Leitfähigkeit* von der Zus. sind die Legierungen Lsgg. des einen Metalls im andern, A. MATTHESSEN (*Pogg.* 110, (1860) 195); sind die festen Metalle nicht merklich mischbar, W. GUERTLER (*Z. anorg. Chem.* 51, (1906) 430), während das Fehlen von Mischkristallen sich durch die thermische Analyse nur unsicher erkennen läßt. G. TAMMANN (*Z. anorg. Chem.* 53, (1907) 455). Der Schmelzkurve ähnelt die des el. Widerstandes, C. L. WEBER (*Wied. Ann.* 34, (1888)

576), über und unter dem Schmp., beim Erwärmen und Abkühlen, noch besser als bei Pb-Zn [S. 727]. S. KONNO (*Sci. Rep. Tōhoku* 10, (1921/22) 74). Sie ergibt in Schmelzen keine Verbb., die schwach dissoziiert wären. P. MÜLLER (*Metall.* 7, (1910) 756). Nach Messungen der el. Leitfähigkeit [vgl. a. S. 745/6] verläuft die Schmelzkurve der zwischen 25° und der eutektischen Temp. 182° sich ausscheidenden festen Lsgg. von Sn in Pb entgegen ROSENHAIN u. TUCKER vollständig gleichmäßig ohne [vgl. a. MAZZOTTO (*Mem. Accad. Modena* [3] 10, (1912) II)] Absatz bei 149° (vermeintliche Umwandlung von  $\alpha$ - in  $\beta$ -Sn) und ohne die von GÜERTLER bei 161° angegebene durch Umwandlung der bei niedrigerer Temp. beständigen  $\gamma$ -Form in  $\beta$  bedingte Richtungsänderung. PARRAVANO u. SCORTECCI (83). Daraus, daß der Temp.-Koeffizient des el. Widerstandes über 27 liegt, folgt, daß Mischkristalle nicht vorhanden sind. W. GUERTLER (*Jahrb. Rad.* 5, (1908) 44). Nach der Gleichheit der *elektromotorischen Kräfte* bei Legierungen mit 1 bis 70% Pb bestehen keine Verbb. LAURIE (677). Nach den Potentialmessungen [S. 758] löst sich Sn bis zu 20 At.-% in Pb, während Pb unl. in Sn ist. PUSCHIN. In KOH und saurem  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  Sprung bei 9 bis 10% Sn. MUZAFFAR. [Näheres S. 758.] — *Chemisch* ergibt sich nach den Gleichgew., bis zu denen Pb und Sn aus ihren Salzlsgg. durch ihre Legierungen gefällt werden, daß die Löslichkeit des Sn in festem Pb kleiner ist als die des Pb in festem Sn. O. SACKUR (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 22, (1904) 137). Dieses Ergebnis wird durch das der Potentialmessungen widerlegt. PUSCHIN. Das Fehlen von Verbb. ergibt sich aus dem mit der Zus. sich ständig ändernden Angreifbarkeit durch Essigsäure [S. 760] und aus der Lösungstension. SACKUR (205, 187; *Z. Elektrochem.* 10, (1904) 522).

d) *Physikalische Eigenschaften.* a) *Mechanische Eigenschaften.* — Die *Mikrostruktur* scheint bei allen Legierungen reguläre Formen aufzuweisen, mit ausgesprochener Neigung zu dendritischen, gitterartigen. Geätzte Schiffe mit weniger als 2% Pb zeigen die polygonalen Felder des gegossenen Sn mit Ausseigerungen von Pb in den Fugen zwischen den prismatischen Kristallkörpern des Sn. Die Ausseigerung ist mit einer Lsg. von J in HJ noch bei 0.5% Pb, leicht bei 1% nachzuweisen. Durch 5% Pb wird das feinblättrige Gefüge des Sn undeutlich unter B. eines rechtwinkligen Gitterwerks; durch 10% wird es vollständig zerstört. H. BEHRENS (*Das mkr. Gefüge der Metalle u. Legier.*, Hamburg u. Leipzig 1894, 51). Die eutektische Legierung zeigt u. Mk. radialstrahlige Dendrite [von Sn], deren Zwischenräume von  $\beta$  gefüllt sind. Ein nicht unterscheidbares Gemisch getrennter Kriställchen jeder der beiden Phasen liegt nicht vor. W. ROSENHAIN u. P. A. TUCKER (*Proc. Roy. Soc. [A]* 81, (1908) 334). Das feste Eutektikum ist [ähnlich wie das des Pb-Sb [S. 693]] sphärolithartig. Läßt man die Schmelze langsam abkühlen und gießt, wenn die M. teilweise erstarrt ist, den fl. Anteil plötzlich auf ein [geneigtes] Eisenblech aus, so erhält man die fest gewordenen Sphärolithe als kleine Knöpfe, während das fl. Metall abfließt. Das Eutektikum scheint bei starker Vergrößerung aus zwei Bestandteilen von wurmförmlicher Struktur zu bestehen. Beim Ätzen wird trotzdem kein perlitartiges Aussehen erhalten. J. E. STEAD (*J. Soc. Chem. Ind.* 16, (1897) 507, 509).

Die gef. *spezifischen Gewichte* sind kleiner als die ber., sodaß die Legierungen unter Vergrößerung des Vol. entstehen. KUPFFER (*Kastn. Arch.* 8, (1827) 331; *Ann. Chim. Phys.* 41, (1829) 289); PILLICHODY bei P. BOLLEY (*Dingl.* 162, (1861) 217). 2 Vol. Sn geben mit 1 Vol. Pb fast ohne Vol.-Änderung eine Legierung von D. 8.637 und Schmp. 194°. KUPFFER. Der Unterschied in den gef. und ber. D.D. ist bei  $\text{PbSn}_3$  am größten, RICHE, und nimmt von  $\text{PbSn}_3$  nach beiden Seiten hin ab. B. WIESENGRUND (*Wied. Ann.* 57, (1894) 781). D.D. im einzelnen:

| % Pb  | Formel                          | KUPFFER | THOMSON | LONG (D <sub>0</sub> ) | PILLICHODY | RICHE (D. <sup>18</sup> ) | WIESENGRUND |         |
|-------|---------------------------------|---------|---------|------------------------|------------|---------------------------|-------------|---------|
|       |                                 |         |         |                        |            |                           | gef.        | ber.    |
| 95.47 | Pb <sub>12</sub> Sn             |         |         |                        |            |                           | 11.1825     | 11.2493 |
|       | Pb <sub>6</sub> Sn              |         |         | 10.815 (15.6°)         |            |                           |             |         |
| 89.78 | Pb <sub>6</sub> Sn              |         |         |                        |            |                           | 10.6620     | 10.9322 |
| 87.53 | Pb <sub>4</sub> Sn              | 11.555  |         | 10.590 (14.3°)         | 10.5957    |                           | 10.5371     | 10.8414 |
| 84.05 | Pb <sub>3</sub> Sn              | 10.387  |         |                        | 10.3311    | 10.491                    | 10.3033     | 10.7001 |
| 77.84 | Pb <sub>3</sub> Sn              | 10.078  |         | 10.080 (14.8°)         | 10.0520    | 10.110                    | 10.0380     | 10.4487 |
|       | Pb <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub> |         |         |                        | 9.7971     |                           |             |         |
| 63.72 | PbSn                            | 9.426   | 9.288   | 9.460 (15.5°)          | 9.4330     | 9.451                     | 9.4320      | 9.8770  |
|       | Pb <sub>2</sub> Sn <sub>3</sub> |         |         |                        | 9.0377     | 9.046                     |             |         |
| 46.76 | PbSn <sub>2</sub>               | 8.745   | 8.688   | 8.779 (17.2°)          | 8.7257     | 8.766                     | 8.7298      | 9.1903  |
| 36.93 | PbSn <sub>3</sub>               | 8.391   | 8.594   |                        | 8.4087     | 8.414                     | 8.3636      | 8.8524  |
| 30.51 | PbSn <sub>4</sub>               | 8.173   | 7.850   | 8.188 (16.0°)          | 8.2447     | 8.195                     | 8.0815      | 8.5302  |
| 26.00 | PbSn <sub>5</sub>               | 8.028   |         |                        |            | 8.046                     | 7.9995      | 8.3497  |
|       | PbSn <sub>6</sub>               | 7.921   |         | 7.927 (15.2°)          |            |                           |             |         |
| 12.79 | PbSn <sub>12</sub>              |         |         |                        |            |                           | 7.6660      | 7.8150  |

Zus. nach WIESENGRUND (781); Pb = 206.4, Sn = 117.5. THOMSON (*J. B.* 1847/48, 1040). — D.<sub>0</sub><sup>14</sup> von Pb 11.376, D.<sub>0</sub><sup>13</sup> von Sn 7.294, Pb = 207.4, Sn = 116. CH. LONG bei MATTHIESSEN (*Pogg.* 110, (1860) 31, 112). — WIESENGRUND (782). — D. von Pb<sub>2</sub>Sn 9.966, CROOKEWITT (*Specim. chim. de conjunct. chim. mett. Amstelodami* 1848; *J. B.* 1847/48, 394); Pb<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub> (15°) 9.6399, POHL (*Ber. Wien. Akad.* 1850, 402); PbSn (13.3°) 9.387, REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 76, (1841) 136), 9.394, CROOKEWITT; Pb<sub>6</sub>Sn<sub>7</sub> (15°) 9.2773, POHL; PbSn<sub>2</sub> (13.3°) 8.777, REGNAULT; Pb<sub>2</sub>Sn<sub>5</sub> (18°) 8.565, RICHE; PbSn<sub>3</sub> 9.025, CROOKEWITT; Pb<sub>2</sub>Sn<sub>7</sub> (18°) 8.291, RICHE. [Vgl. H. KOPP (*Ueber die Modifikation der mittl. Eigenschaften usw.*, Frankfurt a. M. 1841. 41).] — D. nach S. GRIMALDI (*Staz. sperim. agrar.* 37, (1904) 1026):

| % Sn | 0     | 40   | 45   | 50   | 55   | 60   | 65   | 70   | 75   | 80   | 85   | 90   | 95   | 100  |
|------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| D.   | 11.37 | 9.30 | 9.25 | 9.09 | 8.90 | 8.61 | 8.57 | 8.20 | 7.99 | 7.89 | 7.70 | 7.61 | 7.46 | 7.29 |

Die ber. D.D. der Handels-Legierungen zeigen keine erheblichen Abweichungen von den gef., sodaß letztere zur Ermittlung des Sn-Gehalts dienen können. Gef. mit dem Pyknometer und der hydrostatischen Wage [Mittelwerte]:

| % Pb             | 100    | 40.3  | 29.4  | 23.8  | 20.6  | 14.5  | 9.5   | 5.5   | 0     |
|------------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| D. <sup>17</sup> | 11.371 | 8.512 | 8.145 | 7.930 | 7.833 | 7.697 | 7.544 | 7.430 | 7.300 |

O. KLEINSTÜCK (*Arch. Pharm.* 227, (1889) 640, 638). Zur Ermittlung des spez. Gew. wird das von der Probe verdrängte Vol. W. in einer Bürette gemessen. CL. WINKLER (*Chem. Ztg.* 12, (1888) 1229). — Beim Mischen der fl. Metalle tritt Ausdehnung ein, bei PbSn<sub>3</sub> und PbSn<sub>2</sub> Zusammenziehung, bei PbSn geringe. G. VICENTINI u. D. OMODEI (*Atti dei Linc.* [4] 3, (1887) 321; *Wied. Ann. Beibl.* 12, (1888) 177). [Spez. Geww. der Schmelzen s. S. 754.] — Das spez. Vol. der Legierungen mit p% Sn läßt sich nach  $v = 0.08811 + 0.00049 p$  ber. Größte Abweichungen + 0.00085 bei p = 16.0 und - 0.00073 bei p = 69.5. E. MAEY (*Z. physik. Chem.* 38, (1901) 295).

Die Härte der Legierungen ist größer als die der Einzelmetalle (alte Angabe); am größten beim Eutektikum, A. SSAPOSHNIKOW (*J. russ. phys. Ges.* 40, 92; *C.-B.* 1908, I, 1450); bei 50 bis 55% Sn. Die Legierung mit 7% Sn hat die gleiche Brinell-Härte wie Zinn. D. STENQUIST (*Z. physik. Chem., Arrhenius-Festbd.* 2, (1910) 536). Die Härte des Pb wird durch Sn gleichmäßig erhöht, durch 6% um 115%. Im einzelnen Kugeldruckhärte (Brinell, 4 mm, 20 kg, 20 Sek.) für die gegossenen Legierungen:

| % Sn  | 0   | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   |
|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Härte | 4.1 | 5.0 | 5.7 | 6.6 | 7.3 | 8.1 | 8.8 |

Lagern ändert die Härte nicht. J. GOEBEL (*Z. Ver. d. Ing.* 63, (1919) 428). Die Kugeldruckhärte ist bei 66.7 und 50% Pb 12.6, bei 37% 17.1.



L. STERNER-RAINER (*Z. Met.* 13, (1921) 373). [S. a. K. RICHTER, G. FERUM (*Die Legierungen* 1919).] Härtegrad nach SSAPOSHNIKOW:

| % Sn   | 0    | 10    | 20    | 30    | 40    | 50    | 60    | 66    | 67   | 68    | 70    | 80    | 90    | 100  |
|--------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|------|
| kg/qmm | 3.90 | 10.10 | 12.16 | 14.46 | 15.76 | 14.90 | 14.58 | 16.66 | 15.4 | 14.58 | 15.84 | 15.20 | 13.25 | 4.14 |

Die Härte des Sn wird durch 15 % Pb verdoppelt, durch größere Mengen (Weichlot) vermindert. P. LUDWIK (*Z. Ver. d. Ing.* 61, (1917) 547). Die Kegeldruckhärte des Sn (11) steigt durch Zusatz von Pb etwas (Effikazität 3.52). Sie wird durch Glühen wenig beeinflusst: Bei 1% Pb abgeschreckt 14.2 bis 14.3 (bei 150° geglüht 15.0 bis 15.6), bei 2% 16.1 bis 16.4 (16.3 bis 17.4), bei 4% 16.8 bis 18.7 (18.2 bis 18.5). Die des Pb (5) wird durch Sn viel weniger als durch Sb erhöht, trotzdem Effikazität 9.55. Glühen ändert daran wenig. Im einzelnen bei 0.5% Sn 6.0 bis 6.4 (bei 270° geglüht ebenso), bei 1% 6.8 bis 6.9 (6.6 bis 7.2), bei 2% 8.0 bis 8.1 (7.4 bis 7.9), bei 8% 10.6 bis 10.9 (bei 230° geglüht 11.3 bis 11.4). P. LUDWIK (mit K. SCHIMMER) (*Z. anorg. Chem.* 94, (1916) 168, 172, 175). Die Härte von Pb steigt durch wenig Sn nicht so sehr wie die von Sn durch wenig Pb. Die größte liegt etwa bei der Zus. des Eutektikums. Schnell abgekühlte Legierungen sind bei 100 bis 20% Pb etwas weniger hart als langsam erstarrte, bei 20 bis 0% sehr wenig härter. Angelassene (150°, 130 Stdn.) haben bei 100 bis etwa 36% Pb Härten, deren Werte zwischen denen der schnell und der langsam abgekühlten Legierungen liegen, bei weniger Pb größere mit einem Höchstwert bei etwa 10% Pb. E. HEYN u. O. BAUER (*Unterss. über Lagermetalle; Sb-Pb-Sn-Legier.*, Berlin 1914, 80 [zugleich *Beiheft Verh. Ver. Gewerbfl.* 1914]). Im einzelnen ist die Kegeldruckhärte (in kg, Kugel von 5 mm Dm., 0.05 mm Eindringtiefe) nach HEYN u. BAUER (69, 73, 77):

| % Pb       | 100     | 80  | 60   | 36   | 20   | 10   | 0   |
|------------|---------|-----|------|------|------|------|-----|
| abgekühlt  | langsam | 4.7 | 9.5  | 11.1 | 15.2 | 13.9 | 6.2 |
|            | schnell | 4.2 | 7.9  | 9.1  | 13.6 | 13.3 | 7.1 |
| angelassen | 5.0     | 9.0 | 10.6 | 14.5 | 16.5 | 18.3 | 8.5 |

Die Nachwrkg. ist beim Pb nicht vorhanden oder sehr gering, beim Sn sehr kräftig, am stärksten beim angelassenen. Die der Legierungen ist am geringsten bei den langsam abgekühlten, bei den schnell erstarrten mit 100 bis etwa 20% Pb unerheblich verschieden von der bei den angelassenen, bei den bleiärmeren schwächer bei den erstern als bei den letztern. HEYN u. BAUER (81). Pb mit 80% Sn hat Brinellhärte 16.4, Fließgrenze 3.16 kg/qmm. METALLBANK u. METALL.-GES. A.-G. (*D. R.-P.* 307 672, 1. 11. 1917). — Die Härte steigt durch Sb, das aber auch die Sprödigkeit vermehrt, weniger durch Zn, erheblich durch Cu, das auch die Festigkeit erhöht, bei mehr als 5% aber spröde macht. Vgl. CALVERT u. JOHNSON (*Dingl.* 152, (1859) 130).

*Festigkeit* gegen Zerreißen bei 66.7% Pb 6.9 kg/qmm, 50% 7.1, 37% 9.3. STERNER-RAINER. Der Höchstwert liegt für die Dehnungsfestigkeit bei 72.5% Sn, die Druckfestigkeit bei 71%, die Biegsamkeit bei 40%, die Einschnürung bei 5% (durchschnittlich 0.005 mm für 1 m). E. S. SPERRY (*J. Soc. Chem. Ind.* 18, (1899) 113). Bei stoßweiser Beanspruchung durch Stauchen (Bär von 5.2 kg, Fallhöhe 40 cm) sinkt die Höhenverminderung des Probezylinders (1.75 cm hoch, 2 cm Dm., 5.50 kg Inhalt) mit steigendem Sn-Gehalt (von 60% bei 1% Sn auf 46% bei 4 Sn und 42% bei 6 Sn). Risse entstehen nicht. GOEBEL (429). Stauchen mit dem 5.2 kg schweren Schlagbär eines kleinen Fallwerks führt bei -20°, +20° und 100° weder zu Mantelrissen noch zu Bruch. HEYN u. BAUER (155). Die Schlagfestigkeit des Pb bei 20° steigt [nach dem Diagramm] durch 10% Sn schnell bis 5 kg/qmm, dann langsamer auf 11 bei 70% Sn, bleibt so bis 90% und sinkt dann auf 9 bei 100%. HEYN u. BAUER (176). Sie ist bei -20° etwa dieselbe, bei +100° kleiner (im Mittel um 25%). HEYN u. BAUER (178). Probezylinder lassen sich durch Bruchbelastung (Beanspruchung mit sehr geringer Geschwindigkeit) bis zu 50% Höhenverminderung zusammendrücken, ohne Risse zu bekommen.

HEYN u. BAUER (180, 188). Abnahme der Zähigkeit bei dauernder Belastung. E. N. DA C. ANDRADE (*Proc. Roy. Soc. [A]* 84, (1910) 1). Der Zähigkeitskoeffizient eines über die Elastizitätsgrenze hinaus belasteten Drahts ist eine hyperbolische Funktion der Zus. der Legierung. Sn hat auf die Beweglichkeit des Pb einen großen, Pb auf Sn einen kleinen Einfluß. A. E. DUNSTAN (*Phil. Mag.* [6] 17, (1909) 192). Die Bruchfestigkeit von Lot ist bei  $-182^{\circ}$  etwa doppelt so groß wie bei  $15^{\circ}$ . DEWAR (*Chem. N.* 71, (1895) 200). — Zu stark erhitzte Legierungen sind rotbrüchig, zu schwach beim Gießen erhitzte matt, kaltbrüchig und nicht streckbar. — Farbe bei 66.7% Pb grauweiß, bei 50 und 37% zinnweiß. STERNER-RAINER.

β) *Thermisches.* — Anlassen (d. h. kürzeres oder längeres Halten der Temp. auf bestimmter Höhe beim Abkühlen oder Erhitzen) befördert die B. der gesättigten Mischkristalle und veranlaßt die Umformung [S. 7:37] innerhalb engerer Temp.-Grenzen als gewöhnlich. Die Grenzen werden höher mit der Zunahme der Anlaßtemp., mit der auch die Umwandlungswärme steigt. Anlassen bei der eutektischen Temp. bewirkt ein Zusammenfallen der Höchstwerte von Temp. und Umwandlungswärme; Anlassen etwas darunter ändert die Umwandlungswärme nicht, während das bei tieferer Temp. sie vermindert, das bei höherer sie vermehrt. D. MAZZOTTO (*Intern. Z. Met.* 1, (1911) 342 [III]). — *Spez. (At.-)Wärme* bei 1 At. Pb: 1 Sn 0.04073 (13.2), bei 1:2 0.04506 (20.0), V. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 1, (1841) 129; *Pogg.* 53, (1841) 88); zwischen  $15^{\circ}$  und  $100^{\circ}$  nach A. SSA-POSHNIKOW (*J. russ. phys. Ges.* 41, (1909) 1708; *C.-B.* 1910, I, 897):

|      |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
|------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| % Sn | 0      | 10     | 20     | 30     | 40     | 50     | 60     | 70     | 80     | 90     | 100    |
| c    | 0.0329 | 0.0368 | 0.0392 | 0.0409 | 0.0439 | 0.0457 | 0.0481 | 0.0509 | 0.0534 | 0.0564 | 0.0595 |

Der gef. *Wärmeinhalt* (W) zwischen  $100^{\circ}$  und  $360^{\circ}$  ist nach SPRING (*Bull. Acad. Belg.* [3] 11, (1886) 390) viel größer als der ber. ( $W_1$ ), d. h. als die Summe der Wärmezunahme von Pb + Sn, wenn in der Legierung (100 g) die Metalle nur mech. gemengt wären. Dagegen ist die gef. spez. Wärme (c) gleich der mittleren der Bestandteile ( $c_1$ ) für Temp., die genügend hoch über dem Schmp. [zwischen  $t^{\circ}$  in folgender Tabelle und  $360^{\circ}$ ] liegen. Im einzelnen:

| Zus. der Legierung | Wärmeinhalt |         |         |         | Spez. Wärme |         |         |
|--------------------|-------------|---------|---------|---------|-------------|---------|---------|
|                    | Pb          | Sn      | $W_1$   | W       | $t^{\circ}$ | c       | $c_1$   |
| Pb <sub>6</sub> Sn | 1397.28     | 276.18  | 1673.46 | 1910.91 | 290         | 0.04293 | 0.04146 |
| Pb <sub>5</sub> Sn | 1373.57     | 325.50  | 1699.07 | 1930.06 | 290         | 0.04328 | 0.04060 |
| Pb <sub>4</sub> Sn | 1339.45     | 395.45  | 1735.90 | 2006.15 | 290         | 0.04379 | 0.04393 |
| Pb <sub>3</sub> Sn | 1235.90     | 507.81  | 1793.71 | 2176.34 | 280         | 0.04459 | 0.04504 |
| Pb <sub>2</sub> Sn | 1192.56     | 702.54  | 1895.10 | 2323.00 | 290         | 0.04597 | 0.04608 |
| PbSn               | 974.52      | 1155.31 | 2129.83 | 2530.00 | 240         | 0.04921 | 0.04972 |
| PbSn <sub>2</sub>  | 714.86      | 1695.26 | 2410.12 | 2854.23 | 230         | 0.05374 | 0.05295 |
| PbSn <sub>3</sub>  | 564.60      | 2007.71 | 2572.31 | 3092.00 | 230         | 0.05530 | 0.05551 |
| PbSn <sub>4</sub>  | 466.37      | 2211.98 | 2678.35 | 3285.03 | 240         | 0.05657 | 0.05719 |
| PbSn <sub>5</sub>  | 397.52      | 2355.17 | 2752.69 | 3440.00 | 250         | 0.05779 | 0.05799 |
| PbSn <sub>6</sub>  | 346.10      | 2462.07 | 2808.17 | 3318.70 | 230         | 0.05855 | 0.05851 |

— Latente *Schmelzwärme* nach SPRING (401, 400):

| Legierung | Pb <sub>6</sub> Sn | Pb <sub>5</sub> Sn | Pb <sub>4</sub> Sn | Pb <sub>3</sub> Sn | Pb <sub>2</sub> Sn | PbSn  | PbSn <sub>2</sub> | PbSn <sub>3</sub> | PbSn <sub>4</sub> | PbSn <sub>5</sub> | PbSn <sub>6</sub> |
|-----------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| gef.      | 7.02               | 7.96               | 8.25               | 9.41               | 9.54               | 11.60 | 15.475            | 17.000            | 18.685            | 15.800            |                   |
| ber.      | 6.71               | 6.96               | 7.32               | 7.89               | 8.88               | 11.16 |                   | 15.303            | 15.227            | 15.081            |                   |

für PbSn<sub>3</sub> 10.29 (ber. 10.54). D. MAZZOTTO (*Mem. Ist. Lomb.* 16, 29; *Wied. Ann. Beibl.* 11, (1887) 231 [I]).

Die *Schmelzpunkte* der Legierungen liegen, wie allgemein, niedriger als die der Bestandteile, weil die Mol. der erstern einfacher als die der letztern sind. [Vgl. S. 746.] SPRING (403). Der Erstarrungspunkt von Pb sinkt durch Sn um etwa 1.7 für 1 At.-%, der von Sn durch Pb um 2.8 [2.2, HEYCOCK u. NEVILLE (*Chem. N.* 59, (1889) 75; *J. Chem. Soc.* 55, (1889) 667)] (ber. 6.5 u. 3.0). Im einzelnen:

|                  |        |        |        |        |        |       |       |        |        |        |        |        |
|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| At. Sn in 100 Pb | 0.0324 | 0.0620 | 0.2444 | 0.4384 | 0.6583 | 2.032 | 4.289 | 10.167 | 16.265 | 18.462 | 25.508 | 32.811 |
| At. Abfall       | 1.64   | 1.45   | 1.93   | 1.78   | 1.78   | 1.71  | 1.63  | 1.54   | 1.46   | 1.43   | 1.34   | 1.26.  |

C. T. HEYCOCK u. F. H. NEVILLE (*Chem. N.* 61, (1890) 189; 62, (1890) 280; *Proc. Chem. Soc.* 6, (1890) 158; *J. Chem. Soc.* 61, (1892) 911, 908). Der atomare Abfall 2.2 für den Schmp. des Sn gilt nur bis 15 At.-% Pb. [S. die ber. Zahlen weiter unten.] F. C. WELD (*Am. Chem. J.* 13, (1891) 121). Der Erstarrungspunkt der Legierungen nimmt vom Eutektikum aus mit wachsender Pb-Menge mehr ab als mit steigendem Sn-Gehalt zu. WIESENGRUND (790). Im einzelnen sind die Schmp.:

|                     |                    |                    |                    |                    |       |                   |                   |                   |                   |                   |                    |
|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|
| Pb <sub>17</sub> Sn | Pb <sub>5</sub> Sn | Pb <sub>4</sub> Sn | Pb <sub>3</sub> Sn | Pb <sub>2</sub> Sn | PbSn  | PbSn <sub>2</sub> | PbSn <sub>3</sub> | PbSn <sub>4</sub> | PbSn <sub>5</sub> | PbSn <sub>6</sub> | PbSn <sub>12</sub> |
| 1.                  |                    |                    | 239                |                    | 241   | 196               | 189               | 189               | 194               |                   |                    |
| 2.                  |                    |                    | 280                | 270                | 240   | 200               | 187               | 190               |                   | 200               | 210                |
| 3.                  |                    |                    |                    |                    | 182.2 | 182.8             | 182.8             | 190.0             |                   |                   |                    |
| 4.                  |                    | 292                | 283                | 270                | 235   | 197               | 181               | 187               |                   |                   |                    |
| 5.                  | 317                | 305                | 295                | 284                | 273   | 242               | 202               | 183.0             | 186.6             | 191               | 206.7              |
| 6.                  |                    | 172.4              | 174.3              | 178.3              | 180.0 | 181.3             | 182.2             | 183.0             | 184.0             | 184.5             | 185.2              |

1. KUPFFER; 2. RUDBERG; 3. THOMSON; 4. PILLICHODY; 5. WIESENGRUND (6. Erstarrungspunkt). — Pb<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> 246°, PILLICHODY; Pb<sub>4</sub>Sn<sub>3</sub> 236° (darunter längere Zeit breiartig), POHL; Pb<sub>4</sub>Sn<sub>7</sub> 184.5° (Erstarrungspunkt 181.9°), POHL; Pb<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub> 210°. PILLICHODY. — Die Umrechnung der Angaben folgender Forscher auf At.-% ergibt nach A. STOFFEL (*Z. anorg. Chem.* 53, (1907) 138):

| CHARPY. |     | KAPP. |     | WIESENGRUND. |       |
|---------|-----|-------|-----|--------------|-------|
| Sn      | t°  | Pb    | t°  | Sn           | t°    |
| 0       | 327 | 100   | 321 | 7.7          | 317   |
| 44.1    | 257 | 82.8  | 294 | 16.5         | 305   |
| 55.3    | 232 | 69.9  | 272 | 20           | 259.5 |
| 64.9    | 213 | 57.1  | 258 | 25           | 284   |
| 73.4    | 189 | 46.2  | 239 | 33.3         | 273   |
| 75.8    | 183 | 36.3  | 210 | 50           | 242   |
| 81.4    | 194 | 27.6  | 184 | 66.7         | 202   |
| 91.3    | 212 | 19.9  | 189 | 75           | 183   |
| 100     | 232 | 12.4  | 201 | 80           | 186.6 |
|         |     | 6.0   | 219 | 83           | 191   |
|         |     | 0     | 231 | 92           | 206.7 |

Gef. von STOFFEL:

|          |     |      |      |      |       |
|----------|-----|------|------|------|-------|
| At.-% Sn | 0   | 36.9 | 77.0 | 90.5 | 100   |
| t°       | 327 | 265  | 186  | 209  | 231.5 |

Schmp. nach WELD:

|             |       |       |        |             |        |        |       |             |
|-------------|-------|-------|--------|-------------|--------|--------|-------|-------------|
| At.-% Pb    | 85.12 | 57.28 | 38.18  | 19.47       | 17.19  | 15.13  | 11.24 | 3.28        |
| Schmp. gef. | 209   | 180   | 180    | 188 bis 190 | 193    | 194    | 201.5 | 218 bis 219 |
| Schmp. ber. | 38.03 | 99.84 | 142.24 | 183.78      | 188.84 | 193.41 | 202.5 | 219.72      |

Erstarrungstemp. nach SSAPOSHNIKOW:

|      |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |      |
|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| % Sn | 0   | 10  | 20  | 30  | 40  | 50  | 60  | 66  | 67  | 68  | 70  | 80  | 90  | 100  |
| t°   | 316 | 295 | 272 | 253 | 235 | 213 | 183 | 180 | 180 | 178 | 180 | 198 | 215 | 222; |

nach P. N. DEGENS (*Z. anorg. Chem.* 63, (1909) 209):

|          |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |     |     |      |
|----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|-----|------|
| At.-% Pb | 93.6 | 90.0 | 79.5 | 65.1 | 55.8 | 42.4 | 30.7 | 27.2 | 23.6 | 20.2 | 12.0 | 3.7 | 1.0 | 0.21 |
| t°       | 314  | 299  | 286  | 265  | 257  | 231  | 196  | 182  | 181  | 183  | 192  | 215 | 227 | 231; |

nach P. MÜLLER (*Metall.* 7, (1910) 765):

|           |     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-----------|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| At.-% Sn  | 0   | 1.14  | 1.16  | 3.13  | 8.16  | 18.45 | 35.72 | 53.77 | 93.66 | 100   |
| Gew.-% Sn | 0   | 0.66  | 0.67  | 1.83  | 4.86  | 11.51 | 24.22 | 40.08 | 89.47 | 100   |
| t°        | 327 | 326.5 | 325.0 | 321.2 | 308.8 | 287.5 | 263.8 | 236.3 | 207.5 | 232.0 |

Schmp. und Erstarrungspunkte nach DULLO (*D. ill. Gewerbeztg.* 1865, Nr. 21) s. ds. *Handb.*, 6. Aufl., III, 292. Erweichungspunkte (und Schmp.) bei Pb: Sn = 4:1 202° (208° bis 210°), 7:2 192° (198°), 3:1 189° (194° bis 195°), 5:2 185° (189°). R. GNEHM (*Monit. scient.* [3] 4, (1874) 424). Schmp. von Pb<sub>5</sub>Sn 170.6° und 263.0°, Pb<sub>4</sub>Sn 173.6° u. 258.4°, Pb<sub>3</sub>Sn 172.1° und 244.7°, PbSn<sub>2</sub> 176.5°, A. V. TIDBLON (*Acta Lund.* 10, (1873/4), *Termoelekt. undersökningar*); von PbSn<sub>2</sub> 180° und 182°, MAZZOTTO (I); von Zinnlot mit 40% Pb nach PRECHTL 168°, von weichem Schnellot mit 33.33% Pb 171°, von Tropflot mit 37% Pb 180°, von Schnellot mit 50% Pb 185° bis 190°, der Legierung mit 20% Pb nach PRECHTL 186°, mit 16.67% Pb nach PRECHTL 192° [andere noch im Original]. K. HEINE (*Chem. Ztg.* 30, (1906) 1139). Erstarrungspunkt von streng fl. Lot mit 66.7% Pb Liquidus 247° und Solidus 182°, für Schnellot mit 50% Pb 230° und 182°, des Eutektikums mit 37% Pb 182°. STERNER-RAINER. Lote aus 90% Sn und 10 Pb schm. bei 215°, solche mit mehr Pb höher; bei mehr als 70% Pb ist leichtes Fließen unmöglich. Schwach- oder Sickerlot mit 60% Sn und 40 Pb schm. bei 200°, mit 65 Sn und 35 Pb bei 180°. STEGMANN (*Metalltechn.* 46, 69; *Chem. Ztg.* 44, (1920) II, 152). [S. a. JÜPTNER (*St. Eisen* 19, (1899) Nr. 1).] — Ein Draht aus 2 T. Pb und 1 Sn schm. bei einer Stromstärke  $I = a \times d^{3/2}$  (d Durchmesser in mm), wenn  $a = 10.3$ . W. H. PREECE (*Proc. Roy. Soc.* 44, (1888) 109). — Die nach 2 Formeln ber. Werte der mol. Erniedrigung des Erstarrungspunktes stimmen wenig überein. D. SLOW (*Z. physik. Chem.* 3, (1889) 605). — *Unterkühlung* bzw. *Ueberschmelzung* (d. h. Umkehrpunkt, von dem aus das Thermometer bis zum Stillstandpunkt [in Klammern] wieder steigt bzw. fällt) im Mittel für Pb<sub>4</sub>Sn 170.54° (171.39°), PbSn 175.78° (177.52°), PbSn<sub>2</sub> 176.15° (178.25°), PbSn<sub>5</sub> 186.25° (188.41°). WIESEN-GRUND (785). Diese *Rekaleszenz* [s. a. W. C. ROBERTS-AUSTEN (*Proc. Roy. Soc.* 63, (1898) 450) und S. 745] zeigen die Legierungen mit 18 bis 40% Sn bei 145°, mit abnehmendem Sn-Gehalt bei schnell fallender Temp., die mit 5% Sn nahe der gewöhnlichen. NATIONAL-PHYSICAL LABOR. (*Electrochem. Ind.* 6, (1908) 177). Für die Legierung mit 33% Sn ist die Wärmeentw. bei Abscheidung der Mischkristalle (300° bis 185°) 3.57 WE., des Eutektikums (185° bis 175°) 3.83, bei der Umsetzung (175° bis 105°) 0.81; gesamte Umsetzungswärme bei unmittelbarer Abkühlung 1.04, nach dem Anlassen auf 145° 0.28, auf 155° 0.73, auf 165° 0.59, auf 175° 0.80, auf 180° 1.01, auf 183° (den eutektischen Punkt) 1.24, auf 190° 1.05, nach langsamer primärer Krist. 1.02. MAZZOTTO (III, 331).

Unterschiede bei schnellem und langsamem Abkühlen: GALLIVER (*Inst. Met.; Met.* 10, (1912/13) 411). — Die Nützlichkeit als Lot beruht darauf, daß beim Abkühlen eine Legierung nach der andern auskrist., sodaß der pastige Zustand für eine beträchtliche Temp.-Spanne erhalten bleibt. A. P. LAURIE (*J. Chem. Soc.* 55, (1889) 678). — Beim Schm. werden die Legierungen mit einem Schwimmer aus Thon bedeckt, die zwischen diesem und der Tiegelwand liegenden Teile mit Holzkohle. METALLBANK U. METALL. GES. A.-G. (*D. R.-P.* 351636, 19. 9. 1919).

Die Legierungen sind leichter fl. als die Einzelmetalle. [Alte Angabe.] Die *Viskosität* ist etwas kleiner als die nach der Mischungsregel ber. R. ARPI (*Fysiska Sällskap*, 11. 10. 1913; *Chem. Ztg.* 38, (1914) 230; *Intern. Z. Met.* 5, (1914) 142). Das Minimum bei 280° bis 300° entging ARPI offenbar. PLÜSS (43). Die Kurve der Viskosität steigt auf der Sn-Seite an bis zu 30% Pb. fällt dann ziemlich steil bis 36% (Eutektikum), steigt ebenso bis 39% und verläuft schließlich nahezu linear bis 80%. M. PLÜSS (*Z. anorg. Chem.* 93, (1915) 33). Viskosität ( $\eta$  im Mittel in  $\text{cm}^{-1} \text{g sek}^{-1}$ ) (nach der Durchflußmeth. im Kapillarrapp.) und D. bei 280° nach PLÜSS (31):

|        |                    |                      |         |                    |         |         |         |         |
|--------|--------------------|----------------------|---------|--------------------|---------|---------|---------|---------|
| % Pb   | 79.56 <sub>6</sub> | 69.80                | 64.27   | 49.37 <sub>6</sub> | 39.21   | 37.46   | 36.08   | 34.45   |
| D.     | 9.601              | 9.317                | 8.955   | 8.534              | 8.174   | 8.138   | 8.065   | 8.046   |
| $\eta$ | 0.02716            | 0.02451              | 0.02349 | 0.02189            | 0.02053 | 0.02033 | 0.01965 | 0.01994 |
| % Pb   | 32.99              | 30.31                | 19.55   | 15.54              | 9.29    | 5.02    | 0       | 0       |
| D.     | 8.048              | 7.975                | 7.743   | 7.684              | 7.517   | 7.245   | 6.941   | 6.941   |
| $\eta$ | 0.02052            | 0.02065 <sub>5</sub> | 0.01919 | 0.01830            | 0.01746 | 0.01706 | 0.01678 | 0.01678 |

D., daraus ber. kubischer Ausdehnungskoeffizient ( $\beta$ ) und Viskositätskoeffizient ( $\eta$ ) nach R. ARPI (*Intern. Z. Met.* 5, (1914) 164, 156):

| Sn    |        | D. bei |      |      | $\beta$ | $\eta$ bei |        |        |
|-------|--------|--------|------|------|---------|------------|--------|--------|
| At.-% | Vol.-% | 300°   | 400° | 500° |         | 300°       | 400°   | 500°   |
| 20.7  | 18.8   | 9.97   | 9.86 | 9.76 | 0.00011 | 0.0171     | 0.0145 | 0.0132 |
| 40.5  | 37.6   | 9.22   | 9.14 | 9.07 | 0.00009 | 0.0152     | 0.0132 | 0.0123 |
| 60.1  | 57.2   | 8.56   | 8.45 | 8.34 | 0.00014 | 0.0141     | 0.0122 | 0.0113 |
| 80.2  | 78.2   | 7.74   | 7.65 | 7.56 | 0.00012 | 0.0124     | 0.0110 | 0.0102 |

— Die *Volumenänderungen* beim Schm. der Legierungen sind kleiner als bei dem der Metalle. Die D. von PbSn nimmt oberhalb 252° langsamer ab als unterhalb, weil in der Verb. bis 252° festes überschüssiges Pb suspendiert bleibt, das sich mit steigender Temp. allmählich löst. Dementsprechend tritt beim Abkühlen der geschm. Legierung bei 245.5° plötzlich eine Verminderung der Abkühlungsgeschwindigkeit ein. G. VICENTINI u. D. OMODEI (*Atti dei Linc.* [4] 3, (1887) 235, 294, 321). Erhitzen oder Abkühlen der Legierungen mit 0 bis 87% [At.-%?] Pb ergibt bei etwa 181° eine beträchtliche Aenderung des Vol. wegen Schm. oder Erstarrens des Eutektikums; bei andern Konz. nicht. DEGENS (220). Schnelllot (D. 8.02) dehnt sich beim Schmp. (182.5°) um 2% aus. E. WIEDEMANN (*Wied. Ann.* 20, (1883) 235). Die Ausdehnungskoeffizienten der Legierungen haben zwei Höchstwerte, die den beiden Schmpp. entsprechen. Nur Pb<sub>3</sub>Sn<sub>7</sub> hat ein Maximum. Der Ausdehnungskoeffizient ist am höchsten beim Auskrist. des Eutektikums und bei dem des überschüssig zugesetzten Metalls. K. GILBERT (*Z. Met.* 14, (1922) 245). Beim Erstarren der Legierungen tritt Schwindung ein. Ihr Koeffizient ist für 80.82% Pb + 18.27 Sn 0.56%, für 29.10 Pb + 70.01 Sn (etwa Eutektikum) 0.44%, für 18.39 Pb + 80.99 Sn 0.50%. F. WÜST (*Metall.* 6, (1909) 782). — Beim *Zentrifugieren* der Schmelzen (900 Umdrehungen/Sek.) erhält man die innern Teile von anderer Zus. als die äußern. J. JOLY u. J. H. J. POOLE (*Phil. Mag.* [6] 39, (1920) 376). In einem Zentrifugalapp., der reduzierendes Gas mit etwas CO<sub>2</sub> enthält, erfolgt die Trennung der Legierung in die Bestandteile. F. HOFFMANN (*D. R.-P.* 299 714, 2. 7. 1919; Prior. 23. 6. 1916). Etwas Sn enthaltendes geschm. Pb läßt sich beim Ausgießen zum Erstarren in ei- oder nadelförmige Tropfen bringen, während die von Pb-Sb rund sind. B. KERL (*Muspratt's Chem.*, 4. Aufl., Braunschweig 1888, I, 1647). — Pb<sub>4</sub>Sn<sub>3</sub> ist bei 170° bis 190° sehr spröde, Pb<sub>5</sub>Sn<sub>7</sub> bei 150° bis 178° spröde. POHL.

Fast vollständiges Abdestillieren des Pb aus den Legierungen gelingt im el. Ofen. H. MOISSAN u. O'FARRELLEY (*Compt. rend.* 138, (1904) 1659).

$\gamma$ ) *Magnetisches und Elektrisches.* — *Magnetische* Empfänglichkeit nach K. HONDA u. T. SONÉ (*Sci. Rep. Tôhoku* 2, (1913) 1):

|                    |        |        |        |        |        |        |        |        |
|--------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| % Sn               | 0      | 10     | 30     | 50     | 64.05  | 80     | 90     | 100    |
| $\chi \times 10^6$ | -0.110 | -0.102 | -0.074 | -0.047 | -0.024 | -0.005 | +0.010 | +0.022 |

Die Empfänglichkeit der gehämmerten oder gezogenen Legierung mit 30% Sn steigt stark durch Umschm. LOUTCHINSKY (*Compt. rend.* 148, (1909) 1759).

Die *Thermokräfte* gegen Ni und Cu (0°) stehen denen des Pb (gegen Ni, bei 100°: +206  $\times 10^{-5}$  Volt, 150° 332; gegen Cu bei 100° -33, 150° -53) und des Sn (gegen Ni bei 100° 202, 150° 320; gegen Cu bei 100° -34, 150° -56) sehr nahe. Ausnahme gegen Ni bei 150°, nämlich

|                       |     |     |             |     |
|-----------------------|-----|-----|-------------|-----|
| % Sn                  | 0   | 5   | 30 bis 95   | 100 |
| EMK. $\times 10^{-5}$ | 332 | 325 | 318 bis 317 | 320 |

E. RUDOLFI (*Z. anorg. Chem.* 67, (1910) 79). Thermoel. steht Pb-Sn meist zwischen Cu und Sn. Ein Wendepunkt [Verb.?] in der Stellung tritt zwischen 1 T. Pb: 4 T. Sn (als Endglied der Reihe 4:1 bis 1.4) und 64:1 (als Anfangsglied der Reihe 64:1 bis 8:1) auf. ROLLMANN (*Pogg.* 84, (1851) 275). Unregelmäßigkeit in der Stellung gegen Pb auch bei BATTELLI (*Mem. Torino* [2] 36, (1874); *Wied. Ann. Beibl.* 9, (1885) 49).

Die elektrische Leitfähigkeit steht in dem Verhältnis der Vol. der Einzelmetalle. Die von PbSn (53.41 Vol.-% Pb) ist (Ag, hart gezogen, bei 0° = 100) 10.423—0.039433 t + 0.00008770 t<sup>2</sup>; A. MATTHIESSEN u. C. VOGT (*Pogg.* 122, (1864) 24), oder 10.139—0.038358 t + 0.00008536 t<sup>2</sup>; von PbSn (83.96 Vol.-% Sn) 12.002—0.046645 t + 0.0001040 t<sup>2</sup>. MATTHIESSEN u. VOGT (41). Die gef. Leitfähigkeit bei 100° ist für PbSn (7.16) und PbSn<sub>6</sub> (8.38) etwa gleich der ber. (7.21, 8.28). Dasselbe gilt von der proz. Abnahme gegen 0° (gef. 29.41, 30.18). MATTHIESSEN u. VOGT (45). El. Widerstand gef. (W) für PbSn bei 100° 1396.6, bei 0° 986.2 (ber. W<sup>1</sup> 1387.0, 980.4); für PbSn<sub>6</sub> 1193.3, 833.3 (1207.7, 853.2). Er ist für PbSn (PbSn<sub>6</sub>) W<sub>100</sub>-W<sub>0</sub> = 410.4 (360.0), W<sub>100</sub>-W<sub>0</sub><sup>1</sup> = 406.6 (354.5), W<sub>100</sub>-W<sub>100</sub><sup>1</sup> = 9.6 (19.9), W<sub>0</sub>-W<sub>0</sub><sup>1</sup> = 5.8 (14.4). MATTHIESSEN u. VOGT (52). Leitfähigkeit, hart gezogener Ag-Draht bei 0° = 100, nach A. MATTHIESSEN mit HOLZMANN (*Pogg.* 110, (1860) 206), umger. in C.G.S. × 10<sup>-4</sup> von W. GUERTLER (*Z. anorg. Chem.* 54, (1906) 401) [nach der Kurve dort]:

|    | Zus. nach<br>Vol.-% Pb   | Pb <sub>2</sub> Sn | Pb <sub>4</sub> Sn | Pb <sub>2</sub> Sn | PbSn | PbSn <sub>2</sub> | PbSn <sub>4</sub> | PbSn <sub>6</sub> |
|----|--------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|------|-------------------|-------------------|-------------------|
|    | t <sup>0</sup>           | 18.6               | 9.1                | 16.0               | 15.7 | 15.9              | 16.2              | 18.6              |
| M. | { Leitf., ber. nach Vol. | 8.13               | 8.28               | 8.71               | 9.29 | 10.15             | 10.57             | 10.78             |
|    | { „ gef. im Mittel       | 8.22               | 8.43               | 8.89               | 9.48 | 10.11             | 10.63             | 10.86             |
| G. | { „ umger.               | 5.5                | 5.8                | 6.2                | 6.6  | 7.0               | 7.2               | 7.6               |

Eine ähnliche Kurve [vgl. a. MATTHIESSEN (*Rep. Brit. Assoc.* 1863, 146)] ergeben auch die mit der Induktionswaage erhaltenen Zahlen. W. CH. ROBERTS (*Phil. Mag.* [5] 8, (1879) 58). Leitfähigkeit (L × 10<sup>-4</sup>) nach PARRAVANO u. SCORTECCI (89):

| % Sn | 25°   | 50°   | 75°   | 100°  | 150°  | 162°  | 170°  | 173°  |
|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0    | 45.07 | 42.23 | 40.05 | 36.46 | 31.74 | 31.15 | 30.03 | 29.75 |
| 2    | 44.95 | 41.28 | 37.94 | 35.66 | 31.81 | 31.07 | 29.75 | 29.61 |
| 4    | 45.35 | 41.50 | 37.59 | 35.01 | 31.64 | 30.54 | 29.62 | 29.01 |
| 5    |       | 41.03 |       | 35.24 | 31.46 | 30.50 | 29.48 |       |
| 6    | 45.35 | 41.75 | 38.21 | 34.83 | 31.25 | 30.51 | 29.30 | 28.96 |
| 8    | 46.67 | 42.09 | 38.00 | 35.06 | 30.76 | 30.04 | 29.38 | 28.53 |
| 9    |       | 41.96 |       | 35.25 |       | 30.51 | 28.80 |       |
| 10   | 46.44 | 42.74 | 38.96 | 35.96 | 30.25 | 30.09 | 28.55 | 28.38 |
| 12   | 47.61 | 42.67 | 39.23 | 36.48 | 31.05 | 29.65 | 28.75 | 28.28 |
| 14   |       | 44.18 |       | 37.23 | 32.41 | 29.82 | 29.03 |       |
| 16   | 49.14 | 45.01 | 41.75 | 37.83 | 32.72 | 30.04 | 29.28 | 28.48 |
| 18   |       | 41.22 |       | 38.61 | 33.53 | 31.00 | 29.94 |       |
| 20   | 51.61 | 47.03 | 43.76 | 39.83 | 34.50 | 31.22 | 30.39 | 29.54 |
| 40   | 61.27 | 56.41 | 52.21 | 48.09 | 39.01 | 38.94 | 37.94 | 37.45 |
| 60   | 72.27 | 64.88 | 61.04 | 55.12 | 45.28 | 44.07 | 43.76 |       |
| 80   | 81.72 | 73.22 | 68.17 | 61.65 | 51.66 | 50.33 | 50.07 |       |
| 95   | 89.48 | 79.17 | 73.15 | 66.16 | 56.64 | 55.75 | 54.86 |       |
| 98   | 91.51 | 79.59 | 74.62 | 67.83 | 57.19 | 56.74 | 55.91 |       |
| 100  | 92.03 | 81.50 | 75.33 | 68.60 | 58.10 | 57.30 | 56.40 |       |

Der Temp.-Koeffizient P (nach P/100 = (W<sub>100</sub> - W<sub>0</sub>): W<sub>100</sub> = (x<sub>0</sub> - x<sub>100</sub>): x<sub>0</sub>) ist gleich dem des Pb (etwa 30), entsprechend α für PbSn 0.00379, für PbSn<sub>6</sub> 0.00389. W. GUERTLER (*Z. anorg. Chem.* 54, (1907) 64). Der spez. el. Widerstand steigt mit wachsender Temp. sprunghaft beim beginnenden Schmelzen [etwa 180°] und nimmt dann schnell bis zum vollendeten zu. Der Sprung macht einen umso größeren Teil der gesamten Änderung aus, je mehr sich die Zus. der Legierung der nach Pb<sub>2</sub>Sn<sub>7</sub> (mit 33.5% Pb), die das einfachste Verhalten zeigt, nähert. Die gesamte Änderung beträgt (wie für Pb und Sn) 50% des Widerstandes der geschm. Legierungen bei denen mit

33.5 und 40.3% Pb, 55% bei denen mit 10, 21, 50 und 60% Blei. C. L. WEBER (*Wied. Ann.* 34, (1888) 580). Im einzelnen nach WEBER (577):

| 10.06 % Pb |       | 21.65 % Pb |       | 33.47 % Pb |       | 40.27 % Pb |       | 50.14 % Pb |       | 60.01 % Pb |       |
|------------|-------|------------|-------|------------|-------|------------|-------|------------|-------|------------|-------|
| t°         | W     | t°         | W     | t°         | W     | t°         | W     | t°         | W     | t°         | W     |
| 15.2       | 0.145 | 14.7       | 0.156 | 13.7       | 0.163 | 14.4       | 0.162 | 15.3       | 0.174 | 14.9       | 0.190 |
| 54.7       | 0.169 | 52.3       | 0.177 | 82.0       | 0.206 | 85.9       | 0.207 | 65.4       | 0.205 | 99.5       | 0.248 |
| 116.2      | 0.204 | 126.7      | 0.221 | 127.3      | 0.236 | 118.4      | 0.229 | 104.3      | 0.232 | 159.7      | 0.304 |
| 179.2      | 0.252 | 173.2      | 0.266 | 154.5      | 0.256 | 180.4      | 0.286 | 178.8      | 0.300 | 177.2      | 0.324 |
| 181.7      | 0.300 | 176.3      | 0.291 | 180.0      | 0.290 | 181.6      | 0.304 | 182.0      | 0.304 | 180.7      | 0.344 |
| 184.0      | 0.309 | 181.7      | 0.377 | 182.0      | 0.377 | 183.0      | 0.562 | 184.0      | 0.536 | 181.5      | 0.426 |
| 192.7      | 0.343 | 191.4      | 0.474 | 182.4      | 0.448 | 185.6      | 0.596 | 185.2      | 0.542 | 183.0      | 0.494 |
| 200.4      | 0.410 | 193.4      | 0.508 | 184.7      | 0.561 | 187.1      | 0.603 | 195.5      | 0.584 | 185.7      | 0.507 |
| 208.8      | 0.544 | 200.1      | 0.563 | 208.0      | 0.598 | 227.7      | 0.633 | 204.9      | 0.619 | 217.2      | 0.595 |
| 252.8      | 0.557 | 247.8      | 0.577 | 253.2      | 0.612 | 264.0      | 0.646 | 261.0      | 0.665 | 273.5      | 0.722 |

Daraus ber. W. GUERTLER (*Jahrb. Rad.* 5, (1908) 43) folgende Temp.-Koeffizienten:

| % Pb           | 0    | 10.06 | 21.65 | 33.47 | 40.27 | 50.14 | 60.01 | 100  |
|----------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| P <sub>a</sub> | 30.0 | 29.3  | 29.1  | 28.7  | 29.0  | 28.1  | 27.4  | 28.6 |

Spez. el. Widerstand nach S. KONNO (*Sci. Rep. Tôhoku* 10, (1921/22) 61): mit 5% Sn (Punkte der beginnenden und vollendeten Erstarrung 285° und 314°):

|                     |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |           |     |       |
|---------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----------|-----|-------|
| t°                  | 17.2 | 71   | 155  | 245  | 288  | 312  | 312  | 315  | 330  | 378  | 455  | 429  | 315  | 310       | 306 | 246   |
| W × 10 <sup>6</sup> | 20.8 | 25.5 | 32.6 | 40.1 | 43.8 | 68.6 | 75.9 | 82.4 | 86.0 | 87.9 | 91.1 | 90.0 | 85.3 | 82 bis 67 | 56  | 40.2; |

mit 10% Sn (245°, 304°):

|                     |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
|---------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| t°                  | 18.0 | 80   | 161  | 245  | 294  | 306  | 351  | 436  | 403  | 300  | 255  | 73    |
| W × 10 <sup>6</sup> | 19.8 | 25.0 | 32.3 | 39.8 | 46.9 | 78.1 | 81.5 | 84.4 | 83.0 | 76.6 | 41.6 | 24.3; |

mit 20% Sn (181°, 282°):

|                     |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
|---------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| t°                  | 17.4 | 105  | 159  | 180  | 181  | 195  | 260  | 274  | 293  | 455  | 283  | 180  |      |       |
| W × 10 <sup>6</sup> | 18.1 | 24.8 | 30.0 | 32.3 | 33.2 | 34.6 | 36.5 | 37.7 | 53.2 | 64.5 | 73.3 | 79.0 | 72.7 | 36.4; |

mit 30% Sn (108° [180?], 262°):

|                     |      |      |      |      |      |      |               |      |      |      |      |       |
|---------------------|------|------|------|------|------|------|---------------|------|------|------|------|-------|
| t°                  | 455  | 324  | 261  | 253  | 248  | 195  | 180           | 139  | 64   | 15.8 | 130  | 256   |
| W × 10 <sup>6</sup> | 73.1 | 68.6 | 65.0 | 57.7 | 54.5 | 40.7 | 35.7 bis 31.4 | 26.1 | 20.0 | 16.9 | 24.9 | 60.9; |

mit 40% Sn (181°, 235°):

|                     |      |      |      |      |               |      |      |      |      |      |               |      |       |
|---------------------|------|------|------|------|---------------|------|------|------|------|------|---------------|------|-------|
| t°                  | 470  | 300  | 234  | 225  | 179           | 170  | 80   | 31   | 18.4 | 94   | 180           | 181  | 236   |
| W × 10 <sup>6</sup> | 68.9 | 63.6 | 58.7 | 54.0 | 41.7 bis 30.2 | 26.7 | 19.7 | 16.8 | 15.9 | 20.5 | 28.2 bis 39.2 | 42.7 | 60.5; |

mit 50% Sn (181°, 212°):

|                     |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |               |      |       |
|---------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|---------------|------|-------|
| t°                  | 403  | 302  | 208  | 180  | 178  | 135  | 36   | 17.9 | 182  | 185  | 308           |      |       |
| W × 10 <sup>6</sup> | 63.1 | 60.5 | 54.9 | 43.2 | 42.0 | 39.2 | 34.7 | 23.1 | 16.5 | 15.3 | 27.0 bis 36.4 | 41.3 | 60.5; |

mit 80% Sn (181°, 205°):

|                     |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
|---------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| t°                  | 17.0 | 134  | 180  | 183  | 188  | 205  | 220  | 364  | 351  | 215  | 205  | 200  | 183  | 178   |
| W × 10 <sup>6</sup> | 13.3 | 20.3 | 24.0 | 34.1 | 36.4 | 51.4 | 52.9 | 56.7 | 56.4 | 52.5 | 52.3 | 49.0 | 30.0 | 24.0; |

mit 90% Sn (181°, 217°):

|                     |      |      |               |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
|---------------------|------|------|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| t°                  | 15.8 | 77   | 180           | 184  | 197  | 206  | 215  | 244  | 390  | 353  | 210  | 200  | 180   |
| W × 10 <sup>6</sup> | 12.8 | 15.6 | 22.2 bis 24.8 | 26.0 | 29.9 | 35.4 | 45.8 | 50.3 | 54.2 | 53.0 | 45.0 | 33.4 | 24.3. |

Der el. Widerstand einer Legierung von der Zus. Pb<sub>3</sub>Sn zeigt beim Erkalten zwei Abfälle, zwischen denen er viel langsamer sinkt. Der zweite Abfall erfolgt bei derselben Temp. wie der eine, den PbSn<sub>3</sub> zeigt, sodaß der erste dem Erstarren des Ueberschusses an Pb zu entsprechen

scheint, das unter dem Schmp. des Pb erfolgt. H. RAINY u. R. D. CLACKSON (*Proc. Edinb. Soc.* 13, (1885/86) 686; *Wied. Ann. Beibl.* 11, (1887) 721). — Spez. el. Widerstände nach G. VON RAUSCHENPLAT (*Die el. Leitfähigk. der Metalleg. im fl. Zustande, Dissert., Aachen 1912*), K. BORNEMANN u. G. VON RAUSCHENPLAT (*Metall.* 9, (1912) 511) (die ersten Temp. die der beginnenden Erstarrung)

der Lsg. von 1.31 At.-% Sn in Pb (Pb bei 350° 0.956):

|                     |        |        |        |        |        |        |        |         |
|---------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|
| t°                  | 324    | 350    | 400    | 450    | 500    | 550    | 600    | 650     |
| W × 10 <sup>4</sup> | 0.9410 | 0.9521 | 0.9738 | 0.9955 | 1.0180 | 1.0410 | 1.0642 | 1.0875, |

der Lsg. von 0.95 und 1.88 At.-% Pb in Sn (Sn bei 250° 0.479):

|                     |                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
|---------------------|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| t°                  | 228 (224)       | 250    | 300    | 350    | 400    | 450    | 500    | 550    | 600    | 650    |        |
| W × 10 <sup>4</sup> | 10.95%<br>1.88% | 0.4838 | 0.4690 | 0.5000 | 0.5114 | 0.5230 | 0.5345 | 0.5468 | 0.5600 | 0.5750 | 0.5908 |
|                     |                 | 0.4866 | 0.4913 | 0.5048 | 0.5169 | 0.5291 | 0.5420 | 0.5550 | 0.5680 | 0.5813 | 0.5942 |

— Spez. Widerstand bei beginnender Erstarrung [s. S. 754] und Temp.-Koeffizienten (a) bis 1000° nach P. MÜLLER (*Metall.* 7, (1910) 764):

|                     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| At.-% Sn            | 0     | 1.14  | 1.16  | 3.13  | 8.16  | 18.45 | 35.72 | 53.77 | 93.66 | 100   |
| W × 10 <sup>4</sup> | 0.946 | 0.937 | 0.930 | 0.925 | 0.907 | 0.823 | 0.732 | 0.658 | 0.480 | 0.476 |
| a × 10 <sup>3</sup> | 0.488 | 0.487 | 0.488 | 0.481 | 0.468 | 0.468 | 0.462 | 0.437 | 0.552 | 0.514 |

Die Kurve der Temp.-Koeffizienten kann in grober Annäherung als geradlinig betrachtet werden. MÜLLER (758).

Spez. Leitfähigkeit der fl. Legierungen nach MÜLLER:

| Sn    |        | Temp.    |       |       |       |       |       |       |       |
|-------|--------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| At.-% | Gew.-% | Erst.-P. | 400   | 500   | 600   | 700   | 800   | 900   | 1000  |
| 0     | 0      | 1.057    | 1.020 | 0.973 | 0.933 | 0.894 | 0.858 | 0.826 | 0.795 |
| 1.14  | 0.66   | 1.068    | 1.030 | 0.983 | 0.941 | 0.903 | 0.867 | 0.834 | 0.805 |
| 1.16  | 0.67   | 1.075    | 1.036 | 0.991 | 0.947 | 0.909 | 0.872 | 0.841 | 0.808 |
| 3.13  | 1.83   | 1.082    | 1.042 | 0.995 | 0.953 | 0.913 | 0.878 | 0.844 | 0.813 |
| 8.16  | 4.86   | 1.102    | 1.057 | 1.012 | 0.970 | 0.932 | 0.896 | 0.863 | 0.833 |
| 18.45 | 11.51  | 1.212    | 1.151 | 1.101 | 1.053 | 1.012 | 0.972 | 0.937 | 0.903 |
| 35.72 | 24.22  | 1.368    | 1.284 | 1.231 | 1.183 | 1.138 | 1.097 | 1.057 | 1.021 |
| 53.77 | 40.08  | 1.518    | 1.421 | 1.365 | 1.314 | 1.266 | 1.220 | 1.178 | 1.140 |
| 93.66 | 89.47  | 1.891    | 1.891 | 1.799 | 1.710 | 1.627 | 1.552 | 1.482 | 1.420 |
| 100   | 100    | 2.102    | 1.944 | 1.852 | 1.756 | 1.676 | 1.595 | 1.524 | 1.459 |

Die Erniedrigung der Leitfähigkeit des Sn durch Pb bildet eine Ausnahme von der Regel, daß die Leitfähigkeit von Metallen, die einen ungewöhnlich kleinen Temp.-Koeffizienten haben, durch andere, mit denen Verb. zu bilden keine erhebliche Neigung besteht, erhöht wird. MÜLLER (756).

Potential in n. KOH gegen Sn nach N. PUSCHIN (*J. russ. phys. Ges.* 39, 528; *C.-B.* 1907, II, 2027):

|           |   |    |    |    |    |    |    |     |     |     |     |     |     |     |
|-----------|---|----|----|----|----|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| At.-% Pb  | 5 | 40 | 50 | 60 | 67 | 75 | 80 | 85  | 88  | 90  | 92  | 95  | 96  | 100 |
| Millivolt | 9 | 21 | 17 | 26 | 27 | 46 | 80 | 115 | 213 | 320 | 315 | 330 | 325 | 325 |

Die EMK. der Legierungen wird jedenfalls durch das stärker elektropositive Metall bestimmt. H. E. ARMSTRONG (*Chem. N.* 52, (1886) 212). In alkal. Lsg. und in Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + Essigsäure ist Sn unedler als Pb, Potentialsprung bei 9 bis 10% Sn. In HCl-Lsg. von SnCl<sub>2</sub> und in gesättigter PbCl<sub>2</sub>-Lsg. ist das Potential unabhängig von der Zus. S. D. MUZAFFAR (*Z. anorg. Chem.* 126, (1923) 254). EMK. von Zellen mit Pb-Sn gegen mit PbCl<sub>2</sub> bedecktem Pb in schwach saurer SnCl<sub>2</sub>-Lsg. bei 0% Pb 0.035 Volt, bei 1% 0.015, ebenso 50 und 70%, nahezu (0.020) bei 10%. A. P. LAURIE (*J. Chem. Soc.* 55, (1889) 677). [Auch angeführt bei H. LE CHATELIER (*Bull. soc. d'encour.* [4] 10, (1895) 194.) S. a. J. TROWBRIDGE u. E. K. STEVENS (*Proc. Am. Acad.* 18, (1882/3) 222). Pb hat in Legierungen mit 1% bis über 10% Pb dieselbe Lösungstension wie als reines Metall, in bleiärnern eine ständig



abnehmende (bei 11.6% Pb 0.90, wenn die des Pb=1 gesetzt wird; 8.7% 0.87, 5.1% 0.84, 2.8% 0.82). Den Lösungsdruck des Sn zeigen alle Legierungen mit mehr als 3% Sn. O. SACKUR (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 22, (1905) 196; *Z. Elektrochem.* 10, (1904) 522; *Z. physik. Chem.* 51, (1905) 503). [Ueber die Unhaltbarkeit der daraus gezogenen Folgerungen s. S. 749.] — Ueber el. Zerstäubung s. unter A<sup>2</sup>. [S. 761].

e) *Chemisches Verhalten.* α) *Sauerstoff, Oxyde und Gase.* — Beim Schm. oxydieren sich die Legierungen leichter als die Einzelmetalle (*Dingl.* 145, (1857) 313), Sn schneller als Pb. CRINSOZ (*Dingl.* 182, (1866) 78). Eine Legierung aus 1 T. Sn mit 1 bis 5 Pb verbrennt auf glühender Kohle und glimmt von selbst fort. [Alte Angabe.] — Schm. PbO oxydiert das Sn. Als König wird Pb oder (besonders bei Ggw. von KCl + NaCl) eine Legierung, die bleireicher als die Ausgangslegierung ist, erhalten. PEETZ (*Metall.* 1, (1904) 295). — W. greift halb darin eingetauchte Streifen einer Legierung aus 9 T. Pb und 4 Sn in mehreren Tagen nur an, wenn die Oberfläche rauh gemacht ist, solche von 15 Pb + 4 Sn auch in blankem Zustande, unter starkem Absatz von PbO (wie auch die Legierung 1 Pb + 4 Sn), wenn die Oberfläche rauhe Stellen zeigt. FR. KNAPP (*Dingl.* 220, (1876) 450). Jede der Legierungen mit 10, 20 und 50% Sn scheint sich gegen W. wie ein chem. Individuum zu verhalten. Eindeutige Ergebnisse konnten nicht erzielt werden. A. SCALA (*Atti dei Linc.* [5] 22, (1913) I, 161). Lufthaltiges Regenwasser greift das Sn in Legierungen mit 10% Pb nicht an, bildet aber PbCO<sub>3</sub>. FORDOS (*Compt. rend.* 79, (1874) 678). Lufthaltiges dest. und Regen-W. liefern eine NH<sub>3</sub> enthaltende Pb-Verb. L. BESSNOU (*Compt. rend.* 78, (1874) 322). — C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> wirkt rein und trocken auf Schnellot nicht, roh und feucht fast nicht. H. RECKLEBEN u. J. SCHEIBER (*Chem. Ztg.* 39, (1915) 42).

β) *Säuren und saure Flüssigkeiten.* — HNO<sub>3</sub> löst aus den Legierungen Pb und läßt auf Schliffen eine Schicht Metazinnsäure zurück. CHARPY. — H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wirkt auf zinnreiche und auf gewisse bleireiche (z. B. 12 T. Pb:5 Sn) Legierungen wenig. POHL (*Dingl.* 122, (1851) 62). H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von 66° Bé. greift Pb mit 10% Sn (wie das reine) plötzlich bei 200° an. A. BAUER mit P. v. MERTENS (*Ber.* 8, (1875) 210; *Dingl.* 216, (1875) 328). Die mittlere Löslichkeit in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verhält sich bei 1 bis 10 T. Sn auf 100 Pb zu der des reinen Pb bei 20° wie 1.42:1, bei 100° wie 0.75:1. L. PITKIN (*J. Am. Chem. Soc.* 5, (1883) 228). — HCl löst Sn und läßt auf Schliffen PbCl<sub>2</sub> zurück. CHARPY. [Ueber Aetzen s. a. S. 748.]

Verd. Essigsäure (5.75% ig.), Wein- und Citronensäure (die dieselbe Menge NH<sub>3</sub> neutralisieren) lösen bei Abwesenheit und Ggw. der Luft von gleichen Oberflächen weniger Legierung (mit 81, 61 und 34% Pb) als reines Metall. Die Menge des gel. Pb nimmt mit dem Pb-Gehalt der Legierung ab. Dasselbe Verhältnis ist für Sn nicht so ausgesprochen. Bei Abwesenheit der Luft löst von der Legierung mit 34% Pb im ganzen Weinsäure weniger als Citronen- und besonders Essigsäure, die Citronensäure von Pb am wenigsten, von Sn am meisten. Bei Zutritt der Luft steigert sich die Gesamt-Wrkg. in der Reihenfolge Wein-, Citronen-, Essigsäure, ebenso die lösende Wrkg. auf Pb, während Sn am meisten von Weinsäure gel. wird. F. P. HALL (*Am. Chem. J.* 4, (1882/3) 441).

Essigsäure. — Essig löst nur Sn, wenn auf 1 T. nicht über 3 Pb kommen. PROUST; GUMMI; PFARR (*Ann. Chim.* 57, (1806) 13; *Schw.* 6, (1812) 225; 11, (1814) 14). Mit 10 T. W. verd. löst aus Legierungen mit 10 bis 15% Pb in 48 Stdn. deutliche Spuren Pb, nicht aus solchen mit 5%. ROUSSIN (*J. Pharm. Chim.* [4] 3, (1866) 103). Essig greift eine Legierung aus 9 T. Pb und 4 Sn [70.26% Pb] nicht an. POHL (*Dingl.* 189, (1868) 428). Essigsäure verhält sich wie H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, POHL; löst beide Metalle, in der Regel umso mehr Pb, je reicher die Legierung daran ist. PLEISCHL (*D. Indz.* 1871, 85). Etwa 4% ig. Essig

greift in der Kälte zinnreiche Legierungen viel mehr als bleireiche, sd. etwa gleich stark an. In beiden Fällen wird aus den erstern vorzugsweise Sn, aus den letztern überwiegend Pb gel. FR. KNAPP (*Dingl.* 220, (1876) 446). Die Einw. des Essigs ist sowohl von Oxydation als auch von Reduktion begleitet, die beide durch scheinbar geringfügige Nebenumstände erheblich beeinflußt werden. Stärkster Handelsessig löst beide Metalle mit steigendem Sn-Gehalt in schnell abnehmendem Maße. Er löst mehr Sn als Pb, weil ein Teil des letztern durch die Legierung wieder abgeschieden wird. R. WEBER (*Dingl.* 232, (1879) 154). Er löst aus Legierungen mit 73 bis 91% Sn etwa gleiche Mengen Sn und abnehmende Mengen Pb, die von  $\frac{1}{3}$  bis  $\frac{1}{10}$  der gel. Sn-Menge sich vermindern. FREESE bei WEBER. Sehr verd. Essigsäure löst überwiegend Pb, dessen Menge mit dem Pb-Gehalt der Legierung stetig und beträchtlich wächst (z. B. von 7 mg/l bei 10% Pb auf 113 mg bei 90% in 0.05 n.-Säure). Letzteres gilt auch für das Sn. Weniger stark verd. Säure verhält sich primär ebenso. Sekundär aber wird (ausgeprägter mit wachsender Konz. der Säure) das gel. Pb durch das Sn gefällt, das statt seiner in Lsg. geht. Dieses mit dem Pb-Gehalt der Legierung wachsende Lösen des Sn wird entgegengesetzt beeinflußt durch seine Oberflächengröße an der Platte, sodaß der höchste Sn-Gehalt der Lsg. in konzentrierterer Säure bei einem niedrigeren Pb-Gehalt der Legierung als in verdünnter Säure erreicht wird. Dieser Höchstwert beträgt z. B. 43 mg Sn in 1 l Säure (gegen 17 mg Pb) bei der Legierung mit 50% Pb in 0.1 n. Essigsäure; 101 mg Sn (gegen 7 mg Pb) bei der mit 30% Pb in 0.25 n. Säure. Wird das Pb schnell genug gefällt, so wird die Summe des gel. Sn und Pb unabhängig von der Zus. der Legierung. Dies tritt (wenn, wie vorher, die Essigsäure  $4\frac{1}{2}$  Stdn. wirkt und durch einen Luftstrom mit 1 bis  $2\frac{1}{2}$  Stde. Geschwindigkeit gerührt wird) in 0.1 n. Säure bei Legierungen mit 30 bis 70% Pb, in 0.25 n. Säure mit geringen Schwankungen bei allen ein. Die Zeitdauer begünstigt das Lösen des Pb in 0.05 n. Essigsäure, aber weniger als proportional. Verstärktes Rühren (von 1 bis 25  $\frac{1}{2}$  Stde.) beeinflußt den Angriff der Legierungen mit weniger als 30% Pb nicht, erhöht den der andern mit steigendem Pb-Gehalt. Beim Lösen der bleiärmeren Legierungen ist also die Oxydation maßgebend, während bei dem der andern die Diffusion des gel. O immer mehr bestimmend wird. Erhöhung der Temp. auf 75° hat geringen Einfluß, weil dem Wachsen der Rk.-Geschwindigkeit und des Diffusionsquotienten durch die Abnahme der Konz. des gel. O annähernd das Gleichgew. gehalten wird. O. SACKUR [Vers. mit WROBEL und SCHEDA] (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 22, (1904) 205; *Z. Elektrochem.* 10, (1904) 527). — Eine Fl., die an Essigsäure 0.25 n. und zugleich an  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  0.1 n. ist, löst, wie die Säure allein, fast nur Zinn. SACKUR, NaCl-haltiger verd. Essig wirkt wie reiner. Die Aufnahme von Pb ist bei den zinnreichen Legierungen wesentlich abhängig von der Zeit. ROUSSIN (*D. Indz.* 1865, 425). — 2% Cu in den Legierungen ändert ihr Verhalten nicht wesentlich. SACKUR. [Aetzen mit Essigsäure s. S. 748.]

*Milchsäure* wirkt bei der Konz. 0.05 n. etwa wie 0.25 n.-Essigsäure, bei der Konz. 0.01 n. etwa wie 0.05 n. Essigsäure. SACKUR. — Saure organische Fl. (Wein, Limonade) lösen aus 90% Sn enthaltender Legierung Blei. FORDOS.

*γ) Salzlösungen.* — S. a. oben bei Essigsäure. — 3.5% ige NaCl-Lsg., D. 1.025, löst, wenn die Platten in der Kälte oder mäßiger Wärme vollständig eintauchen, kein Metall aus Legierungen mit 15 T. Pb:4 Sn, 9:4 und 1:4. Die erste Legierung gibt einen bleihaltigen Bodensatz in Spuren, die dritte einen sehr viel größeren als die zweite. Letzteres kehrt sich um beim Kochen, während gleichzeitig Sn mit in den Bodensatz geht. KNAPP (452). Legierungen aus 13 T. Pb und 5 Sn sind ebenso widerstandsfähig wie zinnreiche. POHL. NaCl-Lsg. greift eine Legierung aus 5 T. Pb und 4 Sn nicht an;

löst ans einer mit 1 Pb : 7 Sn und auch aus 2% Pb enthaltender nur Pb, während Sn lediglich beschleunigt oxydiert wird. REICHELT (*Dingl.* 172, (1864) 155).

f) *Verwendung.* — S. a. nnter a) [S. 742/3]. Einzelheiten zu den folgenden sowie viele andere Angaben bei F. PETERS (*Muspratt's Techn. Chem.*, 4. Aufl., Braunschweig 1922, X, 1275); auch *Muspratt* 3. Aufl., IV, 947. — Techn. Eigenschaften der Legierungen: GUETTIER (*Monit. ind.* 1948; *Dingl.* 114, (1849) 133). Zus. chinesischer: BRAUNSCHWEIGER (*N. Repert.* 9, (1860) 72). — Man unterscheidet vierstempliges Sn (1 T. Pb : 32 Sn), dreistempliges (1 : 5), fünfpfündiges (1 : 4), vierpfündiges (1 : 3), zweistempliges oder dreipfündiges (1 : 2), zweipfündiges (1 : 1). *Lötigkeit* nennt der Orgelbauer den Gehalt von 16 oder 14 T. einer Legierung an Sn. — Zinn-(Schnell-, Weich-, Weiß-, Klempner-) *Lote* [mit 36 bis 90% Sn. Zusammenstellung bei STRAHL (*Elektrochem. Z.* 19, (1912/13) 174); M. v. SCHWARZ (*Legier.*, Stuttgart 1920, 89) nsw.] sind wohl schon vor 1000 v. Chr. benutzt worden. F. M. FELDHAUS (*Chem. Ztg.* 34, (1910) 1133). Man unterscheidet „starke“, die erst über 200° vollkommen fl. werden [z. B. 2 T. Pb : 1 Sn], und „schwache“ mit niedrigerem Schmp. (200° bis 180°; 57 bis 80% Sn). M. WAERLERT (*Met.* 1920, 231). Das am leichtesten fl. [Eutektikum] heißt „Sicker-(Sicher-, Tropf-)Lot“. [Alte Angabe.] Gewöhnliches Lot sollte mindestens 45% Sn aufweisen. Zinn Füllen benutztes braucht nur 25% zu enthalten. BUR. STANDARDS (*Chem. Ztg.* 43, (1919) 535). Die größte Festigkeit ergibt ein Lot mit 46% Sn, das, besonders bei Ggw. von 0.25 bis 0.5% Sb, allgemein verwendbar ist. M. L. LISSBERGER (*Bull. Am. Inst. Min. Eng.* 1918, 1759; *C.-B.* 1919, IV, 457). Lötzinn für Konservbüchsen darf in Deutschland nicht mehr als 10% Pb enthalten. Diese bei 210° schm. Legierung eignet sich auch zum Löten anderer Metalle ebenso gut wie die bei 188° schm. mit 30% Pb, die durch verd. Essigsäure stärker angegriffen wird. ROTHE (*Mitt. Techn. Versuchsanst.; Glaser's Ann.* 1889, Nr. 296). Das gewöhnliche Lot kann auch für Al benutzt werden. F. SINGER u. H. BARTHEL (*Engl. P.* 21162, 21. 11. 1892). Geeignet ist Sn mit 5% Pb, Schmp. 280° bis 300°. J. NOVEL (*Compt. rend.* 116, (1893) 256). — Anw. für viele Gegenstände des täglichen Bedarfs. „Calain“ („Calin“) (126 T. Pb, 17.5 Sn, 1.5 Cu, Spuren Zn; oder 86.5% Pb, 12.5 Sn, 1 Cu) benutzen die Chinesen zum Auslegen von Teekisten. BRAUNSCHWEIGER. Stanniol enthält 96.21% Sn, 2.41 Pb, 0.95 Cu, W. KAISER (*Metall.* 8, (1911) 305); 80.8% Pb. E. JOHANSON (*Russ. Z. Pharm.* 22, (1883) 521). „Faluner Diamanten“ („Zinnbrillanten“, „Zinnschnock“) enthalten 60.4% Sn, D. 8.5. SCHÜBERTH (*Hand- u. Hilfsb. f. d. prakt. Metallarb.* 1883, 156). Die „Zinnsoldaten“ enthalten auf 1 T. Pb 1 oder 1 $\frac{1}{3}$  Sn. — *Lagermetall* enthält 80 bis 83% Pb. S. K. PATTESON (*Electrochem. Ind.* 7, (1909) 22); P. YANUSHEWSKI (*J. Soc. Mech. Eng.* 34, (1912) 972). — Zu Gerüsten für Akkumulatorenplatten (auch mit Na und Hg). O. u. A. NEUMANN (*Engl. P.* 184762, 23. 11. 1921). — *Verbleichen* von Schwarzblech mit einer 67% Pb enthaltenden Legierung bei 355° bis 360°. HARTMANN (*Metalltechn.* 46, 52; *Chem. Ztg.* 44, (1920) II, 152).

A<sup>2</sup> *Kolloides Bleizinn.* — El. Zerstäubung der gewöhnlichen Legierungen liefert kolloide Teile von anderer Zus. M. KUTSCHEROW jun. (*Z. Chem Ind. Koll.* 11, (1912) 165).

B. *Sauerstoffhaltige Körper.* a) *Bleistannit* (?). — Alkaliplumbitlsg. wird von Alkalistannitlsg. gefällt. STRENG.

b) *Pb<sup>II</sup> und Sn<sup>IV</sup> enthaltende Körper.* b<sup>1</sup>) *Oxydgemenge.* — Ein Gemisch aus Pb und Sn oxydiert sich beim Schm. an der Luft viel leichter als jedes Einzelmetall, GLAUBER bei VOLHARD (*J. prakt. Chem.* [2] 3, (1870) 25), wegen der Verwandtschaft der beiden entstehenden Oxyde zueinander. Das Gemisch von 1 T. Sn mit 4 bis 5 Pb verbrennt in der Glühhitze wie Kohle und brennt dann von selbst fort, gleich schlechtem Torf, unter B. blumenkohlförmiger Anwüchse. BERZELIUS. In der Legierung enthaltenes Pb erschwert die Verbrennung; Sn hindert sie nicht und scheint dabei in purpurnes Oxyd verwandelt zu werden. FOX (*J. Roy. Inst.* 1, 626). — Die durch Oxydation von Pb-Sn erhaltene zinnhaltige Bleiasche oder bleihaltige Zinnasche schm. für sich oder mit SiO<sub>2</sub> und Alkali zu einem weißen undurchsichtigen Email, das z. B. für Zifferblätter benutzt wird.

b<sup>2</sup>) *Bleistannat.* α) *Wasserfrei* (?). PbSnO<sub>3</sub>. — S. nnter β).

β) *Wasserhaltig.* PbSn(OH)<sub>6</sub>. — Von MOBERG ohne Formel angegeben. — Man versetzt K<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>-Lsg. mit Pb-Salzlsg. (Ausbeute gering), MOBERG (*Berz. J.-B.* 22, (1843) 142), bei gewöhnlicher Temp. mit Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, wäscht mit k. W. und trocknet über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Weißes amorphes Pulver. Verliert bei 100° 0.95% H<sub>2</sub>O, beim Glühen 3 Mol. und wird gelblich. Das gelbliche Pulver ist

vielleicht ein Gemenge von  $\text{SnO}_2$  und  $\text{PbO}$ . Es wird durch k. oder sd. W. in längerer Zeit nicht verändert. Unl. in W. [scheinbar etwas l. MÖBERG]. L. in verd.  $\text{HNO}_3$  ( $\alpha$ -Stannat). I. BELLUCCI u. N. PARRAVANO (*Atti dei Linc.* [5] 13, (1904) II, 339; *Z. anorg. Chem.* 45, (1905) 158).

|                                                 |        | BELLUCCI u. PARRAVANO. |       |       |       |
|-------------------------------------------------|--------|------------------------|-------|-------|-------|
| Sn                                              | 27.72  | 27.37                  | 27.17 |       |       |
| Pb                                              | 48.40  | 48.23                  | 48.25 |       |       |
| O                                               | 11.23  |                        |       |       |       |
| H <sub>2</sub> O                                | 12.65  |                        |       | 11.72 | 11.90 |
| $\text{SnO}_2, \text{PbO}, 3\text{H}_2\text{O}$ | 100.00 |                        |       |       |       |

C. Schwefelhaltige Körper. a) Zinn(2)-bleisulfide.  $\alpha$ ) Hüttenerzeugnis. — In einem Hochofen, in dem bleiglanzhaltige Erze im Gemenge mit Weißblechabfällen verhüttet wurden, wurde unter der Ofensan ein großes bleiglanzartiges Stück von der durchschnittlichen Zus. 2.8% Sn, 87.1 Pb, 9.0 S gef. Es bestand aus einem bleischen Teil mit 99 Pb und 1 Sn und einem sulfidischen mit 4.89 SnS und 95.11 PbS. HEIKE (313).

$\beta$ ) Das System. — Der Schmp. des  $\text{PbS}$  (1106°) sinkt (in N-Atm.) durch SnS stark bis 30% SnS (946°) und 37.4% (910°), dann langsam weiter (880° bei 100% SnS). Die Konz. 30 und 37.4% SnS zeigen scharf ausgeprägte Haltepunkte bei 900° und 898°. Das rechte Ende der Eutektikalen fällt wohl mit der Konz. 38.73% SnS zusammen, sodaß vielleicht die Verb.  $\text{SnPbS}_2$  vorliegt. In festem Zustande bildet PbS Mischkristalle  $\alpha$  mit bis 8% SnS und SnS Mischkristalle  $\beta$  mit bis 61.27% PbS. Die erstern sind u. Mk. nach Ätzen mit w. J-Lsg. dunkel bis schwarz; die letztern bleiben hell oder dunkeln nur ganz wenig an. Ihr Aufbau entspricht, namentlich von 0 bis 50% PbS, durchgängig dem Charakter des SnS. Sie lassen sich leicht von einander abheben, nachdem die Schmelze mit 30% PbS 2 Stdn. bei 700° erhitzt worden ist. Aus Schmelzen mit 40% SnS verflüchtigen sich 2 bis 2.6% aus mit 90% hergestellten 3.7% SnS. W. HEIKE (*Metall.* 9, (1912) 317).

$\gamma$ )  $\text{SnPbS}_2$ . — Vermutliches künstliches s. unter  $\alpha$ ). — Teallit. — Schwarzgraue (Strich schwarz), metallglänzende, graphitähnliche, biegsame, nicht elastische Schuppen. Rhombisch;  $a:b:c=0.93:1:1.31$ ; hauptsächlich  $c\{001\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $p\{221\}$ ; vollkommen spaltbar nach  $c$ ; abfärbend; Härte 1 bis 2; D. 6.36. Schm. im Kölbchen nicht; gibt etwas S ab.  $\text{HNO}_3$  und h. konz.  $\text{HCl}$  zers. — Gef. (Mittel aus 2 gut übereinstimmenden Analysen) 30.39% Sn, 52.98 Pb (0.20 Fe), 16.29 S, Summe 99.86 (ber. 30.51, 53.05, 16.44). G. T. PRIOR (*Miner. Mag.* 14, (1904) 21; *Z. Kryst.* 42, (1907) 310).

b) Zinn(4)-bleisulfat.  $\text{SnPb}(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . — Ist  $\text{PbSnO}_3$ , in dem O durch  $\text{SO}_4$  ersetzt ist, wahrscheinlich  $\text{Sn}[(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2]\text{Pb}$ . — Man löst für sich frisch gefällte  $\alpha$ -Zinnsäure (aus  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder aus  $\text{Na}_2\text{SnCl}_6$  durch verd.  $\text{KOH}$  in der Kälte) und ebensolches  $\text{PbSO}_4$  in h. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , mischt, raucht zur Krist. ab, streicht auf Thon und schlämmt den Rest der Verunreinigungen mit Aceton ab. Die Ausgangsstoffe können in äquimol. Mengen oder im Ueberschuss des einen oder andern genommen werden. — Reguläre Würfel. Das  $\text{H}_2\text{O}$  ist sehr fest gebunden; es verflüchtigt sich vollständig erst unter Zerfall der Verb. W. scheidet  $\alpha$ -Zinnsäure und  $\text{PbSO}_4$  ab. Unl. in  $\text{HCl}$ . — Gef. 18.1% Sn, 30.9 Pb, 43.5  $\text{SO}_4$  (ber. 17.8, 31.0, 43.1). R. F. WEINLAND u. H. KÜHL (*Ber.* 39, (1906) 2953; *Z. anorg. Chem.* 54, (1907) 249, 245).

D. Halogenhaltige Körper. a) Zinnbleifluoride.  $a^1$ ) Zinn(2)-Verbindung. — Wohl Bleifluorstannit. — Nur in Lsg. bekannt. — Man trägt SnS in w.  $\text{HF}$  ein und neutralisiert die überschüssige  $\text{HF}$  durch  $\text{PbCO}_3$ . — Die Lsg. enthält wenig Pb; gibt die gewöhnlichen Rkk. auf Sn und läßt bei der Elektrolyse oder durch  $\text{H}_2\text{S}$  Zinn neben Blei fallen. F. FISCHER u. K. THIELE (*Z. anorg. Chem.* 67, (1910) 310).

a<sup>2</sup>) *Zinn(4)-Verbindung.* α)  $\text{SnFl}_4, \text{PbFl}_2, 3\text{H}_2\text{O}$ . *Bleifluorstannat.*  $\text{PbSnFl}_6, 3\text{H}_2\text{O}$ . — Aus Bleistannatlg. und HFl. Ausbeute klein. — Vier- oder achtseitige Blättchen; monoklin prismatisch. 0.7485 : 1 : 0.8549;  $\beta = 104^\circ 18'$ . Formen: c {001}, m {110},  $\omega$  {111}, q {011}, b {010}, r {101},  $\sigma$  {102}. Häufig gestreift, zumal c, parallel a-Achse. (010) : (110) =  $54^\circ 3'$ ; (001) : (011) =  $39^\circ 38'$ ; (001) : (101) =  $40^\circ 48'$ ; (001) : (111) =  $62^\circ 34'$ ; (111) : (111) =  $64^\circ 16'$ ; (001) : (102) =  $32^\circ 48'$ . [Ber. von GOSSNER; vgl. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1906, I, 554).] Gewöhnlich sehr dünne perlmutterglänzende Blättchen, die isomorph mit der Ba-Verb. sind; aus übersättigten Lsgg. warzenförmige Kristalle. Die letztern haben vielleicht weniger Kristall-W., obgleich die Analyse (wegen der eingeschlossenen Mutterlauge) dieselben Werte wie bei den andern gibt. — Ll. Bildet leicht übersättigte Lsgg. Beim Umkrist. teilweise zers. unter Abscheidung von  $\text{PbFl}_2$ , das etwas  $\text{SnFl}_4$  zurück hält. Die Abscheidung wird durch HFl befördert. CH. DE MARIIGNAC (*Compt. rend.* 46, (1858) 854; *Ann. Min.* [5] 15, (1859) 254; *Ann.* 107, (1858) 96; *Oeuvres compl.* I, 623).

|                                         | MARIIGNAC. |        |       |       |
|-----------------------------------------|------------|--------|-------|-------|
| Pb                                      | 207        | 41.99  | 40.84 | 41.56 |
| Sn                                      | 118        | 23.94  | 24.86 | 24.42 |
| 6Fl                                     | 114        | 23.12  |       |       |
| 3H <sub>2</sub> O                       | 54         | 10.95  |       |       |
| PbSnFl <sub>6</sub> , 3H <sub>2</sub> O | 493        | 100.00 |       |       |

Die erste Analyse von Blättchen, die zweite von Warzen. MARIIGNAC.

β) *In Lösung.* — Reine  $\text{H}_2\text{SiFl}_6$ -Lsg. (durch Lösen von  $\text{SnS}_2$  in überschüssiger HFl unter anfänglichem geringen Erwärmen, Fällen der Verunreinigungen aus der schwach gelblichen Fl. durch etwas  $\text{PbCO}_3$ , Filtrieren und Verjagen des  $\text{H}_2\text{S}$  durch einen kräftigen Luftstrom) löst  $\text{PbCO}_3$  ohne Rückstand. — Die Lsg. (97 g Pb/l und von anderer Konz.) scheidet bei der Elektrolyse kein Sn, aber die ber. Menge Pb als weißen zusammenhängenden Ueberzug auf der Pb-Blechkathode ab. FISCHER u. THIELE (311).

b) *Zinn(2)-bleichlorid.* —  $\text{SnCl}_2$  und  $\text{PbCl}_2$  sind fl. und fest vollständig mischbar. G. HERRMANN (*Z. anorg. Chem.* 71, (1911) 267); C. SANDONNINI u. G. SCARPA (*Atti dei Linc.* [5] 20, (1911) II, 62). Die Temp. der beginnenden Krist. steigt vom Schmp. des  $\text{SnCl}_2$  durch  $\text{PbCl}_2$  fast proportional der zugesetzten Menge. Die der beendeten ist konvex gegen die Konz.-Achse. Sie ist nur durch die Erhitzungskurve feststellbar, in der ein scharfer Knick den Beginn des Schm. anzeigt. HERRMANN. Nach ihm:

|            |        | 0   | 10  | 20  | 30  | 40    | 50  | 60  | 70    | 80    | 90  | 100    |
|------------|--------|-----|-----|-----|-----|-------|-----|-----|-------|-------|-----|--------|
| t°, Krist. | Anfang | 501 | 471 | 452 | 429 | 403.5 | 379 | 356 | 334.7 | 302.5 | 275 | 247.2  |
|            | Ende   | 501 | 436 | 395 | 357 | 324   | 309 | 285 | 255   | 243   | 241 | 247.2; |

nach SANDONNINI u. SCARPA:

|    |                   | 0   | 7.06 | 14.6 | 22.7 | 31.0 | 40.7 | 50.30 | 61.3 | 73.1 | 85.8 | 100 |
|----|-------------------|-----|------|------|------|------|------|-------|------|------|------|-----|
| t° | Beginn der Krist. | 250 | 270  | 298  | 328  | 350  | 378  | 403   | 430  | 450  | 473  | 495 |
|    | Ende              | "   | "    | 259  | 287  | 319  | 339  | 378   | 393  | 420  | 440  | 461 |
|    | " "               |     |      |      |      |      |      |       |      |      |      |     |

— Alle Schmelzkuchen zeigen denselben Bruch. HERRMANN.

c) *Zinn(2)-bleijodid.*  $\text{SnPbJ}_4, x\text{H}_2\text{O}$ . α) *Wasserfrei.* — [Wohl aus β) (bei  $100^\circ$ ?). P.] Bildungswärme  $\text{SnJ}_2, \text{PbJ}_2 = +12.1$  WE. — Lösungswärme (in 40 T. W. von  $15^\circ$ )  $+12.7$  WE. A. MOSNIER (*Ann. Chim. Phys.* [7] 12, (1897) 416).

β) *Mit 8 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Aus der mit  $\text{PbJ}_2$  gesättigten sd. Lsg. von  $\text{SnJ}_2$  in rauchender HJ nach dem Filtrieren beim Erkalten. Bildungswärme  $+8.8$  WE. — Feine Nadeln. Lösungswärme  $-7.5$  WE. — W. zers. MOSNIER (415).

| MOSNIER.                             |        |       |       |
|--------------------------------------|--------|-------|-------|
| Sn                                   | 12.07  | 11.92 | 12.00 |
| Pb                                   | 21.18  | 21.22 | 21.2  |
| J                                    | 51.99  | 51.65 | 51.75 |
| H <sub>2</sub> O                     | 14.76  | 14.70 | 14.65 |
| SnPb <sub>4</sub> ,8H <sub>2</sub> O | 100.00 | 99.49 | 99.60 |

E. *Phosphorhaltiges Bleizinn*. — Aehnlich der Phosphorbronze. KRUPP (*Die Legierungen*, 3. Aufl., 1909, 204).

F. *Leichtmetallhaltiges Bleizinn*. a) *Bleizinnkalium*. — Wie Pb-Sb-K [S. 709.] HANEMANN u. STOCKMEYER.

b) *Bleizinnnatrium*. — Man schm. Pb in einem dickwandigen Eisentiegel ein, gibt Sn zu, läßt bis zum beginnenden Erstarren abkühlen und trägt nach und nach Na ein. Durch die frei werdende Verbindungswärme wird das Bad eben noch fl. gehalten. So werden größere Verluste durch Oxydation vermieden. J. GOEBEL (*Z. anorg. Chem.* 106, (1919) 209 [I]). — Sn erniedrigt lediglich den Schmp. von Pb-Na, läßt aber bis 6% Sn den allgemeinen Gefügebau ungeändert: die Konz. des binären Eutektikums und die Mischkristallgrenzen werden nicht geändert. J. GOEBEL (*Z. Ver. d. Ing.* 63, (1919) 428 [II]). Bei Erhöhung des Sn-Gehalts (bis auf 15%) dürfte Sn als Gefügebestandteil erscheinen. GOEBEL (II, 430). — Langsame Abkühlung (Einsetzen des Tiegels mit der Probe in einen auf 320° vorgewärmten Graphittiegel) der Schmelzen mit bis 6% Sn (Mischkristalle) und bis 4% Na unter Einleiten von H ergibt den eutektischen Punkt bei 2.7% Na (wie bei Pb-Na) und bei 296°. Die Pb-Sn-Mischkristalle lösen (wie Pb) nur etwa 0.8% Na. Das Ansteigen der Linie der beginnenden Erstarrung über 3% Sn deutet auf eine Verb. in der Nähe. GOEBEL (I, 224). — Seigerung und Lunkerbildung sind schwach, letztere bei höherem Sn-Na-Gehalt stärker. GOEBEL (I, 228). — Die Härte wird gleich der des Pb-Na erst bei höherem Na-Gehalt; die größte liegt bei 6% Sn und 1.5 bis 2.5 Na, nach Brinell (4 mm, 20 kg, 20 Sek.) bei 36, 38, 36, während Pb-Na 33 Härtegrade schon bei 0.8% Na hat [S. 562]. In den Legierungen von Pb mit 4% Na steigt die Härte durch Sn nicht oder außerordentlich wenig, entgegen dem Einfluß, den Hg ausübt. GOEBEL (II, 428). — Beim Stauchen nimmt die Höhenverminderung der Probekörper des Pb-Na mit wachsendem Zusatz an Sn zunächst mehr, dann weniger ab. Viel beträchtlicher ist die Abnahme bei Pb-Sn durch Na (im Mittel 50% durch 0.5% Na). Sie geht aber nur bis 1.5% Na (etwa 11% von 2% Sn ab). Zur B. von Rissen beim Stauchen neigen besonders die Legierungen mit 1% Na. Bei den über 1.5% Na enthaltenden drückt Zusatz von Sn die Neigung herab. GOEBEL (II, 429). — Die Zähigkeit (Biegefähigkeit) von Pb-Na wird durch Sn bedeutend erhöht. Sie nimmt bei gleichem Sn-Gehalt mit steigendem Na-Gehalt ab, langsamer bei 4 bis 6% Sn als bei 1 bis 3. Der Biegewinkel, bei dem Reiß oder Bruch auftritt, beträgt z. B. bei 1% Sn und 0.5 Na 90°, 2.5 Na 20°; 4% Sn und 0.5 Na >90°, 2.5 Na 25°; 6% Sn und 0.5 Na >90°, 2.5 Na 30°. GOEBEL (II, 429). — Die Angreifbarkeit des Pb-Na durch W. [S. 563] hebt Sn nicht auf, weil es nicht die Ungleichförmigkeit des Gefüges beseitigt. GOEBEL (II, 430). — Wie Pb-Sn-Na [S. 710]. HANEMANN u. STOCKMEYER. Legierungen mit bis 5% Sn und unter 4% Na sind weniger spröde als Pb-Na und chem. widerstandsfähiger. Etwas Cu erhöht die Härte. W. STOCKMEYER u. H. HANEMANN (*D. R.-P.* 306 892, 14. 9. 1915).

c) *Bleizinnbaryum*. — Zu Lagermetallen aus Pb mit 2 bis 4% Ba [S. 579] kann Sn (allein oder mit andern Metallen) gesetzt werden. METALLBANK u. METALL.-GES. A.-G. (*D. R.-P.* 301 380, 19. 1. 1917; *Schweiz. P.* 86 588, 4. 2. 1920).

d) *Bleizinncalcium*. — Eine Legierung mit 47.5% Pb, 47.5 Sn und 5 Ca ist als Aluminiumlot geeignet. CH. G. CARROLL u. W. H. ADAMS (*Am. P.* 906383, 19. 11. 1907).

e) *Bleizinnmagnesium*. e<sup>1</sup>) *Allein*. — Das ternäre System ergibt bei thermischer und mkr. Unters. außer den reinen Bestandteilen die Verb.  $\text{SnMg}_2$  (783°) und  $\text{PbMg}_2$  (551°) sowie Mischkristalle  $\alpha$  (gesättigt mit 57% Pb, 21 Sn, 22 Mg), die bei 570° mit der Schmelze aus 79.5 Pb, 1.2 Sn und 19.3 Mg Mischkristalle  $\beta$  bilden, deren gesättigter fast wie die Schmelze zusammengesetzt ist. Das Eutektikum [Sn, Pb,  $\alpha$ ] mit 30 Pb, 68.5 Sn und 1.5 Mg schm. bei 166°; [Pb,  $\alpha$ ,  $\beta$ ], mit 97 Pb, 3 Mg bei 248°; [Sn,  $\alpha$ ,  $\beta$ ] mit 67 Pb, 33 Mg bei 467°. A. v. VEGESACK (*Z. anorg. Chem.* 54, (1907) 388). Graphische Darst. im rechtwinkligen Koordinatensystem: W. HOMMEL (*Z. Met.* 13, (1921) 462). — Sn macht das durch weniger als 1% Mg gehärtete Pb wieder weich. C. O. THIEME (*J. Ind. Eng. Chem.* 12, (1920) 446). Viele Legierungen sind porig, sehr spröde und brüchig und oxydieren sich schnell an feuchter Luft. VEGESACK (413). Sn vermindert die chem. Widerstandsfähigkeit von Pb-Mg. W. STOCKMEYER u. H. HANEMANN (*D. R.-P.* 306892, 14. 9. 1915). — Wie Pb-Sb-Na [S. 710]. HANEMANN u. STOCKMEYER.

e<sup>2</sup>) *Mit Natrium*. — Wie Pb-Sn-Na. HANEMANN u. STOCKMEYER.

f) *Bleizinnaluminium*. — Man schm. in Leuchtgas-Atm. Al, fügt Pb und Sn zu, rührt kräftig, gießt, schm. um, reibt, solange die M. vor dem vollständigen Schm. noch pastig ist, am Tiegelboden mit einem h. Pistill aus feuerfestem Thon, bringt durch Steigerung der Temp. in vollständigen Fluß, rührt kräftig, erhält noch einige Zeit in ruhigem Fluß und gießt. Es oxydiert sich hauptsächlich Pb. Das  $\text{PbO}$  verhindert  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{1}{3}$  der Legierung am Zusammenfließen. C. R. A. WRIGHT (*Proc. Roy. Soc.* 52, (1892/3) 14). — In den Legierungen ist Pb mit Al beschränkt, Sn mit Pb einerseits und mit Al andererseits unbegrenzt mischbar. C. R. A. WRIGHT u. C. THOMPSON (*Proc. Roy. Soc.* 48, (1890) 26); C. R. A. WRIGHT (*J. Soc. Chem. Ind.* 13, (1894) 1017). [S. a. Pb-Zn-Sb, S. 735.] Läßt man die gut durchgerührte Schmelze 7 bis 8 Stdn. bei 800° ruhig stehen [vgl. Pb-Sn-Zn, S. 780], so bleibt sie gleichförmig, wenn der Gehalt an Sn nicht unter 62.6% beträgt. Dann nähert sich das Verhältnis Pb:Al in der Schmelze der Formel  $\text{PbAl}_7$  (gef. aus der 19.4% Pb, 62.6 Sn und 18 Al enthaltenden Legierung 51.9 Pb, 48.1 Al; ber. 52.3, 47.7). Die andern Schmelzen sondern sich in je zwei Schichten. Diese für sich schnell abgekühlt liefern je eine leichtere Legierung, die eine gesättigte Lsg. von Pb in Al-Sn ist, und eine schwerere, eine gesättigte Lsg. von Al in Pb-Sn. Die Löslichkeit des Pb in Al-Sn und des Al in Pb-Sn steigt mit zunehmendem Sn-Gehalt der Schmelzen. Die kritische Kurve ist im Dreieck-Diagramm durch die Endpunkte von Linien gegeben, die bei wachsender Sn-Menge die Zahlen für den Al-Gehalt in den leichtern mit dem entsprechenden Pb-Gehalt in den schwerern [s. die Tabelle] verbinden. Das Sn verteilt sich auf die beiden Legierungen nach seiner Menge und nach dem Verhältnis Pb:Al. Sein Ueberschuß in der leichtern Legierung über den Gehalt in der schwerern hat einen positiven Höchstwert, der in der schwerern Legierung bei einem der Verb.  $\text{Pb}_3\text{Sn}$  nahe liegenden Verhältnis Pb:Sn erreicht wird (gef. aus jener Legierung 83.61% Pb, 15.97 Sn; ber. 84.03, 15.97), und einen negativen. Beispielsweise [andere Legierungen im Original] ist der

| Sn-Ueberschuß<br>in % | in der leichtern Legierung |       |       | gegen die schwerere Legierung |       |       |
|-----------------------|----------------------------|-------|-------|-------------------------------|-------|-------|
|                       | Pb                         | Sn    | Al    | Pb                            | Sn    | Al    |
| + 1.65                | 1.86                       | 6.25  | 91.89 | 95.33                         | 4.60  | 0.07  |
| + 3.33                | 2.33                       | 14.50 | 83.17 | 88.77                         | 11.17 | 0.06  |
| + 7.75                | 2.22                       | 20.26 | 77.52 | 87.43                         | 12.51 | 0.06  |
| + 11.03               | 2.99                       | 27.00 | 70.01 | 83.61                         | 15.97 | 0.42  |
| + 5.73                | 5.02                       | 39.37 | 55.61 | 65.35                         | 33.64 | 1.01  |
| - 0.07                | 5.58                       | 45.34 | 49.08 | 51.89                         | 45.41 | 2.70  |
| - 7.05                | 5.78                       | 48.11 | 46.11 | 39.73                         | 55.16 | 5.11  |
| - 9.59                | 9.38                       | 54.62 | 36.00 | 24.52                         | 64.21 | 11.27 |
| - 5.93                | 15.00                      | 59.14 | 25.86 | 23.06                         | 65.07 | 11.87 |
| - 3.65                | 17.04                      | 60.27 | 22.69 | 21.78                         | 63.92 | 14.30 |

Auf der Al-Seite scheint die Neigung zur B. von  $\text{SnAl}_4$  (gef. aus der 6% Pb, 49 Sn, 45 Al enthaltenden Legierung 52.1 Sn, 47.9 Al; ber. 52.2, 47.8) vorhanden zu sein. WRIGHT (16). —  $\text{HNO}_3$  greift die Al-reichen Legierungen sehr schwer an. WRIGHT (15). — Aluminiumlot aus 3.2 T. Pb, 12.8 Sn, 1 Al. J. CAYORCA (*Am. P.* 1161612, 11. 5. 1915).

G. *Siliciumhaltige Körper.* — *Kaliumbleisilikatstannat.* — Ueber eine email-artige M. s. unter B, b<sup>1</sup>) [S. 761].

H. *Arsenhaltige Legierungen.* — Zusatz einer Legierung aus etwa gleichen Teilen Sn und As zu Pb liefert ein gutes Lagermetall. W. ZIMMER (*D. R.-P.* 299 769, 9. 4. 1916). S. a. S. 771, Z. 15 bis 13 v. u.

J. *Antimon mit Blei und Zinn.* a) *Bleizinnantimon.* a) *Herstellung und Gießen.* — 1. Man schm. und mischt möglichst weit unter dem Schmp. des Pb unter Holzkohle, HALFMANN (*Glaser's Ann.* 1916, 81); schm. Sn-Sb unter KCN, fügt Pb hinzu, schüttelt, hört kurz darauf zu heizen auf und läßt langsam im Gasofen abkühlen. So wurde eine Legierung mit 10% Pb, 67.5 Sn und 22.5 Sb aus 90 T. einer Legierung mit 75 Sn und 25 Sb durch 10 T. Pb hergestellt. W. CAMPBELL (*J. Am. Chem. Soc.* 26, (1904) 1308 [I]). Man fügt feines Sb-Pulver zu der gemischten Pb-Sn-Schmelze. J. HOYLE (*Engl. P.* 2783, 22. 10. 1870). — Seigerung, HEYN u. BAUER, und langsame Diffusion des Pb in Sn-Sb, LOEBE, erschweren die Herst. gleichförmiger Legierungen. Die harten Einschlüsse reichern sich oben an. J. CZOCHRALSKI (*Z. Met.* 12, (1920) 379). [S. a. unter ε), S. 770.] Man gießt [s. dazu auch BAUER unter ε), S. 770] unter dem Schmp. des Sn in eine auf 100° angewärmte Form und läßt so langsam erkalten, daß die mkr. Kristallkörner 0.24  $\mu$  groß werden. HAGUE (*Engng.* 89, (1910) 826). Man gießt bei 450° bis 470° und läßt möglichst schnell ohne Erschütterung der Form abkühlen. HALFMANN. Das schnelle Abkühlen zwischen der Temp. der beginnenden und vollendeten Erstarrung ist zur Unterdrückung oder Verminderung der Seigerung [s. oben] notwendig. HEYN u. BAUER (230); BAUER (557). [Ueber Gießen s. a. *Metalltechn.* 40, (1914) 18; J. C. WORK (*School Min., Nov.* 1914); unter Druck: CH. PACK (*Met. Ind. N. Y.* 18, (1920) 410).]

β) *Konstitution.* — Die thermische Unters. des Systems wird dadurch erschwert, daß bei der Krist. meist kein vollständiges Gleichgew. sich einstellt, weil die Diffusionsgeschwindigkeit in den Mischkristallen weit hinter der normalen Abkühlungsgeschwindigkeit zurückbleibt, und dadurch, daß die bei der Krist. der ternären Schmelzen sich bildenden Phasen stark zur örtlichen Entmischung neigen. — Die drei Arten Mischkristalle des Systems Sn-Sb sind in Pb gel. Sie bilden in den 4 primären Schmelzflächen des dreiseitigen Prismas, das die Raumfigur des Systems darstellt, drei nach der Sn-Pb-Seite abfallende Flächen der Krist. Diese werden von der vierten, die sich vom Schmp. des Pb nach der Sn-Pb-Seite senkt und der Krist. des Pb entspricht, in einer Rinne geschnitten, die vom



eutektischen Punkt des Systems Pb-Sb anfangs bei  $245^{\circ}$  praktisch wage- recht verläuft und dann allmählich durch den Raum bis zum eutektischen Punkt des Systems Sn-Pb abfällt. Zwei wagerechte Ebenen des non-varianten Gleichgew., die den Existenzgebieten je zweier gesättigter Sn-Sb-Mischkristallarten angehören, liegen bei  $245^{\circ}$  und  $191^{\circ}$ . Ein ternärer eutektischer Punkt ist nicht vorhanden. Die meisten techn. verwendeten Legierungen liegen in ihrer Zus. nahe der Grenzkurve im Gebiete der primären Sb-reichen Sn-Sb-Mischkristalle und werden dadurch wertvoll, daß die sekundäre Phase, ähnlich einem binären Eutektikum, harte und weiche Bestandteile in sehr feiner Verteilung enthält. R. LOEBE (*Metall.* 8, (1911) 48). — Zwischen Sn und mit 10% Sb gesättigtem  $\alpha$ -Sn liegt ein Haltepunkt bei  $244^{\circ}$ . Nach der Sb-Seite zu folgt einer bei  $422^{\circ}$  und dann die Verb. SnSb. Der untere Haltepunkt (zweite Umwandlungspunkt) des Systems liegt bei  $190^{\circ}$  und entspricht entweder einer Legierung mit 40% Pb, 57.5 Sn und 2.5 Sb oder einer mit etwas mehr (aber nicht über 3%) Sb. W. CAMPBELL (*Metall.* 9, (1912) 422 [II]; *Bull. Am. Inst. Min. Eng.* 1912, 1381; *Trans. Am. Inst. Min. Eng.* 44, (1913) 830). Mikrographisch ergibt sich ein oberer ternärer Rk.-Punkt R bei 80% Pb, 10 Sn und bei  $245^{\circ}$  (etwa  $2^{\circ}$  unter dem Eutektikum Pb-Sb) sowie ein unterer Haltepunkt P bei 40 Pb, 57.5 Sn und bei  $189^{\circ}$ . W. CAMPBELL u. ELDER (*School Min.* 32, (1911) 244; *J. Soc. Chem. Ind.* 30, (1911) 693). Dies ist zu bestätigen, CAMPBELL (II); nur für R. P liegt bei 36.5 Pb und 60.5 Sn. LOEBE. — Bezeichnet  $E_1$  die Schmelze mit 36% Pb und 64 Sn,  $E_2$  die mit 87 Pb und 13 Sb, b die mit 80 Pb, 10 Sn und 10 Sb, d die mit 42.5 Pb, 53.5 Sn und 4 Sb, Pb reines Blei und unter den Mischkristallen P( $\alpha$ ) die von Pb mit 0 bis 18% Sn,  $\alpha$  die von Sn mit 0 bis 10 Sb,  $\beta$  die von Sb mit 47 bis 50 Sn,  $\delta$  die von Sb mit 0 bis 10 Sn, so ergeben sich nach beendetem Erstarren bei Eintritt vollkommenen Gleichgewichts: I. zwischen  $E_2$  ( $245^{\circ}$ ) und b ( $242^{\circ}$ ):  $\delta$ , das Eutektikum (porphyrische) [Pb +  $\delta$ ]; Pb, [Pb +  $\delta$ ]; II. bei b ( $242^{\circ}$ ):  $\delta$ , [Pb +  $\delta$ ], [Pb +  $\beta$ ];  $\delta$  +  $\beta$ , [Pb +  $\beta$ ]; [Pb +  $\beta$ ]; Pb, [Pb +  $\delta$ ], [Pb +  $\beta$ ]; III. zwischen b ( $242^{\circ}$ ) und d ( $184^{\circ}$ ):  $\beta$ , [Pb +  $\beta$ ]; Pb, [Pb +  $\beta$ ]; IV. bei d ( $184^{\circ}$ ):  $\beta$ , [Pb +  $\beta$ ], [Pb +  $\alpha$ ];  $\beta$  +  $\alpha$ , [Pb +  $\alpha$ ]; Pb, [Pb +  $\beta$ ], [Pb +  $\alpha$ ]; V. zwischen d ( $184^{\circ}$ ) und  $E_1$  ( $181^{\circ}$ ): [Pb( $\alpha$ ) +  $\alpha$ ];  $\alpha$ , [Pb( $\alpha$ ) +  $\alpha$ ]; Pb( $\alpha$ ), [Pb( $\alpha$ ) +  $\alpha$ ]. E. HEYN u. Ö. BAUER (*Unterss. über Lagermetalle, Sb-Pb-Sn-Legierungen, Berlin 1914*; zugleich *Beihft der Verh. Ver. Gewerbfl.* 1914, 32); O. BAUER (*St. Eisen* 35, (1915) 446). [S. a. die graphische Darstellung dieser Ergebnisse im rechtwinkligen Koordinatensystem und verschiedene Mikrophotogramme bei W. HOMMEL (*Z. Met.* 13, (1921) 459).] Die Legierung mit 5% Sn und 15 Sb hat harte Einschlüsse von SnSb in einer Grundmasse aus dem Doppelutektikum [Pb,  $\delta$ -SnSb (10% Sn)], [Pb,  $\beta$ -SnSb (50% Sn)]. CZOCHRALSKI (374). — Das Eutektikum mit 80% Pb, 10 Sn, 10 Sb schm. bei  $245^{\circ}$ . M. WAHLERT (*Met.* 1920, 231). — Schm. man Pb mit 25, 33 und 75% Sn ein, legt darauf Sb und schm. durch Erhitzen von oben erneut, so diffundieren die Schichten ineinander, und man erhält in der Mitte bei 25% Sn ein Eutektikum, dessen Menge bei etwa 15% Sn am größten sein würde; bei 35% Sn ein stark vermindertes in Häufchen mit pseudo-kristallinischen Umrissen; bei 75% Sn kubische Kristalle von SnSb. Dieselben erscheinen über dem zuerst erwähnten ternären Eutektikum, wenn man Sn in Pb-Sb mit 12% Sb diffundieren läßt. Auf diese Weise läßt sich leicht Sb, auf die erste Sn im Pb nachweisen. LE GRIS (*Rev. Mét.* 8, (1911) 614, 620, 622).

γ) *Farbe, Gefüge und Dichte.* — Die Legierungen sind silbergrau bis blaugrau. HEYN u. BAUER (60); BAUER (448). — Das *Gefüge* [s. a. HEYN u.

BAUER unter  $\beta$ ), sowie unter  $\epsilon$ ) des Eutektikums besteht bei starker Vergrößerung aus verhältnismäßig dicken abwechselnden Lagen eines harten und eines weichen Bestandteils. Beim Ätzen tritt glänzende perlitähnliche Struktur auf, die besonders bei 80% Pb, 5 Sn, 15 Sb schön krist. ist. J. E. STEAD (*J. Soc. Chem. Ind.* 16, (1897) 509). Gibt man Letternmetall für kleine Typen mit 60% Pb, 15 Sn, 25 Sb (weiß, bröckelnd, von grobkristallinischem Bruch, Härte 2.2) eine schön krist. Fläche, indem man etwa 10 g auf einem Scherben schm. und die Oxydhaut mit Papier abstreift, so sieht man unter schwacher Vergrößerung spiegelnde gleichseitige Dreiecke (200 bis 250  $\mu$ ; Härte 1.8; Pb-Sb), die als Oktaeder zu deuten sind, und weniger glänzende Quadrate (120 bis 150  $\mu$ ; Härte 2.4, Sn-Sb), die durch ziemlich große, etwas eingesunkene Zwischenräume mit geflossenem mehr grauen Metall (Härte 1.5) getrennt sind. Diese Grundmasse wird nach dem Polieren, wobei die Dreiecke durch Abbröckeln der Ecken zu Sechsecken werden, durch HCl am stärksten geätzt und zeigt dann körniges fein kristallinisches Gefüge. H. BEHRENS (*Das mkr. Gefüge der Metalle u. Legier.*, Hamburg u. Leipzig 1894, 60). Reibt man den Schliff mit einem Tropfen Seifenwasser oder Petroleum auf Spiegelglas, so verschwindet die Zeichnung, weil die härtern Kristalle niedergedrückt und Teilchen der weichern Legierung über die ganze Fläche verschleppt werden. BEHRENS (62). Das fein kristallinische Magnolia-Antifriktionsmetall aus 77.8% Pb, 5.9 Sn, 16.3 Sb, mit reichlicher fein körniger Grundmasse zeigt u. Mk. neben den Pb-Sb-Oktaedern (20 bis 30  $\mu$ ) kleine und spärlich gesäte Sn-Sb-Würfel. BEHRENS (61). — *Dichte* der Legierung mit 5% Sn und 15 Sb (auch mit Cu) 10 bis 11. CZOCHRALSKI (386).

$\delta$ ) *Mechanische Eigenschaften.* — Die mech. Eigenschaften liegen im großen und ganzen zwischen denen von Pb-Sb und Babbittmetall. HAGUE. Der Widerstand gegen Belastung ist ziemlich klein, aber wegen des Sn größer als bei Pb-Sb. Dieses wird durch Sb zähe und hart, ohne daß seine Sprödigkeit steigt. G. H. CLAMER (*J. Franklin Inst.* 156, (1903) 49; *J. Soc. Chem. Ind.* 22, (1903) 912). Sn verbessert von 5 bis 6% ab *Härte* und *Druckfestigkeit* von 12% Sb enthaltendem Hartblei. M. DREIFUSS (*Z. Elektrochem.* 28, (1922) 100). Sn-Sb wird durch Pb spröde. CHAUDET. Die Legierungen sind brüchig und schwach. Die allgemeinen mech. Eigenschaften der Legierungen mit weniger als 15% Sn werden durch höchstens 10% Sb begünstigt; scheinen am besten in der Umgebung dieser Zus. zu sein. Die Härte steigt mit wachsendem Sb-Gehalt, anscheinend bis zu einem Höchstwert bei 70% Pb, 10 Sn, 20 Sb. Im einzelnen [Auswahl]:

| Zus. in % |      |      | Fließgrenze<br>t/Quadratzoll<br>[1 = 1.57<br>kg/qmm] | Festigkeit<br>t/Quadratzoll | Dehnung<br>% | Stauchung<br>um 50%<br>Last in tons | Brinellhärte<br>(10 mm Kugel,<br>200 kg) |
|-----------|------|------|------------------------------------------------------|-----------------------------|--------------|-------------------------------------|------------------------------------------|
| Pb        | Sn   | Sb   |                                                      |                             |              |                                     |                                          |
| 88        | 4.1  | 7.9  | 2.14                                                 | 2.41                        | 1.5          | 12.7                                | 15.2                                     |
| 76.8      | 14.8 | 8.4  | 2.81                                                 | 3.08                        | 1.0          |                                     | 18.0                                     |
| 85.2      | 4.6  | 10.2 | 4.01                                                 | 6.17                        | 10.5         | 12.6                                | 23.2                                     |
| 64.2      | 5.9  | 29.9 | 3.75                                                 | 5.62                        | 1.0          | 6.5                                 | 28.8                                     |
| 68.8      | 9.1  | 22.1 | 4.55                                                 | 4.55                        |              | 9.8                                 | 37.0                                     |

O. W. ELLIS (*Inst. Met.; Engng.* 105, (1918) 298; *Z. Met.* 12, (1920) 70). — Eigenschaften [Quellen und andere Legierungen im Original] nach HEYN u. BAUER (224); BAUER (554):

| Zus. in % |    |    | Zustand nach schneller Abkühlung bei +20°         |                            |                    |                                   | Erstarrungs-                         |              |            |     |     |
|-----------|----|----|---------------------------------------------------|----------------------------|--------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|--------------|------------|-----|-----|
| Pb        | Sn | Sb | Kugeldruck-Härte<br>kg<br>bei 0.05 mm<br>Eindruck | Stauchverss.               |                    | Druckverss.                       |                                      | Anfang<br>t° | Ende<br>t° |     |     |
|           |    |    |                                                   | Spez. Schlagarb. cm kg/ccm | Schlagfest. kg/qmm | Höhenvermind. des Probeylinders % | Spannung bei 2° Höhenvermind. kg/qmm |              |            |     |     |
| 90        | 2  | 8  | 15                                                | >>                         | 800                | 9.0                               | >>                                   | 35           | 530        | 268 | 242 |
| 87        | 6  | 7  | 15                                                | >>                         | 600                | 11.0                              | >>                                   | 35           | 570        | 268 | 242 |
| 85        | 5  | 10 | 18                                                | >>                         | 700                | 12.4                              | >>                                   | 35           | 700        | 250 | 242 |
| 80        | 4  | 16 | 21                                                | >>                         | 500                | 13.3                              | >>                                   | 45           | 780        | 275 | 242 |
| 80        | 10 | 10 | 22.5                                              | >>                         | 600                | 15.0                              | >>                                   | 35           | 815        | 242 | 242 |
| 76        | 14 | 10 | 22                                                | >>                         | 700                | 14.9                              | >>                                   | 35           | 730        | 239 | 184 |
| 70        | 20 | 10 | 20                                                | >>                         | 700                | 13.0                              | >                                    | 35           | 650        | 234 | 184 |
| 70        | 10 | 20 | 31                                                | >>                         | 300                | 17.7                              | >                                    | 27.5         | 1030       | 289 | 242 |
| 68        | 15 | 17 | 27                                                | >>                         | 400                | 17.0                              | >                                    | 30           | 950        | 273 | 242 |
| 56        | 36 | 8  | 14                                                | >                          | 800                | 12.0                              | >                                    | 32.5         | 500        | 231 | 184 |
| 50        | 40 | 10 | 15                                                | >                          | 800                | 13.4                              | >                                    | 32.5         | 500        | 241 | 184 |
| 50        | 35 | 15 | 20                                                | >                          | 450                | 15.9                              | >                                    | 25           | 735        | 271 | 184 |
| 42        | 46 | 12 | 17                                                | >                          | 800                | 15.0                              | >                                    | 40           | 650        | 255 | 184 |
| 37        | 38 | 25 | 30                                                | >                          | 300                | 23.0                              | >                                    | 15           | 1100       | 321 | 184 |
| 10        | 75 | 15 | 26                                                | >>                         | 1000               | 20.0                              | >                                    | 30           | 830        | 279 | 184 |
| 5         | 75 | 20 | 28                                                | >>                         | 1000               | 22.7                              | >                                    | 25           | 930        | 309 | 184 |

— Die Härte von schnell abgekühlten Blöckchen, die kleine Saugtrichter und bei mehr als 30% Sb vielfach kleine Lücken und Poren aufweisen [vgl. unter e), S. 770], erreicht einen Höchstwert bei 10% Pb, 30 Sn, 60 Sb. Die von Pb-Sb wird durch Sn [vgl. die Abbildung bei LE GRIS (618)], die von Sn-Sb durch Pb und die von Pb-Sn durch Sb wesentlich gesteigert. Setzt man zu Pb-Sb mit weniger als 25% Sb allmählich Sn, so steigt die Härte zunächst, nimmt dann allmählich ab, wächst wieder zu einem zweiten Höchstwert und fällt schließlich schnell zu der des reinen Sn-Sb. Anlassen bei 150° macht die zinnreichen Legierungen härter, die mit viel Pb-Sb weicher. HEYN u. BAUER (83, 113, 232); BAUER (448, 557). Die höchste Härte ergibt die Verb. SnSb nach der mkr. Prüfung der Eindrücke, die ein Glaskügelchen von 0.74 mm Dm. unter 750 g Druck hervorbringt. LE GRIS (618). [S. a. BEHRENS, S. 768.] Härte der Legierung mit 5% Sn und 15 Sb bei gewöhnlicher Temp. 20 bis 25 kg/qmm, bei 100° 12, bei 200° etwas über 5. J. CZOCHRALSKI (Z. Met. 12, (1920) 390). — Die durch Stauchverss. (stoßweise Beanspruchung) zu ermittelnde spez. Schlagarbeit (bis zum Auftreten von Rissen oder Bruch) ergibt im allgemeinen schnelles Wachsen der Sprödigkeit mit steigender Härte, bei zinnreichen Legierungen mit weniger als 25% Sb keine Sprödigkeit selbst bei verhältnismäßig hoher Härte. Die Schlagfestigkeit (Beziehung zwischen spez. Schlagarbeit und Höhenverminderung der Probeylinder) bei -20° ist wenig von der bei +20° verschieden, die bei 100° durchweg geringer (im Mittel um etwa 25%). HEYN u. BAUER (138, 157, 233); BAUER (448, 558). Stauchfähigkeit der Legierung mit 5% Sn und 15 Sb 46%. CZOCHRALSKI (390). — Die Ausnahmestellung der zinnreichen Legierungen mit weniger als 25% Sb ist bei der Beanspruchung mit sehr geringer Geschwindigkeit nicht vorhanden. Diese (Druckverss.) ist im allgemeinen von der Zus. ähnlich abhängig wie die Kugeldruckhärte. Während reine Pb-Sn-Legierungen sich bis zu 50% Höhenverminderung zusammendrücken lassen, ohne Risse zu bekommen, und bei 2% Höhenverminderung hohe Spannungen bis zum Auftreten von Rissen aufweisen, ist die Höhenverminderung bei den Sb-haltigen Legierungen geringer und die Spannung schwankend. Letztere nimmt bei 10% Sb mit steigendem

Pb-Gehalt zunächst ab bis 950 kg/qmm bei etwa 50 bis 60% Pb und steigt dann wieder etwas an, sinkt bei 20% Sb, bis der Pb-Gehalt 40% beträgt, und fällt bei 30% Sb mit steigendem Pb-Gehalt zunächst etwas, steigt dann schwach an bis 40 bis 50% Pb und sinkt schließlich wieder nach der reinen Pb-Sb-Legierung zu. HEYN u. BAUER (184, 234); BAUER (449, 558). Die Legierung mit 5% Sn und 15 Sb hat die Stauchfähigkeit 46%, die Druckfestigkeit 17 kg/qmm. CZOCHRALSKI (390). Die geringe Tragfähigkeit sinkt leicht, weil Neigung zur B. von Bleinestern besteht. CZOCHRALSKI (378). Trotzdem ist die Gleitfähigkeit bei kleinen Drucken größer als bei Pb-Ca, Pb-Ba, Sn-Sb, Cu-Sn, schon bei 100 kg/qmm aber niedriger als bei Pb-Ca und Pb-Ba. CZOCHRALSKI (388). Reibungswiderstand: VON HANFFSTENGEL (*Z. Met.* 12, (1920) 396). — Elastizitätsgrenze 0.9 kg/qmm. CZOCHRALSKI (389).

e) *Wärmewirkung und -behandlung.* — Die in der Tabelle S. 769 aufgeführten Tempp. der beginnenden Erstarrung fallen mit den sog. Schmelztemp. zusammen, d. h. mit denen, die bei genügend langsamer Erwärmung nötig sind, um alle Teile der Legierung eben fl. zu machen, und ergeben mit einem Zuschlag von erfahrungsgemäßer Höhe die zweckmäßigste Gießtemp. BAUER (556). Einen wirklichen *Schmelzpunkt*, d. h. Zusammenfall des Beginns mit dem Ende der Erstarrung haben nur die Legierungen mit 80% Pb, 10 Sn, 10 Sb (242°) und 42.5 Pb, 53.5 Sn, 4 Sb (184°). HEYN u. BAUER (230). Die Legierungen schm. um so leichter, je mehr die Zns. sich derjenigen der primären Sn-reichen Sn-Sb-Mischkristalle nähert, am niedrigsten bei der Konz. des Eutektikums Pb-Sn. LOEBE (48). Die Krist. beginnt nach LOEBE (40) beispielsweise

|              |               |               |               |            |            |            |
|--------------|---------------|---------------|---------------|------------|------------|------------|
| bei t°       | 183           | 190           | 194           | 195        | 196        | 200        |
| % Pb, Sn, Sb | 35, 62.5, 2.5 | 40, 58, 2     | 30, 67.5, 2.5 | 35, 61, 4  | 45, 53, 2  | 30, 65, 5  |
| bei t°       | 200           | 200           | 220           | 276        | 315        | 348        |
| % Pb, Sn, Sb | 25, 71, 4     | 50, 47.5, 2.5 | 65, 30, 5     | 60, 25, 15 | 35, 41, 24 | 20, 50, 30 |
| bei t°       | 348           | 402           | 500           | 505        |            |            |
| % Pb, Sn, Sb | 10, 62, 28    | 25, 35, 40    | 10, 30, 60    | 5, 33, 62  |            |            |

Diese Legierungen weisen 2. Knicke und Haltepunkte bei folgenden Tempp. auf: —, 180; —, 185; 186, —; —, 189; 183, —; —, 188; 188, —; 193, —; —, 188; 228, 187; 227, 194; 204, 193; 220, 186; 355, 144; 362, 245; 408, 243. LOEBE (40). — Beim Erstarren besteht große Neigung zu örtlicher Entmischung, weil die einzelnen Phasen sehr verschiedene spez. Geww. haben. LOEBE (48). Diese Neigung zum *Seigern* und *Lunkern* ist stark bei der Legierung mit 5% Sn und 15 Sb, bei der sich demnach die harten Einschlüsse leicht oben anreichern. CZOCHRALSKI (379). Der Neigung zum *Seigern* (die dadurch zustande kommt, daß die aus der fl. Legierung zuerst ausgeschiedenen harten Sb-reichen Würfel in dem schweren Pb-reichen Fl.-Rest nach oben schwimmen) zeigt sich bei langsamem Abkühlen und ist besonders stark bei 10 bis 30% Sb. Sie vergrößert sich bei den Legierungen mit weniger als 25% Sb erheblich mit steigendem Sn-Gehalt, bis dieser mittlere Werte [35 bis 45%] erreicht hat, und geht dann wieder etwas zurück. Dem *Seigern* wird bei der Herst. von Lagerschalen oder Lagerausfütterungen entgegengearbeitet durch möglichst schnelles Abkühlen während der Erstarrung [vgl. unter  $\alpha$ , S. 766], durch Einlegen von Kühlstäben aus schwerer schmelzbaren Metallen oder durch Einführen von Cu in die Legierung. HEYN u. BAUER (39, 52, 231); BAUER (557). Auch bei den seigerungsfreien schnell abgekühlten Blöcken treten immer kleine Saugtrichter auf, bei mehr als 30% Sb vielfach als deren Fortsetzung kleine Lunker und Poren. Letztere zeigen langsam abgekühlte Legierungen bei viel Sb nur vereinzelt, während die Sb-armen (10%) zum Teil große

Schwindungshohlräume aufweisen. BAUER (448). — Schwindmaß der Legierung mit 5% Sn und 15 Sb beim Gießen 0.6%. CZOCHRALSKI (386). — Die *Geschwindigkeit der Abkühlung* beeinflusst auch das Gefüge. Die zuerst ausgeschiedenen Mischkristalle  $\delta$  und  $\beta$  sind in den schnell abgekühlten Legierungen erheblich feiner als in den langsam abgekühlten, die Eutektika  $[Pb + \alpha]$  und  $[Pb + \beta]$  verschwommener.  $[Pb + \alpha]$  wird erheblich deutlicher durch *Anlassen* bei 150° (130 Stdn.), wohl weil dieses die Einstellung des vollkommenen Gleichgew. begünstigt. [Ueber den Einfluß des Anlassens auf die Härte s. S. 769.] *Ueberhitzen* beim Einschm. verschlechtert die Eigenschaften. Dies ist vielleicht auf das Auftreten von SnO<sub>2</sub>-Kristallen im Gefüge zurückzuführen. Sie zeigen sich bei den Sb-reichern Legierungen, die zum Einschm. hohe Temp. erfordern, und werden umso zahlreicher und größer, je höher und je länger die fl. Legierung erhitzt wurde. Ihre Farbe unterscheidet sich im auffallenden Licht nur unwesentlich von derjenigen der Pb-Sn-Sb-Legierungen, sodaß sie meist nur bei stärkerer Vergrößerung deutlich erkennbar sind. BAUER (448); HEYN u. BAUER (60). Ueberhitzen (Änderung der phys. Eigenschaften allein) verdirbt die Legierung mit 5% Sn und 15 Sb. CZOCHRALSKI (378).

ζ) *Chemisches Verhalten*. — Wärmewrkg. mit chem. Veränderung (Verbrennen) entsteht der Legierung mit 5% Sn und 15 Sb vor allem Sb. Dadurch wird ihre Gleitfähigkeit vermindert und die Sprödigkeit erhöht. CZOCHRALSKI (381). — Sn scheint die Haltbarkeit des Pb-Sb an feuchter Luft zu begünstigen. R. MEYER u. S. SCHUSTER (*Z. angew. Chem.* 27, (1914) 121). Doch ist die Höhe des Sn-Gehalts nicht maßgebend. S. ZINBERG (*Z. angew. Chem.* 27, (1914) 437). — Die Legierungen lösen sich leicht, wenn man 1 g mit 60 ccm HCl und 2 ccm konz. HNO<sub>3</sub> kocht, mit kleiner Flamme weiter erwärmt und KClO<sub>3</sub> in kleinen Anteilen einträgt. L. E. ECKELMANN (*Eng. Min. J.* 106, (1918) 794). — Essigsäure wirkt auf Pb-Sn-Legierungen mit 4% Sb nicht wesentlich anders wie auf reine [S. 759/60]. WEBER.

η) *Anwendung*. — Die meisten techn. Legierungen gehören dem Sb-Felde des Diagramms an und liegen nahe Punkt R [S. 767]. CAMPBELL — Ausgedehnt als plastische *Lagermetalle* benutzt. Hierfür kommen die Legierungen mit weniger als 25% Sb in Betracht. HEYN u. BAUER (231). An Sn nimmt man selten über 45%, häufig unter 20. HAGUE (*Engng.* 89, (1910) 826). Der Gehalt an Sb muß in einer bleireichen Legierung mindestens 13%, in einer zinnreichen mindestens 8% betragen. R. SCHÄFER (*Z. prakt. Maschinenbau* 1913, Nr. 3). Man kann nach dem Sn-Gehalt unterscheiden solche mit geringem (0 bis 22%, neben 5 bis 25 Sb und 58 bis 88 Pb), mit mittlerem (33 bis 55%, neben 8 bis 26 Sb und 35 bis 56 Pb), mit hohem (68 bis 85%, neben 0 bis 17 Sb und 6 bis 24 Pb). BAUER (445). Der Gehalt an Pb macht den Reibungswiderstand klein und verhindert Heißlaufen und Anfressen der Achsen durch die harten Sn-Sb-Kristalle, die für genügende Druckfestigkeit sorgen. — Ein Lagermetall mit 15% Sb und 5 Sn, wozu häufig noch kleine Mengen Cu und andere Metalle treten, wird als Einheitsmetall bezeichnet. Ist für geringe Drucke geeignet. J. CZOCHRALSKI (*Intern. Z. Met.* 12, (1920) 371). Zulässige Abweichungen  $\pm 2$  Pb,  $\pm 2$  Sn. HALFMANN. Die Pb-Sn-As-Lagermetalle behalten ihre Härte in der Wärme besser bei als andere. H. J. ROAST u. CH. F. PASCOE (*Foundry* 51, (1923) 67). Eine Sorte Babbitt enthält 72 Pb, 21 Sn, 7 Sb, eine andere 70, 10, 20, PATTESON [Cu-haltiges s. unten]; Dandelion 72, 10, 18, H. M. WARING (*Chem. Met. Engng.* 10, (1918) 657); Graphit-Metall 68, 15, 17, L. REVILLON (*Omnia; The Horseless Age* 21, (1908) 614), 65, 10, 25, LAKE bei BAUER (555); Hoyles-Metall 42, 46, 12, KAISER (267); Magnolia 80, 10, 10, LAKE, 78.3, 3.9, 17.8, STANLEY bei BAUER (555), 77.8, 5.9, 16.30, W. KAISER (*Metall.* 8, (1911) 298); Turboglyko 65, 20, 15. HALFMANN (*Met. Erz* 17, (1920) 11). — Andere Zusätze werden nicht selten gemacht. Kleine Mengen K, Rb, Cs, Ca, Ba, Sr, Te, Zr, Th oder seltener Erdmetalle sind brauchbar, C. F. BEYER (*Engl. P.* 22199, 16. 11. 1894); 0.5 bis 5% Bi, Cd, Hg, Th einzeln oder gemeinsam. TH. GOLDSCHMIDT A.-G. (*Engl. P.* 186058, 12. 9. 1922). Bis 1% As verfeinert das Korn und hebt das Seigern auf. HAGUE. 0.2% Bi vermindert die Reibung auf die Hälfte. GOODMAN. Glievo-Metall hat 76.69 Pb, 7.86 Sn, 14.02 Sb, 1.52 Fe. KAISER (266). Cu setzt die Seigerung herab (schon bei 2 bis 3%), erhöht die Temp. der beginnenden Er-

starrung (bis 618° bei Pb-reichen Legierungen durch 6%), während die der beendigten fast unverändert bleibt, und steigert erheblich die Härte. namentlich bei schnellem Abkühlen, das die sonst ebenfalls steigende Sprödigkeit wieder herabsetzt. Im Gefüge erscheinen Cn-reiche Nadeln. HEYN u. BAUER (203, 234); BAUER (450, 558). Das gewöhnlich benutzte Babbitt-Metall hat 50% Pb, 23 Sn, 24 Sb, 3 Kanonenmetall, P. YANUSHEWSKI (*Bull. Confer. russ. Eisenbahn., Febr. 1912; J. Soc. Mech. Eng. 34, 972*); anderes 80.5, 11.5, 7.5, 0.5. PATTESON. Außerdem kann P (in Legierung mit Cu, Mn oder Zn) eingeführt werden. TH. GOLDSCHMIDT A.-G. (*Engl. P. 158562, 26. 6. 1921*).

Letternmetalle nach KAISER (297) und M. v. SCHWARZ (*Legierungen, Stuttgart 1920, 76*):

|    | 1. | 2. | 3.   | 4.   | 5. | 6. | 7.   | 8.   | 9.   | 10. | 11. | 12.  | 13. | 14. |
|----|----|----|------|------|----|----|------|------|------|-----|-----|------|-----|-----|
| Pb | 93 | 83 | 82.5 | 82.0 | 75 | 74 | 69.5 | 61.0 | 60.0 | 60  | 58  | 55.2 | 55  | 55  |
| Sn | 3  | 5  | 4.5  | 3.2  | 2  | 8  | 9.1  | 20.2 | 34.6 | 15  | 15  | 22.1 | 23  | 15  |
| Sb | 4  | 12 | 13.0 | 14.8 | 23 | 18 | 19.7 | 18.8 | 5.4  | 25  | 26  | 22.7 | 22  | 30  |

1. Elektrotpe. — 2. Lynotype. — 3. u. 4. Stereotype. — 5. gewöhnliches. — 6. Mono-type. — 7. englisches, älteres, noch mit 1.7 Cn. — 8. englisches. — 9. für Noten. — 10. feines. — 11. englische Standard-Type, noch mit 1 Cu. — 12. englisches. — 13. dauerhaftes. — 14. feines französisches. — [7, 8, 12 nach VARRENTTRAPP (*Dingl. 175, (1865) 37*)] — Besonders beständig ist die Legierung aus 72.12 Pb, 3.12 Sn, 24.55 Sb. ZINBERG. [S. a. MEYER u. SCHUSTER.] Für Stereotypen wird eine aus 35 Pb, 60 Sn, 5 Sb benutzt. BERTHIER u. THURSTON bei W. CAMPBELL (*Metal. 9, (1912) 422*). — Notendruckplatten haben 60.0% Pb, 34.6 Sn, 5.4 Sb, KAISER (302); 7 T. Pb, 7 Sn, 1 S. J. J. WATTS u. S. HARTON (*Engl. P. 434, 21. 2. 1861*). — Zeugdruckformen wiesen 37.44% Pb, 46.81 Sn, 15.75 Sb auf. C. FISCHER (*J. prakt. Chem. 55, (1852) 192*). — Eine Legierung aus 85% Pb, 5 Sn und 10 Sb gibt einen guten Ueberzug auf Fe usw. R. J. SHOEMAKER (*Am. P. 1330399, erteilt 10. 2. 1920; Chem. Met. Engng. 22, (1920) 857*).

b) Schwefelhaltige Verbindungen. Tripelsulfide. Bzw. Bleisulfantimonitstannate. b<sup>1</sup>) Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, 2SnS<sub>2</sub>, 5PbS. Bzw. Pb<sub>3</sub>(SbS<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2PbSnS<sub>3</sub>. — Franckeit. — Formel nach WINKLER; unter Berücksichtigung des Fe-Gehalts 3SnPbS<sub>2</sub>, Pb<sub>2</sub>Fe(SbS<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. G. F. PRIOR (*Miner. Mag. 14, (1905) 21; Z. Kryst. 42, (1906) 310*). — In Bolivia Uicteria. J. JACKOWSKI bei F. CHLAPOWSKI (*Jahrb. Ver. Freunde Wiss., Posen, 18, (1891) Heft 2*). — Schwärzlichgraue bis schwarze, stellenweise bunt angelaufene metallglänzende undurchsichtige radialstrahlige oder blättrige Kügelchen, die teils lose znsammen hängen, teils zu Nieren oder derben M.M. verwachsen sind. D.<sup>21</sup> 5.55. Härte etwa 2.75. Aehnelt morphologisch und phys. dem Plumbostannit [Pb<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>S<sub>11</sub>]. A. W. STELZNER (*N. Jahrb. Miner. 1893, II, 118, 122*). L. in w. HNO<sub>3</sub> unter Hinterlassung von Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub> (und GeO<sub>2</sub>); zum geringsten Teil l. in HCl; ll. schnell in Königswasser unter S-Abscheidung. CL. WINKLER bei STELZNER (120).

|                                                                 | WINKLER. |        | PRIOR. |        |
|-----------------------------------------------------------------|----------|--------|--------|--------|
|                                                                 | I.       | II.    | I.     | II.    |
| 2Sb                                                             | 239.20   | 12.64  | 10.51  | 11.55  |
| 2Sn                                                             | 237.60   | 12.55  | 12.34  | 13.56  |
| 5Pb                                                             | 1032.00  | 54.53  | 50.57  | 55.55  |
| 12S                                                             | 383.76   | 20.28  | 21.04  | 19.34  |
| Sb <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> Pb <sub>5</sub> S <sub>12</sub> | 1892.56  | 100.00 | 98.87  | 100.00 |
|                                                                 |          |        |        | 100.19 |

Aus der Veta del Cuandro vom Ganggebiet Animas bei Chocaya, Prov. Chichas, Dept. Potosi (Bolivia). Die Summe nnter I. (dem unreinen Mineral) mit 1.22% Zn, 2.48 Fe, 0.71 Gangart. Zu ihr kommen noch 0.1% Ge und ein Bruchteil Proc. Ag. II. nach Abzug des Zn als ZnS, des Fe als FeS<sub>2</sub> und der Gangart. WINKLER. — Gef. in demselben Stück 0.857% Ag, in Kügelchen und Bröckchen von der Grube San Juan 1.04 und 1.037% Ag. KOLLBECK bei STELZNER (122). — Aus Poopó (Bolivia), D. 5.88. Summe mit 0.57 Zn, 2.69 Fe, 0.97 Ag. PRIOR.

b<sup>2</sup>) Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, 6SnS<sub>2</sub>, 6PbS. Bzw. Pb<sub>3</sub>(SbS<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 3PbSn<sub>2</sub>S<sub>5</sub>. — Nach PRIOR 3SnPbS<sub>2</sub>, SnFe(SbS<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. — *Kylindrit*. — Von Mina Santa Cruz zu Poopó (Bolivia). — Schwärzlich bleigraue (Strich schwarz) stark metallglänzende Walzen, die beim Zerdrücken in die einzelnen übereinander gerollten Schalen zerfallen, beim Pulvern blättrig bleiben; selten haarförmige, wahrscheinlich rhombische Kriställchen. Färbt auf Papier schwarz ab. Mild bis wenig spröde. D. 5.42. Härte 2.5 bis 3. Schm.

leicht. — Säuren greifen k. kaum an, h. HCl und HNO<sub>3</sub> allmählich.  
A. FRENZEL (*N. Jahrb. Miner.* 1893, II, 125).

|                                                                 |         |        | FRENZEL, | PRIOR. |
|-----------------------------------------------------------------|---------|--------|----------|--------|
| 2Sb                                                             | 239.20  | 8.36   | 8.73     | 12.31  |
| 6Sn                                                             | 712.80  | 24.90  | 26.37    | 25.65  |
| 6Pb                                                             | 1238.40 | 43.28  | 35.41    | 35.24  |
| 21S                                                             | 671.58  | 23.46  | 24.50    | 23.83  |
| Pb <sub>6</sub> Sb <sub>2</sub> Sn <sub>6</sub> S <sub>21</sub> | 2861.98 | 100.00 | 98.63    | 100.34 |

Von der Grube Santa Cruz aus Poopó (Bolivia). Summe mit 3.00% Fe und 0.62 Ag, die ohne Zweifel Pb vertreten. Ge fand CL. WINKLER nicht. FRENZEL. — D. 5.46. Summe mit 2.81 Fe, 0.50 Ag. PRIOR.

c) *Phosphorhaltige Legierungen.* — S. a. unter a,  $\eta$ ) [S. 772]. — Schm. von 56.5% Pb, 41.5 Sn, 2 Sb, 0.02 P gibt ein Weichlot. J. T. DWYER (*Am. P.* 1059982, 2. 1. 1913).

d) *Alkali- und Erdalkalimetall enthaltende Legierungen.* — S. a. unter a,  $\eta$ ) [S. 771]. — Als weiches Lagermetall verwendbare Legierung entsteht durch Zufügen von NaOH zu geschm. Sn + Sb, Mischen mit Pb und Zugabe einer weitem Menge NaOH. W. L. RICE für P. S. BRAUCHER (*Am. P.* 1269000, 27. 6. 1916; *J. Soc. Chem. Ind.* 37, (1918) A., 590).

e) *Aluminiumhaltige Legierungen.* — Man mischt geschm. unter fortwährendem Rühren 0.5 T. Al mit Hartblei (1.00 Sb); 1.00 Sn und Weichblei (zusammen 97.50 Pb). Für rostschützende Ueberzüge auf Fe und Stahl. A.-G. DER DILLINGER HÜTTENWERKE (*D. R.-P.* 315074, 20. 10. 1918). Eine Legierung aus 10% Pb, 40 Sn, 10 Sb, 40 Al ist als Anode bei der Reinigung von angelaufenem Ag in (Na<sub>2</sub>,Ca)CO<sub>3</sub>-Lsg. geeignet. E. L. COUCH (*Am. P.* 1083992, erteilt 13. 1. 1914). Leichtes Lagermetall besteht aus 40 bis 90% Al, 5 bis 50 Sn, 0 bis 20 Pb und 5 bis 30% eines Metalls (Sb oder Ni), das mit der Grundmasse aus den erstern Bestandteilen keine feste Lsg. bildet, sondern sich in härtern Kristallkörnern in Verb. mit Al ausscheidet. Hat niedrige D. und hohe spez. Wärme; leitet die Wärme gut. ALLGEMEINE ELFKTSIZITÄTS-GESELLSCHAFT (*D. R.-P.* 257868, 24. 3. 1911).

f) *Arsenhaltiges Bleizinnantimon.* — S. a. unter a,  $\eta$ ) [S. 771]. — Eine Legierung aus 52 Pb, 33 Sn, 14 Sb, 1 As und fast ebenso zusammengesetztes „Schlackenzinnblei“ fallen bei der Zutugemachung von Freiburger Werkblei. — Schm. man die Legierung 70% Sn, 25 Sb, 5 As mit 10 bis 20 Pb zusammen, so ändert sich ihr Mikrogefüge nur durch Zunahme der Grundmasse, während der sphärische Charakter der Kristalle erhalten bleibt. Auch beim Schm. mit dem Pb-Sb-Eutektikum in gleichen Mengen werden ähnliche Kristalle erhalten; beim Schm. mit dem Pb-Sn-Eutektikum gebogene von großem Radius. J. E. STEAD u. L. J. SPENCER (*Engng.* 1919, No. 2811, 663; *Z. Met.* 12, (1920) 139).

K. *Tellur mit Blei und Zinn.* — S. unter J, a,  $\eta$ ) [S. 771].

L. *Wismut mit Blei und Zinn.* a) *Die ternären Legierungen.* a<sup>1)</sup> *Allgemeines und Vergleichendes.*  $\alpha$ ) *Herstellung.* — 1. Zusammenpressen der Pulver wie bei Wood-Metall [S. 784] zur Herstellung des Rose'schen, SPRING; mit bis 12000 Atm. So wurden die Legierungen von d'Arcet und Rose erzeugt. C. DREWITZ (*Ueber einige physik. Eigenschaften von Legier., Dissert., Rostock* 1902, 33). — 2. Gewöhnlich durch Zusammenschm. [Alte Tatsache.] Man schm. Sn, bis sich auf der Oberfläche ein Häutchen bildet, rührt Pb mit einem Holzstab ein, nimmt vom Feuer, wirft Bi ein, streicht ab und gießt in Formen aus Gußeisen oder Fe-Blech. STEGEMANN (*Metalltechn.* 46, (1920) 69). Schm. unter H, C. L. WEBER (*Wied. Ann.* 27, (1886) 146); unter Kolophonium; gutes Durchmischen und wiederholtes Umschmelzen. D. MAZZOTTO (*Atti di Torino* 17, (1881/2) 117).

$\beta$ ) *Konstitution.* — Das Erstarrungsdiagramm liefert 6 Zustandsräume, in denen 3 feste Phasen mit einander im Gleichgew. sind, und 6 Ueber-

gangssysteme. Die drei Metalle können sich primär ausscheiden; Pb meist in dunkeln Dendriten aus aneinander gereihten Knoten. In dem bei  $96^{\circ}$  schm. ternären Eutektikum (das auch von einem binären begleitet sein kann) erscheint Pb in rundlichen schwarzen Punkten, Sn als heller zurücktretender Bestandteil, Bi in hellen im Relief stehenden Aederchen. P. GOERENS (*Z. Elektrochem.* 15, (1909) 618). Die Metalle sind fl. in allen Verhältnissen mischbar. Sie bilden weder Verb. noch feste Lsgg. noch isomorphe Gemenge. Das bei  $96^{\circ}$  schm. Eutektikum hat 32% Pb, 15.5 Sn und 52.5 Bi. [Auch M. WAHLERT (*Met.* 1920, 231).] U. Mk. zeigt die Legierung mit 5.5 Pb, 21 Sn, 74.5 Bi große Tafeln von Bi, darunter ein Gemisch von Bi- und Sn-Bruchstücken und als Verkitung ein eutektisches Gemisch der drei Metalle. G. CHARPY (*Compt. rend.* 126, (1898) 1569, 1645; *Contrib. à l'étude des alliages*, Paris 1901, 218). Die Erstarrungskurve und die Analyse der bei der Kristallisation verbleibenden Mutterlaugen ergeben, daß das System besteht aus reinen Sn-Kristallen, sowie aus festen Lsgg. von bis etwa 4% Pb in Bi und bis etwa 5% Bi in Pb. Das Sn krist. vielleicht zunächst in einer unbeständigen Form von der erhöhten D. 8. weil die erstarrten Schmelzen nach D'Arcet und Rose Temp.-Anstieg und Vol.-Vergrößerung zeigen, die nach Erhitzen der festen Legierungen nicht auftreten, aber nach dem Schm. wieder erscheinen. E. S. SHEPHERD (*J. Phys. Chem.* 6, (1902) 519). Dies wird durch die Werte der EMK. von Sn-Bi gegen Sn in  $\text{SnCl}_2$ -Lsg. und von Pb-Bi gegen Pb in konz.  $\text{PbCl}_2$ -Lsg. [s. S. 720] bestätigt. SHEPHERD (*J. Phys. Chem.* 7, (1903) 15). Die eutektische Legierung ist nach  $\text{PbSnBi}_3$  zusammengesetzt und schm. bei  $96^{\circ}$  (Rose's Metall). J. WÜRSCHEIDT (*Z. Phys.* 5, (1921) 52). Sie wird aus den binären Eutektika von Bi mit 44.42% Pb und mit 53.9% Sn erhalten. FR. GUTHRIE (*Phil. Mag.* [5] 17, (1884) 465). Das Eutektikum aus 1 T. Pb, 1 Sn, 2 Bi schm. bei etwa  $93.5^{\circ}$  (Unterkühlungstemp.  $91^{\circ}$ ). CH. P. STEINMETZ (*J. Am. Chem. Soc.* 40, (1918) 96). — Die Erstarrungskurve von d'Arcet's Metall (31.2% Pb, 18.8 Sn, 50 Bi) hat bei  $100^{\circ}$  einen scharfen Knick, bei dem die Ausscheidung von Sn beginnt, wie es die Schmelzbarkeitsfläche nach CHARPY erfordert, und einen Haltepunkt bei  $97^{\circ}$  (theor.  $96^{\circ}$ ), bei dem die Legierung fest wird, ohne ein zweites Metall auszusondern. Darauf folgt stark verzögerte Abkühlung. Die Kurve für Rose's Metall (25% Pb, 25 Sn, 50 Bi) hat bei  $120^{\circ}$  (theor.  $125^{\circ}$ ) einen Knick und ändert weiter abwärts deutlich die Richtung gegen den obern Zweig, ein Zeichen des beginnenden Ausfallens von Sn und der daraus folgenden Verzögerung der Abkühlungsgeschwindigkeit (Freiwerden der latenten Schmelzwärme des Sn). Bei  $95^{\circ}$  ist der Erstarrungspunkt durch kurzen Stillstand des Thermometers und darauf folgende sehr langsame Abkühlung gekennzeichnet. Die gleichzeitige Ausscheidung von Sn und Bi, die nach der Theorie bei  $98^{\circ}$  einsetzen sollte, ist nicht bemerkbar, vielleicht weil Verzögerung eintritt und diese die Erscheinung verwischt. DREWITZ (22, 21). Unterhalb des Schmp. tritt nach steilem Abfall der Kurve ein Haltepunkt bei  $56^{\circ}$  (D'Arcet) bzw.  $59^{\circ}$  (Rose) auf, der einen Modifikationswechsel mit starker Erwärmung und Vol.-Ausdehnung anzeigt. DREWITZ (24). Die Legierung nach  $\text{PbSnBi}_3$  kühlt sich vom Schmp. ( $96^{\circ}$ ) ab regelmäßig ab bis  $57^{\circ}$ . Hier bleibt die Temp. stehen oder steigt unter beträchtlicher Ausdehnung. PERSON (*Compt. rend.* 25, (1847) 444). Beim Abkühlen der Schmelzen von D'Arcet- und Rose-Metall fällt die Temp. schnell bis zum Beginn des Erstarrens, hält sich bei diesem Punkte und steigt um den Bruchteil eines Grades; dann fällt sie sehr schnell, steigt bei der Temp., bei der die Legierungen die größte D. haben ( $50^{\circ}$  und  $55^{\circ}$ ) um etwa  $7^{\circ}$  und fällt schließlich regelmäßig ab. W. SPRING (*Bull. Acad. Belg.* [2] 39, (1875) 594 [1]). Rose's Metall  $\text{Pb}_3\text{Sn}_4\text{Bi}_4$  (27.5 Pb, 23.6 Sn, 48.9 Bi) ergibt Erstarrungspunkte bei  $112^{\circ}$  und  $97^{\circ}$  und von



46° an eine Umwandlung. Letztere setzt bei unmittelbarer Beobachtung mit dem Metallmikroskop bei langsamem Abkühlen auf Glas gegossener Flächen im geheizten Ofen bei 45° ein, worauf die Temp. langsam auf 46° steigt und dabei stehen bleibt. Rückumwandlung findet vielleicht zwischen 62° und 92° statt. F. HAUSER (*Z. Phys.* 5, (1921) 220). Kristallographische Umwandlungen treten wohl bei allen Legierungen ( $Pb_3Sn_4Bi$  scheinbare Ausnahme) auf. Vor ihnen scheiden sich, außer beim Eutektikum, Kristalle ab. Mikrographisch ergibt sich, daß die Umwandlungstemp. wenig von dem Gehalt an Sn abhängig ist, stark von dem an Pb. Sie beträgt für  $Sn_4Bi_4$  mit 1 At. Pb 71°, 2 Pb (Eutektikum) 54°, 3 Pb 46°, 5.7 und 9 Pb etwa 40°; für  $Pb_3Sn_4Bi_4$  40°;  $Pb_2Sn_7Bi_4$  41°;  $Pb_3Sn_9Bi_4$  45°. Der Umwandlungspunkt des Bi (75°) wird vor allem durch Pb, weniger durch Sn herabgesetzt. K. BUX (*Z. Phys.* 14, (1923) 316). Beim Rose-Metall ist in niedriger Temp. (unter 50° bis 60°) eine weniger dichte  $\alpha$ -Modifikation, bei höherer eine dichtere  $\beta$ -Modifikation beständig. Bei schnellem Erhitzen bzw. Abkühlen bleiben  $\alpha$  bzw.  $\beta$  ungeändert. Allmählich wandeln sie sich aber in  $\beta$  bzw.  $\alpha$  um. Durch diese Annahme erklären sich die Erscheinungen der Ausdehnung und Zusammenziehung [s. unter  $\gamma^2$ ], S. 777]. E. WIEDEMANN (*Wied. Ann.* 3, (1878) 237).

$\gamma$ ) *Eigenschaften.*  $\gamma^1$ ) *Mechanische.* — Die Legierung aus 3 T. Pb, 2 Sn, 10 Bi (Zusammenschm. von 3 T. der Legierung aus 1 T. Pb und 2 Bi mit 2 T. der Legierung aus 1 Sn und 2 Bi) ist graulich weiß, schneidbar, schm. bei 92°, krist. leicht mit matter rauher Oberfläche und zeigt u. Mk. rechtwinklige Dendriten (500 bis 800  $\mu$ ), die die 3 Metalle in Verb. [?] enthalten, spiegelnde Nadeln und Blättchen in untergeordneter Menge sowie eine die Kristalle verkitende Zwischensubstanz. Die sechsstrahligen Sterne des Pb-Bi [S. 721] treten nicht auf. H. BEHRENS (*Das mkr. Gefüge der Metalle u. Legier.*, Hamburg u. Leipzig 1894, 64). Der Bruch von D'Arcet-Metall zeigt bei 100facher Vergrößerung in dunkelgrauer M. (Eutektikum) weniger gut reflektierende helle Kristalle, der hellere von Rose-Metall mehr dieser Kristalle, die aber weniger silberweiß sind. DREWITZ (24). Bei den durch Pressen erzeugten Legierungen fehlen die Kristalle. DREWITZ (40). —  $D_4^{18}$  von Rose-Metall 8.906, KOPF (*Ann.* 93, (1855) 129), sicher falsch; im Mittel z. T. ziemlich abweichender Bestt. von d'Arcet-Metall 9.768 (ber. 9.576), Rose-Metall 9,452 (ber. 9.295). DREWITZ (18). Das durch Pressen erzeugte d'Arcet-Metall hat  $D_4^{17}$  8.862, Rose-Metall  $D_4^{18.9}$  8.460. DREWITZ (38).  $D_i$  von D'Arcet-Metall (nach  $Pb_8Sn_{10}Bi_{15}$  mit 27.553% Pb, 21.210 Sn, 49.247 Bi) 9.6401, Rose (nach  $Pb_4Sn_6Bi_7$  mit 27.545 Pb, 23.553 Sn, 48.902 Bi) 9.5125. SPRING (I, 568). Einfluß der Temp.-Erhöhung s. S. 777. — Die Legierung mit 32% Pb, 16 Sn, 52 Bi (Schmp. 96°) hat in Stabform  $D_4^{20}$  9.7924 (9.7844), zu 1 mm starkem Draht gepreßt 9.7786 (9.7711) (Pressung der ersten Probe bei 4500, der zweiten bei 5500 Atm.), nach 1stündigem Erhitzen auf 85° 9.8258 (9.8223). In Stabform spröde; gepreßte Drähte biegsam wie Peitschenschnur, leicht zu tordieren und zu einem Knoten zu schlingen, auch nach Abkühlung auf  $-63^\circ$ . Hämmern macht härter und spröder. G. W. A. KAHLBAUM u. E. STURM (*Z. anorg. Chem.* 46, (1905) 275, 279). Erklärung der Unterschiede der D.D. bei W. SPRING (*J. Chim. Phys.* 1, (1903) 593; *Bull. Acad. Belg.* 1903, 1066; *Rec. trav. chim. Pays-Bas* 23, (1904) 1); J. JOHNSTON u. L. H. ADAMS (*J. Am. Chem. Soc.* 34, (1912) 563; *Z. anorg. Chem.* 76, (1912) 362). — Härte (Mohs) von erschmolzenem (durch Pressen erzeugtem) d'Arcet-Metall 2 bis 3 (3), von Rose-Metall 2 bis 3 (3 bis 4). Bruchgrenze des ersten 3.5 (6.1) kg/qmm, des letzten 3.7 (7.9). DREWITZ (42). — El. Leitfähigkeit von Rose-Metall 3.2 ( $Ag = 100$ ). G. WIEDEMANN (*Pogg.* 89, (1853) 498). Durch das Magnetfeld unwesentlich erniedrigt. J. FAÉ (*Lum. él.* 25, (1887) 630).

$\gamma^2$ ) *Thermisches.* — Wärmeleitfähigkeit von Rose-Metall 4.0; Verhältnis zur el. 1.25. WIEDEMANN. — Spez. Wärme bei 1 At. Pb:2 Sn:1 Bi 0.04476, 1:2:2 0.06082, V. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 1, 129; *Pogg.* 53, (1841) 88); von d'Arcet-Metall bei 50° 0.037 (ber. 0.036), bei 94° 0.069. PERSON (*Ann. Chim. Phys.* [3] 21, (1847) 295; *Pogg.* 73, (1847) 472). Die spez. Wärme ändert sich wie die Ausdehnung durch die Wärme (aber nicht proportional). Sie beträgt für d'Arcet-Metall bei 29° 0.0621 (Vol. 1.01485 gegen 1.00000 bei 0°), 41.5° 0.0528 (1.01600), 56.5° 0.0650 (1.02493), 101.3° 0.0901 (1.09980); für Rose-Metall bei 29° 0.0474 (1.00682), 38.5° 0.0562 (1.01295), 68.2° 0.0545 (1.00700), 100° 0.0881 (1.04500), SPRING (I, 589, 598); für d'Arcet [Pb<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Bi<sub>3</sub> mit 32.35% Pb, 18.44 Sn, 49.21 Bi] (Rose [PbSn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub> mit 24.00 Pb, 27.34 Sn, 48.66 Bi]) fest 0.0372 (0.0375), fl. 0.0399 (0.0422); Wärmehalt beim Erhitzen 8.778 (9.092), beim Abkühlen 8.849 (9.350), im Mittel 8.813 (9.222); mol. Umwandlungswärme 3.047 (2.374); Schmelzwärme 5.766 (6.848), ber. für Pb<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Bi<sub>3</sub> 10.585 (für PbSn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub> 11,336). D. MAZZOTTO (*Atti di Torino* 17, (1881/82) 132).

## Schmpp. in zunehmender Höhe:

| t°        | Zus. der Legierung |       |      | Bezeichnung und Quelle                                              |
|-----------|--------------------|-------|------|---------------------------------------------------------------------|
|           | Pb                 | Sn    | Bi   |                                                                     |
| 65        | 3                  | 5     | 8    | Melotte-Leg. PARREIDT ( <i>Handb. Zahnersatzk.</i> 1918*).          |
| gegen 70  | 4                  | 2     | 8    | <i>Am. J. sci. (Sill.)</i> [2] 30, (1860) 272.                      |
| 91        | 3                  | 2     | 5    | WILDA ( <i>Die Baustoffe des Maschinenbaus</i> , 1917.*)            |
| 91.6      | 2                  | 3     | 5    | Lichtenberg-Leg.                                                    |
| 92 bis 93 | 21                 | 36    | 21   | v. HAUER ( <i>J. prakt. Chem.</i> 04, (1865) 436).                  |
| 93        | 31.25              | 18.75 | 50.0 | Newton-Leg. KAISER (301).                                           |
| 93.75     | 1                  | 1     | 2    | Rose-Metall.*) †)                                                   |
| 94        | 1                  | 1     | 4    | POUILLET ( <i>Lehrb. Phys.</i> 1843, I).                            |
| 94.5      | 27.5               | 45    | 27.5 | Lot. K. HEINE ( <i>Chem.-Ztg.</i> 30, (1906) 1139).                 |
| 95        | 5                  | 3     | 8    | d'Arcet-Metall. †) N. D'ARCEY ( <i>J. Phys.</i> 9, 217).*)          |
| 95        | 42                 | 24    | 21   | REGNAULT ( <i>Ann. Chim. Phys.</i> [3] 1, (1841) 137).              |
| 96**)     | 21                 | 12    | 63   | PERSON ( <i>Compt. rend.</i> 25, (1847) 444).                       |
| 96**)     | 2                  | 1     | 3.3  | Wismutlot. WILDA.                                                   |
| 96**)     | 33                 | 15    | 52   | Stereotyp-Metall. WILDA.                                            |
| 99        | 31                 | 43    | 18   | DÖBEREINER ( <i>Schw.</i> 1824).                                    |
| < 100     | 26.5               | 15.8  | 57.7 | LÖBEL ( <i>J. prakt. Chem.</i> 26, (1842) 511).***)                 |
| 100       | 16.7               | 41.7  | 41.6 | Newton-Metall. ( <i>Gieß.-Ztg.; Chem.-Ztg.</i> 30, (1906) II, 147). |
| 100       | 5                  | 3     | 8    | J. M. BELIN ( <i>Franz. P.</i> 414592, 22. 6. 1909).                |
| 100       | 35                 | 15    | 50   | Stereotyp-Metall. WILDA.                                            |
| 101       | 1.3                | 1     | 2.7  | Wismutlot. WILDA.                                                   |
| 111       | 40                 | 20    | 40   | Lot. HEINE.                                                         |
| 120       | 42                 | 16    | 42   | Lot. STEGMANN.                                                      |
| 128       | 44.5               | 44.4  | 11.1 | HEINE.                                                              |
| 130       | 12                 | 14    | 12   | DULLO ( <i>D. Ill. Gewerbeztg.</i> 1865, Nr. 21).                   |
| 140       | 145                | 145   | 100  | " "                                                                 |
| 140       | 1                  | 1     | 1    | HEINE.                                                              |
| 140       | 40.8               | 44.4  | 14.8 | HEINE.                                                              |
| 150       | 2                  | 2     | 1    | L. BRENNAN ( <i>Engl. P.</i> 8979, 29. 4. 1899).                    |
| 150       | 150                | 150   | 75   | DULLO.                                                              |
| 155       | 42.9               | 42.9  | 14.2 | Lot. HEINE.                                                         |
| 155       | 44.5               | 14.4  | 11.1 | Lot. HEINE.                                                         |
| 160       | 42.1               | 47.4  | 10.5 | HEINE.                                                              |
| 160       | 44.5               | 44.5  | 11   | STEGMANN.                                                           |
| 160       | 15                 | 15    | 5    | DULLO.                                                              |
| 170       | 17                 | 18    | 3.5  | DULLO.                                                              |
| 180       | 21                 | 19    | 3    | DULLO.                                                              |

\*) Bei WÜRSCHMIDT, meist noch mit anderer Literatur. — \*\*) Zum Schmp. 96° s. a. unter β) [S. 774]. — \*\*\*) Kristalle aus einer großen Menge Schmelze mit 2 T. Pb, 3 Sn, 5 Bi. — †) WILDA gibt für Rose-Metall 110°, für d'Arcet-Metall 100° an.

Die Erstarrungspunkte der oben angegebenen Legierungen in derselben Reihenfolge sind 112, 129, 135, 150, 163, 165. DULLO. Erstarrungspunkt von d'Arcet-Metall 97°, von Rose-Metall 95° (des durch Pressen erzeugten 94°). DREWITZ (38). Daß die ganze Rose-Legierung (1 T. Pb, 1 Sn, 2 Bi) vollständig bei einer festen Temp. schm., ist höchst unwahrscheinlich. Ein Teil wird bei 93.75° schm. und so das Ganze bei dieser Temp. erweichen. FR. GUTHRIE (*Phil. Mag.* [5] 17, (1884) 467). Schmp. von Rose-Metall 93.7°, ERMAN; wohl des nicht reinen; für reines 90.25°. SPRING (I, 574). Der obere Schmp. von  $\text{Sn}_9\text{Bi}$  (215°) wird durch 1 At. Pb 209° [oder 214°], durch 2 At. 204°, durch 3 At. 187°, durch 4 At. 176° [oder 178°]; der von  $\text{Sn}_8\text{Bi}_2$  (190°) durch 1 At. Pb 189°, durch 2 At. 185°, durch 3 At. 181°, durch 4 At. 173°; der von  $\text{Sn}_4\text{Bi}_4$  (151°) durch 1 At. Pb 147°, 2 At. 113°, 3 At. 108°. WÜRSCHMIDT (48).

Die Schmelze mit 52.47% Pb, 17.38 Sn, 49.88 Bi zieht sich beim Erstarren zunächst zusammen und dehnt sich dann in stärkerem Maße aus. F. WÜST (*Metall.* 6, (1909) 769). Rose-Metall dehnt sich beim Abkühlen erst unter dem Erstarrungspunkt aus. MARX (*Schw.* 58, (1830) 468). Das Vol. nimmt von 0° bis etwa 44° sehr annähernd proportional der Temp. zu, wird dann bis 69° kleiner (zunächst sehr schnell, allmählich immer weniger), wächst nun sehr langsam, dann schneller bis zum Schmp. (94°) und endlich bis 100° etwa in der Art wie zwischen 0° und 44°. Das Vol. beim Schmp. ist gleich dem Maximum bei 44°. Das Vol. bei t° R. läßt sich in Teilen des Vol. bei 0° ausdrücken durch  $v = 1 + 0.000218639 t - 0.000934852 \sqrt{(t-34.9)(78.5-t)}$ , worin die imaginären Werte des irrationalen Faktors gleich Null sind. G. A. ERMAN (*Pogg.* 9, (1827) 566, 574). Rose-Metall dehnt sich von 0 bis 59° von 1 auf 1.0027 aus, zieht sich dann zusammen auf 1 bei 82°, auf 0.9947 bei 95° (vor dem Schmelzen) und dehnt sich beim Schm. wieder aus bis 1.0101 bei 98°. KOPP (*Ann.* 93, (1855) 129). Das Vol. von d'Arcet-Metall nimmt von 0° (1.0000) bis 35° zu (1.01825), bis 50° ab (1.01261), darauf zu (55° 1.02250, 75° 1.04662, 95° 1.05395), auch nach dem Schm. (100° 1.09514, 110° 1.10327, 120° 1.11465). Das von Rose-Metall nimmt von 0° (1.0000) bis 30° regelmäßig zu (1.00750), bis 40° unregelmäßig (1.01343), darauf ab bis 55° (0.99368), bei welcher Temp. die Legierung also die höchste D. hat, dann wieder ständig zu (zwischen 60° und 65° 1.0000, bei 90° 1.01265), aber so, daß das Vol. kleiner ist als es bei normaler Ausdehnung sein müßte, nach dem Schm. schnell zu (bei 100° 1.0450, 110° 1.05237, 120° 1.05849). SPRING (I, 597, 571). Die auf 100° erhitzte Schmelze zieht sich bis gegen 95° bis 90° regelmäßig zusammen, beim Erstarren stark (Dauer 3 bis 4 Stdn.), mit sinkender Temp. weiter bis 60° oder 70°. Darauf folgt eine langsame Ausdehnung, die selbst in 24 bis 36 Stdn. nicht immer beendet ist, und danach wieder eine regelmäßige Zusammenziehung. Beim Erhitzen fallen die Temp. des anormalen Verhaltens nicht mit denen beim Abkühlen zusammen. Bei schnellem Erhitzen auf 88° ist die Ausdehnung viel größer als bei langsamem und auch die darauf folgende Zusammenziehung viel stärker. Letzteres gilt auch für schnelles Abkühlen. Auf diese starke Zusammenziehung folgt dann eine Ausdehnung, die das Vol. auf seinen normalen Wert bei 20° bringt. WIEDEMANN. Der Ausdehnungskoeffizient ist am niedrigsten beim Schmp. des Eutektikums, erreicht dann einen Höchstwert und fällt wieder steil ab. K. GILBERT (*Z. Met.* 14, (1922) 245). — D. bei 120° von D'Arcet-Metall  $9.679 \pm 0.0011$ , Rose-Metall  $9.445 \pm 0.0038$ , DREWITZ (31), von letzterm bei 145° 9.34. L. GRUNMACH (*Verh. physik. Ges.* 1, (1899) 21). — D. ( $D_1$  ber.), Kontraktionskoeffizient  $\mu = (D. - D_1) : D.$ , spez. el. Widerstand  $W$  ( $W_1$  ber.), Koeffizient seiner Aenderung  $\lambda = (W_1 - W) : W_1$ :

|                                                                                                                                 |                |          |          |          |          |        |        |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|----------|----------|----------|----------|--------|--------|
|                                                                                                                                 | t°             | 226.5    | 271      | 318      | 325      | 250    | 350    |
| D'Arcet-Metall<br>(Schmp. 94.2°)<br>nach Pb <sub>3</sub> Sn <sub>10</sub> Bi <sub>13</sub><br>(29.75 Pb, 21.20<br>Sn, 49.05 Bi) | D.             | 9.397    | 9.345    | 9.296    | 9.278    |        |        |
|                                                                                                                                 | D.             | 9.373    | 9.323    | 9.270    | 9.263    |        |        |
|                                                                                                                                 | μ <sub>1</sub> | 0.00255  | 0.00235  | 0.00279  | 0.00161  |        |        |
|                                                                                                                                 | W              | 0.7981   | 0.7730   | 0.7465   | 0.7426   | 0.7848 | 0.7285 |
| Rose-Metall<br>(Schmp. 94.3°)<br>nach Pb <sub>4</sub> Sn <sub>6</sub> Bi <sub>7</sub><br>(27.59 Pb, 23.53<br>Sn, 48.90 Bi)      | W <sub>1</sub> | 0.6799   | 0.6618   | 0.6431   | 0.6398   | 0.6704 | 0.6292 |
|                                                                                                                                 | λ              | -0.174   | -0.168   | -0.161   | -0.161   |        |        |
|                                                                                                                                 | D.             | 9.248    | 9.192    | 9.134    | 9.130    |        |        |
| D.                                                                                                                              | D.             | 9.270    | 9.221    | 9.170    | 9.162    |        |        |
|                                                                                                                                 | μ <sub>1</sub> | -0.00237 | -0.00315 | -0.00394 | -0.00350 |        |        |
|                                                                                                                                 | W              | 0.7805   | 0.7549   | 0.9279   | 0.7234   | 0.7669 | 0.7095 |
|                                                                                                                                 | W <sub>1</sub> | 0.6640   | 0.6463   | 0.6282   | 0.6250   | 0.6548 | 0.6151 |

Temp.-Koeffizient des Widerstands  $k$  ( $k_1$  ber.) zwischen 250° und 350° für d'Arcet-[Rose]-Metall  $-0.000717$  ( $-0.000614$ ) [ $-0.000748$  ( $-0.000606$ )],  $k : k_1 = 1.167$  [1.234];  $\lambda : \mu = -68.2, -71.5, -57.7, -100$  [73.8, 53.3, 40.1, 44.8]. C. CATANEO (*Atti di Torino* 27, (1891/2) 695, 698, 700). [s. a. die Werte von  $W$  und  $k$  auf S. 697 des Originals.] Der spez. el. Widerstand des geschm. Rose-Metalls (27.55% Pb, 23.55 Sn, 48.90 Bi) sinkt beim Abkühlen zunächst sehr wenig (Temp.-Koeffizient 0.0007), beim Erstarren plötzlich stark (20% von dem Widerstand beim Schmp., viel weniger als bei den reinen Metallen, dann wieder allmählich mit einem sehr kleinen zweiten Sprung gegen 30°. Beim Erwärmen zeigt sich der zweite Sprung nicht; der erste bei höherer Temp. (also bei höherem Schmp.) als beim Abkühlen. Die Aenderungen des Widerstands sind keine bloße Folge der des Vol. Das Leitvermögen der festen Legierung ändert sich beim Stehen in gewöhnlicher Temp. bis zu 3%. C. L. WEBER (*Wied. Ann.* 27, (1886) 148). Im einzelnen nach WEBER (147):

| beim Abkühlen |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| t°            | 129.8 | 109.8 | 97.2  | 95.2  | 93.5  | 93.0  | 78.2  | 50.2  | 31.1  | 28.0  | 22.7  | 0     |
| W             | 0.981 | 0.966 | 0.958 | 0.955 | 0.937 | 0.923 | 0.769 | 0.747 | 0.725 | 0.723 | 0.713 | 0.685 |
| beim Erwärmen |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| t°            | 10.0  | 20.0  | 35.9  | 48.4  | 69.2  | 85.7  | 93.5  |       |       |       |       |       |
| W             | 0.698 | 0.712 | 0.732 | 0.749 | 0.772 | 0.804 | 0.828 |       |       |       |       |       |

Der Widerstand des Rose-Metalls sinkt beim Erstarren auf die Hälfte, dann weiter in drei Stufen. H. RAINY u. R. D. CLACKSON (*Proc. Edinb. Soc.* 13, (1885/6) 686; *Wied. Ann. Beibl.* 11, (1887) 721). -- Zentrifugieren der Schmelzen zerlegt die Legierungen in zwei von verschiedener Zus. J. JOLY u. J. H. J. POOLE (*Phil. Mag.* [6] 39, (1920) 376).

γ<sup>3</sup>) *Chemisches Verhalten.* — D'Arcet- und Rose-Metall oxydieren sich bei langsamem Erkalten der zwischen zwei Spiegelglasplatten gegossenen Schmelze schnell oberflächlich. CL. SCHAEFER (*Ann. Phys.* [4] 9, (1902) 1126). — Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-Lsg. liefert beim Erwärmen mit Rose's Metall schwarze Flocken von PbS und Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Beim darauf folgenden Kochen mit NaOH entsteht ein gelbes Sulfid. F. FAKTOR (*Pharm. Post* 38, (1905) 219).

δ) *Verwendung.* — Zu Abgüssen dienen Legierungen (Abklatschmetalle) mit Pb : Sn : Bi = 59.1 : 13.6 : 27.3, 33.3 : 33.3 : 33.3 [R. CLAYTON (*Engl. P.* 4064, 30. 9. 1816)]; für Perrotinedruckformen 31.2 : 18.8 : 50, 30 : 20 : 50 (Schmp. 91.6°), 25 : 25 : 50 (*Polyt. Notizbl.* 3, (1888) 23), KRUPP (*Legier.*), M. v. SCHWARZ (*Legier.*, Stuttg. 1920, 97); für Zeugdruckformen und -walzen 31.15 : 57.23 : 10.15, LENSSEN (*J. prakt. Chem.* 85, (1862) 98) [ganz ähnlich HOMBERG (*Bull. soc. d'encour.* 1862, 649; *Dingl.* 167, (1863) 289)]; 5 : 80 : 15. W. KAISER (*Metall.* 8, (1911) 296). — Als Lote (Wismutlote) werden Legierungen mit 1 bis 4 T. Pb, 1 bis 4 Sn, 1 Bi benutzt [s. a. S. 776]. Als Schnelllot dient 1 T. Pb : 2 Sn : 1 Bi (*Polyt. Notizbl.*); 3 : 2 : 5. R. R. MADDISON (*Engl. P.* 2001, 30. 1. 1893). — Schmelzsicherung für el. Lampen 1 : 1 : 2. C. W. HARRISON (*Engl. P.* 1412, 20. 5. 1857). — Zur Verhütung von Dampfkesselexplosionen früher viel benutzte Legierungen nach KRUPP; v. SCHWARZ (89):

|          |      |       |       |      |       |       |       |       |       |       |      |
|----------|------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| Pb       | 31.3 | 40    | 33.4  | 38.4 | 42.8  | 42.1  | 44.5  | 40.8  | 42.1  | 47.1  | 48.4 |
| Sn       | 18.7 | 20    | 33.3  | 30.8 | 28.6  | 36.8  | 33.3  | 44.4  | 47.4  | 41.1  | 38.7 |
| Bi       | 50   | 40    | 33.3  | 30.8 | 28.6  | 21.1  | 22.2  | 14.8  | 10.5  | 11.8  | 12.9 |
| Schmp.   | 100  | 113.3 | 123.3 | 130  | 132.4 | 143.3 | 145.4 | 153.8 | 160.2 | 166.5 | 172  |
| für Atm. | 1    | 1.5   | 2     | 2.5  | 3     | 3.5   | 4     | 5     | 6     | 7     | 8    |

— Die Legierungen sind zur Herst. leitender Verbindungen mit Elektroden aus C oder sonstigen Nichtmetallen brauchbar. SIEMENS BROS. & Co. u. E. F. A. OBACH (*Engl. P.* 6565, 28. 3. 1893; 14846, 4. 7. 1896). — Für Packungen eignen sich Pb : Sn : Bi = 5 : 3 : 8 (Schmp. 95°), 4 : 3 : 2 (145°), 16 : 17 : 2 (158°). O. TROSSIN (*Engl. P.* 1700, 7. 5. 1875).

a<sup>2</sup>) *Einzelangaben.* — Vgl. die Angaben unter a<sup>1</sup>). — Die folgenden Legierungen sind nach abnehmendem Pb-Gehalt geordnet.

α) *Mit 59% Pb.* — Die Legierung aus 13 T. Pb, 3 Sn, 6 Bi fließt fast so leicht wie Rose-Metall, ist aber bei bedeutender Härte nicht brüchig. v. BIBRA (*Polyt. C.-B.* 1857, 888).

β) *Mit 42 und 40% Pb.* — Rose-Metall mit 42% Pb s. unter ζ). — Wismutglaskitt enthält 40.0 Pb, 26.5 Sn, 33.5 Bi. KAISER (308). Mit einer Legierung aus 2 T. Pb, 2 Sn, 1 Bi (Schmp. 150°) werden Walzen und Kugeln umgossen, deren Härtung durch zu hohe Temp. nicht geschädigt werden darf. L. BRENNAN (*Engl. P.* 8979, 29. 4. 1899).

γ) *Mit 34% Pb.* — Nach Pb<sub>3</sub>Sn<sub>3</sub>Bi<sub>4</sub> [s. S. 776]. DÖBEREINER.

δ) *Mit etwa 32% Pb.* — Wismutbleibronze hat 32.47% Pb, 17.38 Sn, 49.88 Bi, außerdem 0.13 Fe, 0.12 Cu. KAISER (308). Aus einer Legierung mit 4 T. Pb, 8 Sn, 1 Bi werden Abstreifplatten beim Gießen von Zahnstangen hergestellt. R. JOBSON u. R. J. RANSOME (*Engl. P.* 2055, 25. 8. 1860). Die Legierung nach PbSn<sub>2</sub>Bi hat D.<sup>11</sup> 9.194, Schmp. 120°. REGNAULT. Die mit 32% Pb s. KAHLBAUM u. STURM auf S. 775, nach Pb<sub>3</sub>Sn<sub>3</sub>Bi<sub>4</sub> bei HAUSER, S. 774.

ε) *d'Arcet-Metall.* — Als solches gehen Legierungen verschiedener Zus. Häufig wird [auch DREWITZ] 31.2% Pb, 18.8 Sn, 50 Bi angegeben; nach Pb<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Bi<sub>3</sub> (32.35, 18.44, 49.21), MAZZOTTO; nach Pb<sub>2</sub>Sn<sub>10</sub>Bi<sub>13</sub> (29.75, 21.20, 49.05), CATTANEO; nach Pb<sub>8</sub>Sn<sub>10</sub>Bi<sub>12</sub> (27.55, 21.21, 49.24). SPRING. — Die Legierung (5 T. Pb, 3 Sn, 8 Bi; Schmp. 95°) läßt sich durch 6000 bis 8000 Atm. Druck nicht kristallinisch machen. E. JANNETTAZ, NEEL u. CLERMONT (*Bull. soc. chim.* [2] 40, (1883) 53). Andere Eigenschaften im Abschnitt a<sup>1</sup>). — S. a. die Legierung nach LENSSEN unter a<sup>1</sup>, δ). — Eine aus 5 T. Pb, 3 Sn, 8 Bi eignet sich zum Ueberziehen von Eisen. H. GRISSELL u. TH. REDWOOD (*Engl. P.* 13442, 11. 1. 1851).

ζ) *Rose-Metall.* — Die Zus. wird sehr verschieden angegeben; häufig [auch DREWITZ; KAISER (304)] 25 Pb, 25 Sn, 50 Bi; nach PbSnBi<sub>2</sub> [26% Pb], WÜRSCHMIDT; nach Pb<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>Bi<sub>4</sub> (27.5, 23.6, 48.9), HAUSER; nach Pb<sub>4</sub>Sn<sub>6</sub>Bi<sub>7</sub> (27.55 Pb, 23.55 Sn, 48.90 Bi), WEBER, CATTANEO, SPRING; 31.25 Pb, 18.75 Sn, 50.0 Bi, KAISER (302); nach PbSn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub> (24.00, 27.34, 48.66), MAZZOTTO; mit 42.1 Pb, 15.8 Sn, 42.1 Bi. KAISER (304). — Eigenschaften im Abschnitt a<sup>1</sup>). — Etwa denselben Schmp. hat eine Legierung, in der Pb durch Cd ersetzt ist. v. HAUSER (*J. prakt. Chem.* 94, (1865) 436).

η) *Mit 24 und 22% Pb.* — Die Legierung nach PbSn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub> hat D.<sup>20</sup> 9.253, Schmp. 95°, REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 1, (1841) 137), 145°. PERSON (*Compt. rend.* 23, (1846) 162). — Ueber die nach PbSnBi<sub>3</sub> s. S. 774.

θ) *Mit 20 und 18% Pb.* — Als Abklatschmetall dient die von BEHRENS [S. 775] angegebene Legierung. — S. a. die nach LICHTENBERG und nach v. HAUSER [S. 776].

b) *Kaliumhaltiges Bleizinnwismut.* — K erhöht den Schmp. von Pb-Sn-Bi. H. DAVY.

c) *Aluminium mit Pb-Sn-Bi.* — Man setzt Sn zu geschm. Pb, streicht Verunreinigungen nach Zugabe von Talg ab und trägt Bi und Al ein. Zum Dachdecken, zur Herst. von Fässern und für ähnliche Zwecke brauchbar. D. J. MILLARD (*Engl. P.* 2935, 7. 11. 1870). Mit den Legierungen werden Thermolemente gelötet. W. J. CRAWFORD u. T. B. TURLEY (*Engl. P.* 18904, 23. 10. 1900). — Zum Löten eignet sich eine Legierung aus 4 T. Pb, 8 Sn, 4 Bi, 1 Al; für allgemeinen Gebrauch eine aus 9 Pb, 2 Sn, 4 Bi,

100 Al. Glänzend silberweiß, leicht bearbeitbar und alkalibeständig ist eine aus 5 bis 15 Pb, 0 bis 4 Sn, 3 bis 8 Bi, 100 Al. A. B. CLARKE u. H. H. GREGG (*Engl. P.* 132984, 21. 3. 1919).

d) *Antimon mit Pb-Sn-Bi.* — *Queen's Metal* enthält 9 T. Pb, 1 Sn, 1 Bi, 1 Sb. BOLLEY (*Dingl.* 129, (1853) 438). — Zapfenlager bestehen aus 320 Pb, 24 Sn, 1 Bi, 64 Sb oder aus 200 bis 400 Pb, 15 bis 30 Sn,  $\frac{1}{8}$  bis  $1\frac{1}{4}$  Bi, 40 bis 80 Sb. S. SINGLEY (*Am. P.* 429249, erteilt 3. 6. 1890). — Abklatschmetall hat 33.5 Pb, 48 Sn, 9 Bi, 10.5 Sb. R. CLAYTON (*Engl. P.* 4064, 30. 9. 1816); auch bei KAISER (263, 296). [Wohl falsch bei BOLLEY.] — Viele techn. benutzten Legierungen enthalten außerdem etwas Cu. [S. die Zusammenstellung bei HEYN u. BAUER (228).]

M. *Zink mit Blei und Zinn.* a) *Bleizinnzink allein.* α) *Herstellung.* — 1. Man trägt in geschm. Zn nacheinander Sn und Pb ein, J. N. SLATER (*Chem. Gaz.* 1858, 296; *Dingl.* 149, (1858) 446); unter jedesmaligem Rühren mit grünem Holz. Das Zn wird bei möglichst niedriger Temp. geschm. W. SHARMAN (*Engl. P.* 2621, 13. 10. 1857). Etwas Verlust durch Oxydation tritt selbst in Leuchtgas-Atm. ein. C. R. A. WRIGHT u. C. THOMPSON (*Proc. Roy. Soc.* 45, (1888/89) 479 [I]). Dieser und der durch Verflüchtigung beträgt bei 750° etwa 4% der Schmelze, woran Pb zu  $\frac{1}{5}$ , Zn zu  $\frac{2}{3}$  beteiligt ist. Ueber 750° steigt er, hauptsächlich infolge der verstärkten Verflüchtigung von Zn, auf 10 bis 12%. Die Verflüchtigung läßt sich durch eine KCN-Decke sehr stark herabdrücken. WRIGHT u. THOMPSON (II, 27). — 2. Eine Pb-Sn-Zn-Legierung (unter Vernachlässigung der in geringer Menge auftretenden Elemente) bleibt in graphitartigen Flittern (1.63%) beim anodischen Behandeln von Zn mit 0.28% Sn und 1.05 Pb, das kalt gegossen ist, in verd. HCl (1:20 Vol.). Gef. 52.16% Pb, 30.07 Sn, 14.85 Zn, 2.10 Fe, 0.30 Cu, Summe 99.48. OSMOND u. WERTH (*Compt. rend.* 104, (1887) 1802).

β) *Das System.* — In den Legierungen ist Pb mit Zn beschränkt, Sn mit Pb einerseits und mit Zn andererseits unbegrenzt mischbar. C. R. A. WRIGHT u. C. THOMPSON (*Proc. Roy. Soc.* 48, (1890) 25 [II]). Bleibt die gut durchgerührte Schmelze einige Stunden bei möglichst gleichförmiger Temp. ruhig stehen, so sondert sie sich nicht in zwei Schichten, wenn sie nicht weniger als  $\frac{3}{8}$  T. Sn enthält. Die durch schnelles Abkühlen erhaltenen Blöcke zeigen dann oben und unten im wesentlichen dieselbe Zus. Schmelzen mit wesentlich weniger Sn scheiden sich in zwei ternäre Legierungen. Die schwerere Schicht mit überwiegendem Pb-Gehalt ist eine gesättigte Lsg. von Zn in zinnhaltigem Pb, die leichtere mit überwiegendem Zn-Gehalt eine gesättigte Lsg. von Pb in zinnhaltigem Zn. Das Sn verteilt sich auf die beiden Legierungen gleichmäßig, wenn sein Gehalt 29.0 bzw. 28.5 bzw. 25.2% in Schmelzen beträgt, in denen das Zn das Pb überwiegt bzw. ihm gleich bzw. geringer ist. Ist er niedriger, so nimmt die leichtere, ist er höher, so nimmt die schwerere Legierung mehr Sn auf. Trägt man die Sn-Gehalte der schwereren Legierungen als Abscissen und seine (positiven oder negativen) Ueberschüsse in den leichteren über die in den schwereren als Ordinaten auf, so erhält man Kurven, die zunächst ansteigen, dann zur Ordinate abfallen und schließlich sie durchschneiden und negativ werden. Die Lage und Größe des Maximums, der Schnittpunkt und die allgemeinen Ausmaße der Kurven ändern sich mit dem Verhältnis Zn:Pb in der Schmelze. Die Scheidung in zwei Schichten wird stark verzögert und zuweilen fast völlig verhindert, wenn durch das Erhitzen Konvektionsströme auftreten. WRIGHT u. THOMPSON (I, 462, 479). Die Löslichkeit von Zn in Pb-Sn nimmt mit wachsendem Sn-Gehalt in ständig stärker werdendem Maße zu, und zwar gegen 650° (ähnlich auch bis 750°) in geringerm Grade als bei 800° (750° bis 850°). Die Löslichkeit von Pb in Zn-Sn wächst bei 650° mit dem Sn-Gehalt zunächst langsam (bis etwa 16% Sn), dann schneller, bei 800° regelmäßig und in stärkerem Grade. So sind bei

| % Sn          |          | 2    | 4    | 8    | 16   | 20   | 24    | 28    | 32   | 36   |
|---------------|----------|------|------|------|------|------|-------|-------|------|------|
| % Zn im Pb-Sn | bei 650° | 1.44 | 1.65 | 2.15 | 4.1  | 6.1  | 9.25  | 13.9  | 19.8 | 27.0 |
|               | bei 800° | 1.80 | 2.30 | 3.30 | 5.9  | 8.1  | 11.6  | 17.1  | 24.0 |      |
| % Pb im Zn-Sn | bei 650° | 1.47 | 1.80 | 2.46 | 3.9  | 5.3  | 7.5   | 10.6  | 15.5 |      |
|               | bei 800° | 2.35 | 3.15 | 4.75 | 7.95 | 9.55 | 11.20 | 12.90 |      |      |

WRIGHT u. THOMPSON (I, 464; II, 30). Die Grenze, bis zu der die Schmelze gleichförmig bleibt, liegt bei 565° bis 750° bei rund 35% Sn auf 22.5 Pb und 42.5 Zn, bei 750° bis 850° bei rund 32% Sn auf 24 Pb und 44 Zn. Das Verhältnis Pb:Zn nähert sich der Formel  $PbZn_6$ . Die kritische Kurve ist im Dreieck-Diagramm durch die Endpunkte von Linien gegeben, die bei wachsender Sn-Menge die Zahlen für den Zn-Gehalt in den leichtern Legierungen mit denen für den Pb-Gehalt in den entsprechenden schwerern [so die Tabelle weiter unten] verbinden. Der Ueberschuß des Sn-Gehalts in der leichtern Legierung über den in der schwerern hat einen positiven Höchstwert, der in der schwereren Legierung bei einem der Verb.  $Pb_3Sn$  naheliegenden Verhältnis von Pb:Sn (gef. aus der 81.01% Pb, 14.76 Sn, 4.22 Zn enthaltenden Legierung 84.59 Pb, 15.41 Sn; ber. 84.03, 15.97) erreicht wird, und einen negativen. Beispielsweise ist der

| Sn-Ueberschuß<br>in % | in der leichtern Legierung |       |       | gegen die schwerere Legierung |       |       |
|-----------------------|----------------------------|-------|-------|-------------------------------|-------|-------|
|                       | Pb                         | Sn    | Zn    | Pb                            | Sn    | Zn    |
| +2.19                 | 2.61                       | 6.64  | 90.75 | 93.79                         | 4.45  | 1.76  |
| +4.51                 | 5.37                       | 19.27 | 75.36 | 81.02                         | 14.76 | 4.22  |
| +1.21                 | 10.18                      | 27.49 | 62.33 | 60.48                         | 26.28 | 13.24 |
| -2.05                 | 12.55                      | 29.58 | 57.87 | 48.64                         | 31.63 | 19.73 |
| -4.79                 | 14.43                      | 30.24 | 55.33 | 39.59                         | 35.03 | 25.38 |
| -2.80                 | 18.64                      | 32.85 | 48.51 | 29.10                         | 35.65 | 35.25 |

Ist der Sn-Ueberschuß etwa Null, so zeigt die leichte Legierung mit 11 Pb, 28 Sn, 61 Zn die Neigung zur B. der Verb.  $SnZn_4$  (aus 28 Sn und 61 Zn gef. 31.5 und 68.5; ber. 31.2, 68.8). C. R. A. WRIGHT (*Proc. Roy. Soc.* 50, (1891/2) 381). [Kurze Zusammenfassung auch bei C. R. A. WRIGHT (*J. Soc. Chem. Ind.* 13, (1894) 1017).]

Das System ist eins mit zwei fl. Phasen, die in dem Gebiet der Mischungslücke (im Raumdiagramm schmaler Oberflächenstreifen mit anfangs sanftem, dann ziemlich steilem Abfall) nebeneinander vorkommen. Es wird durch eine Kurve von dem Gebiet der vollkommenen Mischbarkeit getrennt. Der ternäre eutektische Punkt (Schnittpunkt der beiden eutektischen Linien Zn-Pb und Zn-Sn) liegt bei 177°. Eine nur aus ternärem Eutektikum bestehende Legierung konnte nicht dargestellt werden; annähernd besteht sie aus 24% Pb, 71 Sn, 5 Zn. Die binären Eutektika krist. unter schwacher, aber unzweifelhafter Wärmeabgabe bei Temp. von 310° (z. B. 92.50% Pb, 4.75 Sn, 2.75 Zn) bis 179° (z. B. 23.00 Pb, 64.00 Sn, 13.00 Zn; 11.50 Pb, 72.50 Sn, 16.00 Zn; 14.00 Pb, 40.00 Sn, 46.00 Zn). Primäre Kristallisation wurde von 408° (50.00 Pb, 6.25 Sn, 43.75 Zn) bis 200° (40.00 Pb, 54.50 Sn, 5.50 Zn) erhalten. M. LEVI-MALVANO u. O. CECCARELLI (*Gazz. chim. ital.* 41, (1911) II, 273). Das Eutektikum ist nach  $Pb_2Sn_9Zn$  zusammengesetzt und erstarrt bei 168°. A. u. L. SVANBERG (*Sv. Vet. Akad. Handl.* 1830, 205; *Pogg.* 26, (1832) 280). Im wesentlichen aus dem Pb-Zn-Eutektikum bestehen die Legierungen mit 12% Pb, 76 Sn, 12 Zn; 76 Pb, 12 Sn, 12 Zn; 45 Pb, 45 Sn, 10 Zn [die besonders als Lagermetalle geeignet sind, HORNS (*Les alliages mét.* 1900)]. Sie zeigen mkr. das Eutektikum mit eingestreuten länglichen Zn-Kristallen und etwas ternärem Eutektikum. LEVI-MALVANO u. CECCARELLI (316).

γ) *Eigenschaften.* — Die Kugeldruck-Härte (500 kg) des Zn nimmt von 30.4 nach LEVI-MALVANO u. CECCARELLI (316) z. B. folgendermaßen ab:

| Pb   | Sn   | Zn   | Härte | Pb   | Sn   | Zn   | Härte |
|------|------|------|-------|------|------|------|-------|
| 2.6  | 6.7  | 90.7 | 27.2  | 5    | 79   | 16   | 13.8  |
| 28.5 | 7.5  | 64   | 18.6  | 23   | 64   | 13   | 13.8  |
| 5.3  | 24   | 70.7 | 18.2  | 23   | 45   | 32   | 13.3  |
| 2.7  | 24   | 73.3 | 17.5  | 15.5 | 71.5 | 13   | 13.3  |
| 9    | 24.5 | 66.5 | 16.6  | 29   | 18   | 53   | 13.3  |
| 5    | 46.5 | 48.5 | 15.9  | 28.5 | 56.2 | 15.3 | 12.4  |
| 4.5  | 42   | 53.5 | 15.9  | 31.5 | 54.5 | 14   | 11.9  |
| 14.5 | 41.5 | 44   | 14.8  | 5.5  | 86   | 8.5  | 11.7  |
| 11.5 | 52   | 36.5 | 14.8  | 17   | 73   | 10   | 9.7   |
| 28.7 | 31.6 | 39.7 | 14.5  | 37.5 | 31.5 | 31   | 9.7   |
| 7.5  | 68.5 | 24   | 14.3  | 38.7 | 43.3 | 18   | 9.7   |
| 14   | 37.5 | 48.5 | 14.3  | 40   | 24.5 | 35.5 | 8.3   |
| 50   | 6.3  | 43.7 | 14.3  | 60   | 24.5 | 15.5 | 8.3   |
| 22.5 | 31.5 | 46   | 14    | 35   | 31.5 | 31.5 | 8.3   |
| 8    | 74.5 | 17.5 | 14    | 49.5 | 40   | 10.5 | 7.1   |
| 16   | 46   | 38   | 14    | 50   | 12.5 | 37.5 | 6.1   |
| 18   | 62.5 | 19.5 | 13.8  |      |      |      |       |

Sehr weich sind z. B. Legierungen mit

| Pb   | Sn  | Zn   | Pb   | Sn   | Zn   |
|------|-----|------|------|------|------|
| 92.6 | 4.7 | 2.7  | 66.6 | 16.7 | 16.7 |
| 84   | 10  | 6    | 66.6 | 25.7 | 7.7  |
| 78   | 9.5 | 12.5 | 58   | 22.5 | 19.5 |

— Außer dem niedrigsten Erstarrungspunkt treten nach SVANBERG noch folgende beide höhere auf:

| Atome |    |    | 2. u. 3. Erstarrungsp. |     |     | Atome |    |    | 2. u. 3. Erstarrungsp. |    |     |
|-------|----|----|------------------------|-----|-----|-------|----|----|------------------------|----|-----|
| Pb    | Sn | Zn | Pb                     | Sn  | Zn  | Pb    | Sn | Zn | Pb                     | Sn | Zn  |
| 10    | 33 | 1  |                        |     | 178 | 2     | 12 | 1  |                        |    | 178 |
| 6     | 21 | 1  |                        |     | 175 | 1     | 11 | 3  |                        |    | 182 |
| 4     | 18 | 1  | 172                    | 178 |     | 1     | 8  | 1  | 178                    |    | 183 |
| 3     | 12 | 1  | 172                    |     |     | 1     | 6  | 1  | 171                    |    | 204 |

S. a. RUDBERG (*Pogg.* 71, (1847) 460). — Die Legierungen mit 14 bis 17% Pb, 66 bis 72 Sn und 14 bis 17 Zn haben D. etwa 8, schm. bei 300°, lassen sich gut dehnen und walzen und sind luftbeständig. SLATER.

d) *Verwendung.* — Für verschiedene Zwecke: GUETTIER (*Monit. ind.* 1848, Nr. 1255/58, 1261/68; *Dingl.* 114, (1849) 196). — Als Lagermetalle. [S. HJORN'S unter a.)] — Für Gebrauchs- und Luxusgegenstände, SLATER [Zus. s. oben], mit 16 bis 18% Zn, S. FOX u. J. W. SLATER (*Engl. P.* 2240, 24. 8. 1857); aus 10 bis 18 T. Pb, 80 bis 64 Sn, 10 bis 18 Zn. SHARMAN. — Für Zünder ist die Legierung von Zn mit 2% Sn und 1% Pb nicht fest genug. HANZEL (*Z. Met.* 13, (1921) 214). — Als Lote. Z. B. 35.7 Pb, 39.8 Sn, 24.5 Zn, J. R. KINDER jr. (*Am. P.* 1252010, 31. 5. 1917); 5 Pb, 5 Sn, 1 Zn oder 1 Pb, 1 Sn, 2 Zn für Fe und Al, letztere auch für Pb und Cu-Pb, W. E. DAY (*Am. P.* 1195955, 8. 3. 1916; 1239465, 12. 3. 1917); für Al: 165 Pb, 100 Sn, 9 Zn, G. WEGNER (*Engl. P.* 6038, 29. 3. 1892); 55, 45, 25, F. E. J. LITOT (*Am. P.* 1224941, erteilt 8. 5. 1917); 25, 50, 25, C. F. GRIMM (*Am. P.* 1093403, 18. 4. 1913). Ueberwiegt der Gehalt an Zn und sinkt höchstens auf den an Sn, während der Pb-Gehalt am niedrigsten ist, so hat das Lot die Zugfestigkeit 8.5 kg/qmm und kann ohne Beizen benutzt werden. A. M. AYALA (*D. R.-P.* 365124, 7. 3. 1919; *Prior.* 10. 9. 1917). — Fe kann mit 5 T. Pb, 26 Sn, 10 Zn überzogen werden. H. GRISSELL u. TH. REDWOOD (*Engl. P.* 13442, 11. 1. 1851). — Dachbedeckungen und Schiffsbekleidungen durch Mischen von geschm. Pb mit der doppelten Menge Sn, Gießen, Eintragen in die dreifache Menge von geschm. Zn, Gießen und Walzen. CHR. POPE (*Engl. P.* 4773, 8. 4. 1823).

b) *Aluminium mit Bleizinnzink.* a) *Allein.* — Schm. der Bestandteile bei Dunkelrotglut, A. W. KING (*Am. P.* 811725, erteilt 6. 2. 1906), unter etwas Harz. F. JACKMAN, J. M. WOODCOCK u. J. LEDGARD (*Engl. P.* 17031, 3. 8. 1905). — *Al-Lote:* Zur Schmelze von 5 bis 6 T. Sn, 4 bis 5 Pb, 6 bis 4 Al wird 1 T. Zn gesetzt, J. C. WEBSTER (*Am. P.* 707470, erteilt 19. 8. 1902); 64 Sn, 30 Zn, 1 Pb, 1 Al, JACKMAN, WOODCOCK u. LEDGARD; 10 T. einer Legierung aus 2 T. Pb und 1 Sn, 5 Zn, 5 bis 8 Al, KING; verschiedene Mengen der Bestandteile, W. R. MITCHELL u. J. B. VIGO (*Franz. P.* 375756, *Engl. P.* 3507, 12. 2. 1907); 10 Sn, 10 Zn, 1 Pb, 1 Al (Schmp. 375° bis 400°), CH. H. FRANZ (*Am. P.* 1067016,



26. 4 1913); 7 Sn, 3 Pb, 2 Zn, 1 Al. C. C. WELLS (*Am. P.* 1239854, 23. 6. 1917). — *Lagermetall* mit 4 T. Sn, 3 Pb, etwas mehr als 1 Zn, 1 Al. J. G. KELLY, A. L. PRINGLE u. H. HALL (*Am. P.* 1376339, 7. 5. 1920).

β) *Mit Phosphor.* — P enthalten einige als Al-Lote dienende Pb-Sn-Zn-Al-Legierungen (meist mit überwiegendem Sn-Gehalt); z. B. S. R. BAILEY u. NAVALTUM LTD. (*Engl. P.* 27835, 3. 12. 1912), J. F. GROSS (*Am. P.* 1145307, 15. 1. 1915).

c) *Antimon mit Bleizinnzink.* — Man schm. Zn (75 T.) und fügt nacheinander Sn (18), Pb (4.5) und geschm. Sb (2.5) zu. J. U. V. DE STRUBING (*Engl. P.* 12876, 3. 12. 1849). Man schm. Pb (25%), Sn (50), Sb (8) unter Holzkohle und gibt Zn (17) ein. S. M. MEYER u. W. JAMES (*Engl. P.* 182098, 22. 5. 1922). — *Letternmetall* kann neben Pb, Sn, Sb [S. 772] Zn (als Verunreinigung des Pb) enthalten. Es tritt dann bei Temp.-Schwankungen allmählich eine Entmischung ein, Zn-Sb steigt an die Oberfläche und erscheint durch die Einw. der Luft schwarz („schwarze Oxydation“ der Lettern). B. KOHLMANN (*Chem. Ztg.* 36, (1892) 1560). — *Lote* haben meist Pb in überwiegender Menge, Sn mehr (bis 60%) oder weniger als Sb (0.1 bis 14%), Zn 0.01 bis 0.2%. K. KÜPPERS (*Franz. P.* 330377, 18. 3. 1903). Die eingangs erwähnte Legierung dient als *Lagermetall*, DE STRUBING, für *Hähne* usw. T. LAMBERT u. H. C. SOPER (*Engl. P.* 2495, 10. 10. 1864). — Außerdem etwas *Kupfer* enthält das Lagerweißmetall (mit mehr als 17% Pb) von C. HASSLER (*D. R.-P.* 297231, 14. 3. 1916) und das Al-Lot (75 bis 95% Pb) von J. SEGURA (*Am. P.* 1328694, 21. 10. 1919).

d) *Wismut mit Bleizinnzinkantimon.* α) *Allein.* — Die Legierungen verhindern das Rosten und widerstehen sd. NaCl- und Boraxlsgg. O. HOLDEN (*Engl. P.* 3785, 30. 10. 1875). Beim Anlassen von Stahldraht ist eine Schmelze mit 40% Pb, 21 Sn, 12 Zn, 26 Sb, 1 Bi brauchbar. B. D. WEBSTER u. J. HORSFALL (*Engl. P.* 2486, 6. 11. 1858).

β) *Mit Aluminium.* — Al-Lot aus 1 T. Pb, 2 Sn, 2 Zn, 1 Bi, 1 Sb, 1 Al bei 333° bis 444°. R. L. WEATHERFORD (*Am. P.* 1194101, 22. 5. 1916).

γ) *Mit Chrom.* — Al-Lot aus 10% Pb, 60 Sn, 15 Zn, je 5 Bi, Sb, Cr. CH. R. ERKENS für SIMPLEX AL-SOLDER CO. (*Am. P.* 1033565, 2. 5. 1912).

N. *Cadmium mit Blei und Zinn.* a) *Bleizinncadmium allein.* α) *Allgemeines.* — Zusammenschm. in Ggw. von etwas NH<sub>4</sub>Cl und gutes Umrühren, E. S. SPERRY (*Brass World; Eng. Min. J.* 87, (1909) 1140); etwas über dem Schmp. des Pb im CO<sub>2</sub>-Strom. A. STOFFEL (*Z. anorg. Chem.* 53, (1907) 159). — Aus dem Erstarrungsdiagramm [Graphische Darst. im rechtwinkligen Koordinatensystem bei W. HOMMEL (*Z. Met.* 13, (1921) 457)] folgt das Eutektikum bei 145° und 20% Pb, 58 Sn, 22 Cd. Auch die bei 145° nicht völlig erstarrte Fl. ergibt bei der Analyse 21.04 Pb, 57.02 Sn, 21.90 Cd. STOFFEL (166). Eutektikum bei 50 Pb, 30 Sn, 20 Cd und etwa 144.8° (Unterkühlung 137°), CH. P. STEINMETZ (*J. Am. Chem. Soc.* 40, (1918) 100); bei 32 Pb, 50 Sn, 18 Cd und 149°. M. WAHLERT (*Met.* 1920, 231). Die Legierung mit 50.17 Pb, 29.31 Sn, 20.52 Cd hat die 3 Erstarrungspunkte 218°, 169°, 145°. Nahe beim Eutektikum liegen folgende Legierungen, deren 2. und 3. Erstarrungspunkt zusammenfallen, mit nachstehenden ersten Erstarrungspunkten: 35.25 Pb, 47.7 Sn, 16.95 Cd, 119°; 26.16 Pb, 54.69 Sn, 19.15 Cd, 160°; 18.14 Pb, 60.44 Sn, 21.45 Cd, 150°; 8.55 Pb, 81.49 Sn, 10.00 Cd, 189°. STOFFEL (160). Die meisten Legierungen haben nach der Erstarrung einen Uebergangspunkt bei etwa 115°, der nach der Pb-Seite stetig schwächer, nach der Sn-Cd-Seite kräftiger wird, so daß die Umwandlung nur zwischen Sn und Cd stattfindet. Sie besteht wohl in der B. der Verb. Sn<sub>4</sub>Cd. STOFFEL (167).

Mech. Eigenschaften nach BUREAU OF STANDARDS (*Chem. Met. Engng.* 19, (1918) 662):

| Zus. der Legierung % |    |    | D.    | Zugfestigkeit<br>kg/qmm | Erstarrungspunkt |     |     |
|----------------------|----|----|-------|-------------------------|------------------|-----|-----|
| Pb                   | Sn | Cd |       |                         | 1.               | 2.  | 3.  |
| 85                   | 5  | 10 | 10.67 |                         | 257              | 202 | 141 |
| 80                   | 10 | 10 | 10.35 | 42.9                    | 254              | 183 | 143 |
| 75                   | 15 | 10 | 10.26 | 44.1                    |                  |     |     |

— Die leicht schm. Legierung aus 25% Pb, 50 Sn, 25 Cd ist sehr zähe, hämmer- und walzbar. WOOD (*J. Franklin Inst.* 40, (1845) 125). — Sn erniedrigt den Schmp. von Pb-Cd. CH. W. HILL (*Chem. Met. Engng.* 19, (1918) 170 [I]). Erste und zweite Erstarrungspunkte [s. auch oben] (dritte immer gegen 145°) nach STOFFEL (160):

| Pb    | Sn    | Cd    | t°  |     | Pb    | Sn    | Cd    | t°  |     |
|-------|-------|-------|-----|-----|-------|-------|-------|-----|-----|
| 66.56 | 13.63 | 19.82 | 243 | 203 | 23.47 | 49.08 | 27.45 | 163 | 153 |
| 59.30 | 12.14 | 28.56 | 230 | 219 | 20.79 | 69.26 | 10.01 | 165 | 160 |
| 50.17 | 29.31 | 20.52 | 218 | 169 | 15.48 | 78.69 | 5.87  | 184 | 164 |
| 41.30 | 48.49 | 10.21 | 209 | 153 | 15.5  | 53.5  | 31.0  | 164 | 147 |
| 32.31 | 37.91 | 29.77 | 180 | 174 | 7.86  | 74.83 | 17.32 | 177 | 153 |
| 26.26 | 31.83 | 41.87 | 201 | 179 | 2.84  | 26.2  | 71.0  | 244 | 162 |

Bei 132° schm. 28 Pb:47 Sn:25 Cd; bei 136° 34.36:57.64:8, 26.47:59.32:14.30, 20.43:68.54:11.03, v. HAUER (*Dingl.* 177, (1865) 150), bei 149° 25:50:25. K. HEINE (*Chem. Ztg.* 30, (1906) 1139). — Beim Umschm. leicht oxydiert. BERATUNGSSTELLE F. ZINNLEG. (*Elektrochem. Z.* 23, (1916/17) 18; *Chem. Ztg.* 40, (1916) 677).

β) *Verwendung.* — Als Lote den Pb-Cd-Legierungen unterlegen. HILL (I). Das Lot aus 80 Pb, 10 Sn, 10 Cd, L. J. GURRICH u. R. W. WOODWARD (*Am. P.* 1301688, 22. 4. 1919), ist besser als das aus 70 Pb, 30 Sn, BERATUNGSSTELLE F. ZINNLEG.; kann vorteilhaft das gewöhnliche ersetzen. S. W. STRATTON (*Chem. Met. Engng.* 19, (1918) 652). Ersatzlote für Pb-Sn bei 212° bis 253° 84.4% Pb, 5.0 Sn, 7.6 Cd; bei 237° bis 267° 90.6 Pb, 1.5 Sn, 7.9 Cd; bei 235° bis 368° 87.5 Pb, 5.0 Sn, 7.5 Cd. CH. W. HILL (*Metal Ind.* 16, (1918) 412). Weichlot aus 37 Pb und 63 Sn schm. nach Zufügen von 8 Cd bei 136°, von 25 Cd bei 132°. P. SPEIER (*Min. Ind.* 16, (1907) 127). Das aus 25 Pb, 50 Sn, 25 Cd schm. bei 144.5°, SPERRY; ist zum Löten von Al brauchbar. F. HALLA und A. HOFFMANN (*Oest. P. Aufg.* 139, 7. 1. 1911). Man fügt gewöhnlichem Weichlot 3% Cd zu. J. SCOFFERN (*Engl. P.* 345, 28. 1. 1879). — Für Stereotypen 35.5 Pb, 52.5 Sn, 12 Cd, SPEIER, häufig mit mehr Pb (z. B. 46.1, 50) und Cd (20.22.5). — Klischees aus 50.0 (46.08) Pb, 36.0 (33.18) Sn, 14.0 (20.73) Cd. W. KAISER (*Metall.* 8, (1911) 296). S. a. *Pol. C.-B.* 1569, 696.

b) *Antimon mit Bleizinncadmium.* — Lagermetalle aus Pb, Sn, Sb erhalten einen Zusatz von 0.5 bis 5% Cd. TH. GOLDSCHMIDT A.-G. (*Engl. P.* 186058, 12. 9. 1922).

c) *Wismut mit Bleizinncadmium.* c<sup>1</sup>) *Allein.* α) *Arten.* — [Da den Angaben verschiedener Forscher unter demselben Namen häufig Legierungen von abweichenden Zuss. zugrunde liegen, sei diese vorweg genommen.] — *Lipowitz-Metall:* Aus 8 T. Pb, 4 Sn, 3 Cd, 15 Bi, LIPOWITZ; entsprechend 26.7% Pb, 13.3 Sn, 10.0 Cd, 50 Bi, DREWITZ; nach Pb<sub>8</sub>Sn<sub>3</sub>Cd<sub>3</sub>Bi<sub>15</sub> mit 26.88 Pb, 12.76 Sn, 10.38 Cd, 49.98 Bi, CATTANEO, WEBER, SPRING (I, 567); mit 25 Pb, 14 Sn, 11 Cd, 50 Bi, STEGMANN; nach Pb<sub>4</sub>Sn<sub>4</sub>Cd<sub>3</sub>Bi<sub>4</sub> mit 24.97 Pb, 14.24 Sn, 10.13 Cd, 50.66 Bi. MAZZOTTO. — *Wood-Metall:* Aus 4 T. Pb, 2 Sn, 1 bis 2 Cd, 7 bis 8 Bi, WOOD; oder 2 Pb, 1 Sn, 1 Cd, 4 Bi, WOOD, HALLOCK; mit 8 Pb, 4 Sn, 3 Cd, 15 Bi, SPRING, STEINMETZ; mit 25.0 Pb, 12.5 Sn, 12.5 Cd, 50 Bi, DREWITZ, KAHLBAUM u. STURM; nach Pb<sub>4</sub>Sn<sub>4</sub>Cd<sub>3</sub>Bi<sub>4</sub> mit 13.73 Pb, 13.73 Sn, 16.80 Cd, 55.74 Bi, CATTANEO, WEBER, SPRING (I, 567); nach Pb<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>CdBi<sub>4</sub> mit 25.85 Pb, 14.73 Sn, 6.99 Cd, 52.43 Bi, MAZZOTTO; mit 34 Pb, 10 Sn, 6 Cd, 50 Bi. STEGMANN.

β) *Herstellung.* — 1. Man preßt zur Herst. von Wood-Metall die Feilspäne von 8 T. Pb, 4 Sn, 3 Cd, 15 Bi, W. SPRING (*Bull. soc. chim.* [2] 40, (1883) 525), als grobes Pulver unter 7500 Atm. zusammen, feilt zu Pulver und preßt wieder. W. SPRING (*Ber.* 15, (1882) 596). Bestätigt von C. FRIEDEL (*Bull. soc. chim.* [2] 40, (1883) 528). Es ist möglich, daß die Erhitzung beim Feilen kleine Mengen der Legierung, die vorher nicht bestand, erzeugt, und daß diese impfund wie unter (2) wirken. BEHRENS (67). — 2. Wird ein Gemenge feiner Feilspäne von 2 T. Pb, 1 Sn, 1 Cd, 4 Bi mit einem Eisenstab oder Bleistift in ein unten geschlossenes Glasrohr eingedrückt und 18 Stdn. im Wasserbad erhitzt, so ist die M. zusammengesunken. Nach Aufstoßen auf den Tisch und weiterem 2stündigen Erhitzen wird fl. Wood-Metall erhalten. W. HALLOCK (*Phil. Soc. Washington* 1888; *Z. physik. Chem.* 2, (1888) 378; *U. S. Geol. Surv. Bull.* 60; *Chem. N.* 63, (1891) 17). Kocht man etwas W. über dem Gemenge der groben Feilspäne von 8 T. Pb, 4 Sn, 3 Cd, 15 Bi, so tritt in 30 Min. keine

Veränderung ein. Fügt man aber einige mg der fertigen Legierung zu oder steckt in das Metallgemenge einen Fe-Draht, an dem einige winzige Hg-Tröpfchen haften, so sinkt die M. alsbald zusammen und verflüssigt sich schnell vollständig, wenn Oxydhäutchen durch einen Tropfen HCl entfernt werden. H. BEHRENS (*Das mkr. Gefüge der Metalle u. Legier., Hamburg u. Leipzig 1894*, 66). — 3. Man trägt nacheinander 8 T. Pb, 15 Bi, 4 Sn, 3 Cd in einen vorsichtig erhitzten Tiegel ein. A. LIPOWITZ (*Dingl.* 158, (1860) 376). — 4. Lipowitz- und Wood-Metall werden wie bei Pb-Sn-Bi [S. 773], MAZZOTTO, durch Schm. unter H erhalten. W. SPRING (*Bull. Acad. Belg.* [2] 39, (1875) 567 [I]); C. L. WEBER (*Wied. Ann.* 27, (1886) 146). Man gießt in eine Stahlform. SPRING (I, 567). — 5. Lipowitz-Metall durch Zusammenschm. von 8 T. einer Legierung aus 1 T. Pb und 2 Bi mit 4 T. der aus 1 Sn und 2 Bi sowie 3 T. der aus 1 Cd und 2 Bi. BEHRENS (64). — 6. Zur Herst. der quaternären eutektischen [?] Legierung schm. man die drei eutektischen Legierungen des Bi mit 40.81% Cd, 53.9 Sn und 44.42 Pb in beliebigem Verhältnis zusammen, läßt bei 100° teilweise erstarren, preßt in Leinwand unter sd. W., kühlt weiter auf 71° ab, schm. mehrmals um und nimmt den Anteil, der fl. bleibt, nachdem etwa  $\frac{1}{5}$  erstarrt ist. Gef. 19.39 (19.36) % Pb, 20.00 (19.97) Sn, 13.31 (13.29) Cd, 47.45 (47.38) Bi, Summe 100.15 (100.00). FR. GUTHRIE (*Phil. Mag.* [5] 17, (1884) 466).

γ) *Das System.* — Die Legierungen enthalten weder Verbb. noch Mischkristalle. Eutektikum nach der thermischen Analyse und mkr. Unters. (Aetzen mit verd. HCl) bei 27.27% Pb, 13.13 Sn, 10.10 Cd und 49.50 Bi. N. PARRAVANO u. G. SIROVICH (*Gazz. chim. ital.* 42, (1912) I, 712); N. PARRAVANO (*Ann. Chimica appl.* 9, (1918) 78). S. a. die phasentheoretischen Betrachtungen bei PARRAVANO u. SIROVICH (*a. a. O.*; *Atti dei Linc.* [5] 20, (1911) II, 206; *C.-B.* 1912, I, 2; II, 985) und die graphische Darst. ihrer Ergebnisse im rechtwinkligen Koordinatensystem bei W. HOMMEL (*Z. Met.* 13, (1921) 513, 565) — Die eutektische Legierung ist das Wood-Metall mit 8 T. Pb, 4 Sn, 3 Cd, 15 Bi und schm. bei etwa 69.5° (Unterkühlung 64°), CH. P. STEINMETZ (*J. Am. Chem. Soc.* 40, (1918) 96); hat 26.3% Pb, 13.3 Sn, 10 Cd, 50 Bi und schm. bei 70°, M. WAHLERT (*Met.* 1920, 231); hat [s. unter β)] 19.4 Pb, 20 Sn, 13.2 Cd, 47.4 Bi und schm. bei 71°. GUTHRIE. Letztere Legierung ist nicht die eutektische, sondern ihre Abkühlungskurve hat vor dem eutektischen Haltepunkt zwei Knickpunkte und ihr geätzter Schliff zeigt neben dem eutektischen ein anderes Strukturelement in schwarzen länglichen Prismen. PARRAVANO u. SIROVICH; PARRAVANO. — Konstitution wie Rose-Metall [S. 775]. WIEDEMANN.

δ) *Eigenschaften der festen Legierungen.* — Die Legierung aus 8 T. Pb, 4 Sn, 3 Cd, 15 Bi [und auch Wood-Metall] ist fast silberweiß und nimmt schöne Politur an, die sich in trockner Luft hält. LIPOWITZ. Der Bruch von Lipowitz- und Wood-Metall zeigt bei 100facher Vergrößerung in einer dunkelgrauen M. (Eutektikum) zahlreiche Kristalle (kleiner als beim Rose-Metall [S. 775]), aber in größerer Menge auf der Flächeneinheit), bisweilen Drusen feinsten Nadelchen. DREWITZ (24). Bei den durch Pressen erzeugten Legierungen fehlen die Kristalle. DREWITZ (40). Die [vermeintliche] eutektische Legierung [Mikrostruktur unter γ)] ist außerordentlich feinkörnig, bei einiger Dicke von muschligem Bruch mit stahlgrauer Fläche. GUTHRIE. Das weiße Lipowitz- (und auch Wood-) Metall hat eine feinkörnig kristallinische Oberfläche, die u. Mk. das Gefüge von CdBi zeigt, scharfkantige Höcker mit drei spiegelnden Flächen, zwischen ihnen teils gefossene, teils körnig kristallinische M. Beim Schleifen macht sich CdBi durch größere Härte und Glätte bemerklich; unter schwacher Vergrößerung als weiße glänzende Striche auf matterem, rötlich- und weißlichgrau gesprenkeltem Grunde. Nach Aetzen mit HCl, D. 1.12, erscheinen die Striche rötlich matt auf weißlichem glänzenden Grunde, so daß das Bild dem von Graphit führenden Roheisen ähnelt. BEHRENS (64).

D ( $D_1$  ber.), Kontraktionskoeffizient  $\mu = (D - D_1) : D$ , spez. el. Widerstand W ( $W_1$  ber.), Koeffizient seiner Aenderung  $\lambda = (W_1 - W) : W_1$ :

|                 | $t^\circ$ | 226,5    | 271      | 318      | 325      | 250    | 350    |
|-----------------|-----------|----------|----------|----------|----------|--------|--------|
| Lipowitz-Metall | D         | 9.387    | 9.333    | 9.275    | 9.269    |        |        |
|                 | $D_1$     | 9.463    | 9.409    | 9.353    | 9.346    |        |        |
|                 | $\mu$     | -0.00808 | -0.00814 | -0.00841 | -0.00831 |        |        |
|                 | W         | 0.8738   | 0.8453   | 0.8151   | 0.8114   | 0.8587 | 0.7944 |
|                 | $W_1$     | 0.6212   | 0.6015   | 0.5813   | 0.5778   | 0.6112 | 0.5668 |
|                 | $\lambda$ | -0.406   | -0.405   | -0.402   | -0.404   |        |        |
| Wood-Metall     | D         | 9.136    | 9.080    | 9.020    | 9.010    |        |        |
|                 | $D_1$     | 9.217    | 9.163    | 9.108    | 9.100    |        |        |
|                 | $\mu$     | -0.00886 | -0.00914 | -0.00975 | -0.00998 |        |        |
|                 | W         | 0.8982   | 0.8654   | 0.8310   | 0.8259   | 0.8810 | 0.8074 |
|                 | $W_1$     | 0.5672   | 0.5481   | 0.5285   | 0.5252   | 0.5575 | 0.5144 |
|                 | $\lambda$ | -0.583   | -0.579   | -0.572   | -0.572   |        |        |

Für Lipowitz-Metall Temp.-Koeffizient des Widerstandes k ( $k_1$  ber.) zwischen  $250^\circ$  und  $350^\circ$  -0.000748 (-0.000726),  $k : k_1 = 1.030$ ,  $\lambda : \mu = 50.2$ , 49.7, 47.8, 48.6. Für Wood-Metall k ( $k_1$ ) -0.000835 (-0.000773),  $k : k_1 = 1.080$ .  $\lambda : \mu = 65.8$ , 63.3, 58.6, 57.8. C. CATTANEO (*Atti di Torino* 27, (1891/2) 695, 698, 699). [S. a. die Werte von W und k auf S. 697 des Originals.]

D. von Lipowitz-Metall 9.40 bis 9.41. LIPOWITZ. Der Wert ist viel zu klein. DREWITZ.  $D_{.4}$  von Lipowitz-Metall 9.7244, von Wood-Metall 9.1106, SPRING (I, 568);  $D_{.4}^{18}$  des erstern 9.724 (ber. 9.563), des letztern 9.707 (ber. 9.537). DREWITZ (18); der durch Pressen erhaltenen  $D_{.16.7}$  8.706 (Lipowitz),  $D_{.17.5}$  8.628 (Wood). DREWITZ (38). D. der Legierung nach  $PbSnCdBi_2$  9.765 (ber. 9.624),  $Pb_2Sn_2CdBi_2$  9.784 (9.698),  $Pb_4Sn_4Cd_3Bi_1$  9.725 (9.666),  $Pb_5Sn_6Cd_4Bi_5$  9.685 (9.652). C. v. HAUER (*J. prakt. Chem.* 94, (1865) 436). Die D. von gegossenem Wood-Metall (25% Pb, 12.5 Sn, 12.5 Cd, 50 Bi) und einer anderen Legierung (18.39 Pb, 20.55 Sn, 13.31 Cd, 47.75 Bi; Schmp.  $71^\circ$ ) nimmt beim Pressen zu Draht (11000 kg/qcm) meist zunächst ab, weil die Gußfehler verschwinden, bei weiterm Pressen wieder zu, wenn der Druck nicht so hoch steigt, daß eine mit Abnahme der D. verbundene Mol.-Umlagerung erfolgt. Erwärmen unter den Schmp. (in sd. Aceton) erhöht in jedem Fall die D. der gepreßten Legierung. G. W. A. KAHLBAUM u. E. STURM (*Z. anorg. Chem.* 46, (1905) 224, 226, 270, 309).

Die Legierung mit 19.4% Pb, 20 Sn, 13.2 Cd, 47.4 Bi ist spröde, aber zu schrotten und zu walzen, GUTHRIE, sowie zu Draht zu pressen, z. B. ein Stück von 12.2 g zu einem mehr als 8 m langen Draht von 0.4 mm Dm., nicht zu hämmern. KAHLBAUM u. STURM (224, 269, 279). Lipowitz-Metall ist wenig spröde, sogar etwas biegsam; läßt sich sehr gut feilen, schneiden und gravieren. BEHRENS (64). Gepreßter Draht ist biegsam wie Peitschenschnur, läßt sich ohne Schwierigkeit tordieren und zu einem Knoten schlingen, auch bei  $-63^\circ$ . KAHLBAUM u. STURM (275). Härte (Mohs) des einschmelzenen (durch Pressen erzeugten) Lipowitz-Metalls 2 bis 3 (3), des Wood-Metalls 2 bis 3 (3 bis 4). Bruchgrenze des ersten 3.7 (6.5) kg/qmm, des letzten 4.1 (7.3). DREWITZ (42). — Die Bruchfestigkeit von Wood-Metall ist bei  $-182^\circ$  etwa dreimal so groß wie bei  $15^\circ$ . DEWAR (*Chem. N.* 71, (1895) 200). Es bricht, wenn es auf  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{1}{3}$  der ursprünglichen Dicke ausgehämmert worden ist. Elastizitätszahl (Querkontraktionskoeffizient) bei Zimmertemp. von Lipowitz-Metall 0.452, von Wood-Metall 0.489; von beiden beim Schmp. ( $75^\circ$  bzw.  $65^\circ$ ) wohl 0.5. CL. SCHAEFER (*Ann. Phys.* [4] 9, (1902) 1127).

Die Thermo-EMK. Fe: Wood-Metall (26 Pb, 13 Sn, 11 Cd, 50 Bi) steigt, wenn die eine Lötstelle auf  $7.2^\circ$  gehalten wird, beim Erhitzen der andern bis zum Schmp. ( $73^\circ$ ) nach  $E = 33.62$  ( $t - 7.2$ ), von  $74.4^\circ$  bis  $150^\circ$  etwas

schneller nach der parabolischen Formel  $E = -2879 + 79.22 t - 0.1348 t^2$ . Die neutrale Temp. ergibt sich durch Extrapolation zu  $293.8^\circ$ . CAMPBELL (*Proc. Edinb. Soc.* 1888/89, 83; *Wied. Ann. Beibl.* 13, (1889) 820). — Der el. Widerstand [S. über ihn unter  $\epsilon$ ] von Wood-Metall wird durch das Magnetfeld sehr unwesentlich erhöht. J. FAÉ (*Lum. él.* 25, (1887) 630). — Die kathodische Polarisation (0.1 n.  $H_2SO_4$ ) an der Legierung aus 25% Pb, 15 Sn, 10 Cd, 50 Bi ändert sich im Augenblick der Schm. ( $75^\circ$  bis  $75.5^\circ$ ) oder Erstarrens ( $68^\circ$ ) nicht. Die ersten H-Blasen treten an festem Metall ( $17^\circ$ ) bei 2.888 Volt, an fl. ( $79^\circ$  bis  $87^\circ$ ) bei 2.160 Volt (wohl weil sich mehr Cd löst) auf. Die Polarisation wächst nahezu linear mit der EMK. des Primärstroms (Koeffizient bei festem etwa 1.56, bei fl. 1.46). Sie wird nicht konstant und strebt keinem Maximum zu. Die Oberflächenbeschaffenheit der Kathode hat einen sehr kleinen Einfluß und nur unter gewissen Umständen. J. ROSZKOWSKI (*Z. physik. Chem.* 15, (1894) 314).

$\epsilon$ ) *Schmelzen.* — S. a. teilweise unter  $\beta$ ), über den Schmp. unter  $\delta$ ). — Bei vorsichtigem Erhitzen von Lipowitz- und Wood-Metall u. Mk. sieht man auf krist. Flächen das Schm. von den Furchen zwischen den Kristallen [s. 785] ausgehen und allmählich die Kristallplättchen unterhöhlen. Unterbricht man das Erhitzen, ehe die Plättchen umfallen und sich in der fl. M. lösen, so erstarrt die M. in der Art wie zuletzt ein Tropfen Salzlsg., wenn zwischen den Kristallen die letzten Anteile W. verdunsten. Bei Schliften schm. die gefleckte Zwischen-M. nicht gleichmäßig, sondern das Schm. geht von zahlreichen kleinen Flecken aus und greift nach Art eines Lösungsvorgangs um sich. Die weißgrauen Flecke scheinen zuerst fl. zu werden. Die Striche von CdBi bleiben geraume Zeit bestehen. BEHRENS (65). — Schmp. der Legierung von Wood (Lipowitz)  $75.5^\circ$  ( $75.5^\circ$ ), Erstarrungspunkt  $67.0^\circ$  ( $66.8^\circ$ ); spez. Wärme fest 0.0352 (0.0354), fl. 0.0426 (0.0426); Wärmeinhalte beim Erhitzen 9.429 (10.042), beim Abkühlen 9.843 (10.460), im Mittel 9.636 (10.251); mol. Umwandlungswärme 1.857 (1.856); Schmelzwärme 7.779 (8.395), ber. für  $Pb_2Sn_2CdBi_4$  11.068 (für  $Pb_2Sn_4Cd_3Bi_4$  11.157). MAZZOTTO (132). Die spez. Wärme ändert sich in demselben Sinne wie die Ausdehnung durch die Wärme. Sie beträgt für Wood-Metall bei  $53.25^\circ$  0.0575 (Vol. 1.00265 gegen 1.00000 bei  $0^\circ$ ),  $93^\circ$  0.0618 (1.03735); für Lipowitz-Metall bei  $28^\circ$  0.0634 (1.00321),  $50^\circ$  0.0544 (1.00115),  $90.5^\circ$  0.0625 (1.05042). SPRING (I, 592, 598). — Lipowitz-Metall erweicht bei  $55^\circ$  bis  $60^\circ$ , ist etwas über  $60^\circ$  völlig fl., LIPOWITZ; schm. sehr nahe bei  $65.5^\circ$ , WOOD, bei  $66^\circ$ , STEGMANN (*Metalltechn.* 46, (1920) 69),  $67.5^\circ$ , CATTANEO,  $70^\circ$ . v. HAUER. Die Legierung aus 4 T. Pb, 2 Sn, 1 bis 2 Cd, 7 bis 8 Bi schm. zwischen  $65.5$  und  $71^\circ$ , B. WOOD (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] 30, (1860), 271; *Dingl.* 158, (1860) 271); die aus 2 Pb, 1 Sn, 1 Cd, 4 Bi sehr nahe bei  $65.5^\circ$ . B. WOOD (*J. Franklin Inst.* 73, (1862) 61; *Dingl.* 164, (1862) 108). Wood-Metall schm. bei  $69.8^\circ$ , CATTANEO, bei  $76^\circ$ . STEGMANN. Der Schmp. von Rose-Metall sinkt durch 8 bis 10% Cd von  $93.75^\circ$  auf  $75^\circ$ . Eine Legierung aus 11 T. Pb, 3 Sn, 2 Cd, 16 Bi schm. bei  $76.5^\circ$ ; die nach  $PbSnCdBi_2$  und  $Pb_2Sn_2CdBi_2$  bei  $68.5^\circ$ ,  $Pb_4Sn_4Cd_3Bi_4$  bei  $67.5^\circ$ ,  $Pb_2Sn_2Cd_4Bi_5$  bei  $65.5^\circ$ . v. HAUER. Der Schmp.  $63^\circ$  der Legierung aus 8 T. Pb, 4 Sn, 3 Cd, 15 Bi steigt mit Abnahme des Bi allmählich. G. STRAHL (*Elektrochem. Z.* 19, (1912/13) 174). — Lipowitz-Metall zeigt beim Abkühlen, ähnlich wie d'Arcet- und Rose-Metall [s. 774, 777], Haltepunkte bei der beginnenden Erstarrung und der Temp., die der höchsten D. entspricht, sowie Temp.-Anstiege bei diesen Punkten, aber viel weniger ausgesprochen. Wood-Metall hat den Temp.-Anstieg bei dem Punkte der höchsten D. nicht und zeigt während der ganzen Abkühlung ständiges Sinken der Temp. SPRING (I, 594). Die Abkühlung von Lipowitz- und Wood-Metall ergibt von etwa  $85^\circ$  an Uebergang durch einen breiartigen in den festen Zustand. Knickpunkte, wie beim d'Arcet- und Rose-Metall, die einer

Abscheidung von Sn-Kristallen entsprechen, entziehen sich der Beobachtung. Erstarrungspunkt für Lipowitz 67°, Wood 68°, DREWITZ (22); für die durch Pressen erhaltenen Legierungen 70° und 70°. DREWITZ (38). — Lipowitz-Metall dehnt sich beim Erkalten etwas aus. LIPOWITZ. Ausdehnung und Zusammenziehen wie bei Rose-Metall [s. 777]. WIEDEMANN. Die größte D. hat Lipowitz-Metall bei 38.5°, Wood-Metall bei 25°. Gegen 50° bzw. 45° ist sie dieselbe wie bei 0°. SPRING (I, 572).

D. der Schm. bei 120° von Lipowitz-Metall 9.539 ± 0.0008, Wood-Metall 9.524 + 0.0017, DREWITZ (31); bei 160° des ersten 9.58, bei 145° des zweiten 9.52. L. GRUNMACH (*Verh. physik. Ges.* 1, (1899) 21). Beim Schm. von Lipowitz- und Wood-Metall nimmt das Vol. viel weniger zu als beim d'Arcet- und Rose-Metall [s. 777], bei erstem von 1.00793 bei 65° auf 1.03133 bei 70°, bei letztem von 1.01165 bei 80° auf 1.03150 bei 85°. Dagegen ist ihr Ausdehnungskoeffizient im fl. Zustande viel größer. Das Vol. des Lipowitz-Metalls ist nämlich 1.03620 bei 75°, 1.04560 bei 85°, 1.06024 bei 100°, 1.06952 bei 110°, 1.07968 bei 120°; das des Wood-Metalls 1.04382 bei 100°, 1.05256 bei 110°, 1.06124 bei 120°. SPRING (I, 575, 572). — Der spez. el. Widerstand von Lipowitz-Metall nimmt bei verschiedenen Temp. etwa denselben Verlauf wie der des Rose-Metalls. Temp.-Koeffizient des geschm. 0.0005. Erster Sprung (beim Erstarren) 54%. Der zweite [bei etwa 25°] tritt deutlicher hervor. WEBER (148). Im einzelnen nach WEBER (147):

|    |       | beim Abkühlen |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|----|-------|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| t° | 124.1 | 88.0          | 71.7  | 69.0  | 68.2  | 68.0  | 50.5  | 26.8  | 24.0  | 23.0  | 15.0  | — 4.0 |
| W  | 1.049 | 1.027         | 1.020 | 1.013 | 0.972 | 0.794 | 0.645 | 0.613 | 0.596 | 0.590 | 0.578 | 0.552 |
|    |       | beim Erwärmen |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| t° | 0     | 10.1          | 23.2  | 33.0  | 50.8  | 60.0  | 66.0  | 72.2  | 73.5  |       |       |       |
| W  | 0.558 | 0.570         | 0.586 | 0.600 | 0.626 | 0.640 | 0.649 | 0.670 | 0.697 |       |       |       |

Der spez. el. Widerstand des fl. Wood-Metalls fällt mit sinkender Temp. bis etwa 85° schwach ab (so lange die Schmelze vollkommen gleichförmig ist), dann stärker bis gegen 70° (halbfl. Zustand), darauf stark sprunghaft bis gegen 65° und nun sehr allmählich mit einem sehr kleinen Sprung gegen 30° bis 20°. Sonst gilt dasselbe wie für die Rose-Legierung. WEBER (150). Im einzelnen nach WEBER (148):

|    |       | beim Abkühlen |       |       |       |       |       |       |       |       |       |  |
|----|-------|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--|
| t° | 122.8 | 96.8          | 89.0  | 85.0  | 77.4  | 69.8  | 65.2  | 41.8  | 33.0  | 17.8  |       |  |
| W  | 1.173 | 1.137         | 1.113 | 1.080 | 1.010 | 0.944 | 0.706 | 0.615 | 0.600 | 0.578 |       |  |
|    |       | beim Erwärmen |       |       |       |       |       |       |       |       |       |  |
| t° | 0.0   | 24.0          | 34.2  | 65.0  | 68.7  | 70.2  | 71.4  | 73.0  | 74.5  | 88.0  | 98.5  |  |
| W  | 0.550 | 0.577         | 0.588 | 0.638 | 0.642 | 0.649 | 0.666 | 0.680 | 0.929 | 1.094 | 1.133 |  |

ζ) *Verwendung.* — Die Legierungen dienen meist als leicht fl. Lote. Denselben Schmp. wie die Legierung aus gleichen Teilen Pb und Sn hat ein Lot aus 75 Pb, 23 Sn, 1 Cd, 1 Bi (*Met. Erz* 14, (1917) 170). — Eine aus 2 Pb, 1 Sn, 1 Cd, 4 Bi ist zum Anzeigen des Heißlaufens von Lagern geeignet. R. THRELFALL (*Engl. P.* 26 401, 27. 12. 1901). Die Legierungen können zum Einschalten von Feueralarmeinrichtungen benutzt werden. R. PEARSON (*Engl. P.* 23 586, 24. 12. 1900). — Eine bei 70° schm. Legierung aus 15 T. Bi, 8 Pb, 4 Sn, 3 Cd ist als Metallkitt verwendbar. (*Polyt. Notizbl.* 3, (1888) 23). — Lipowitz-Metall ist für Packungen brauchbar. O. TROOSIN (*Engl. P.* 1700, 7. 5. 1875). — Als Zwischenschicht beim Metallisieren durch das Spritzverf. METALLISATOR G. m. b. H. (*D. R.-P.* 318 461, 10. 4. 1915).

c<sup>2</sup>) *Antimon mit Bleizinncadmiumwismut.* — Lagermetallen aus Pb, Sn, Sb können 0.5 bis 5% Cd und Bi zugefügt werden. TH. GOLDSCHMIDT A.-G. (*Engl. P.* 186 058, 12. 9. 1922).

d) *Zink und Aluminium mit Bleizinncadmium.* — Niedrig schm. Legierungen aus Pb, Sn, Cd, Zn und Al sind zum Löten von Al geeignet. O. NICOLAI u. F. BÖRNER (*Engl. P.* 6969, 21. 3. 1902); J. B. VIGO (*Franz. P.* 375 756 und *Engl. P.* 3507, 12. 2. 1907).

## Blei und Thallium.

A. *Thalliumblei*. a) *Allgemeines*.  $\alphaHerstellung. — Schm. der Bestandteile, CARSTANJEN (*J. prakt. Chem.* 102, (1867) 83), unter häufigem Umrühren bis 500° in CO<sub>2</sub> (Abbrand höchstens 1.15%), K. LEWKONJA (*Z. anorg. Chem.* 52, (1907) 453), unter Paraffin im Eisentiegel (Abbrand unbedeutend). N. S. KURNAKOW u. N. PUSCHIN (*J. russ. phys. Ges.* 38, (1906) 1146; *Z. anorg. Chem.* 52, (1907) 431). Man schm. im C-Rohr unter H und macht gleichförmig durch Tempern in H während 24 bis 48 Stdn. Da auch in H geringe Oxydation eintritt, überziehen sich im Glasrohr die Legierungen mit leicht schm. Pb- und Tl-Glas. W. JENGE (*Z. anorg. Chem.* 118, (1921) 115). Man läßt in Sand langsam abkühlen, KURNAKOW u. PUSCHIN (433), wobei das äßere Gefäß noch mit Asbestplatten umgeben wird. LEWKONJA (453). — Glänzende Flächen des Königs durch Gießen auf eine polierte Glas- oder Stahlplatte, KURNAKOW u. PUSCHIN (441), in einen innen polierten Würfel aus Al-Bronze. GUILLET (760).$

$\beta$ ) *Konstitution*. — Die zu Grunde liegenden Eigenschaften siehe des Nähern unter  $\gamma$ ). — Thermisch und mikrographisch ergeben sich Mischkristalle mit einer Mischungslücke bei 5 bis 24% Pb (eutektischer Haltepunkt 309.4°). Der Mischkristall mit 34% Pb besitzt den höchsten Schmp. (374°), bei dem das Schmelzinterwall Null wird, und kann als Verb. PbTl<sub>2</sub> aufgefaßt werden, die sich einerseits mit Tl, andererseits mit Pb mischt. LEWKONJA (453). Aehnlich: Aus den Schmelzen scheiden sich feste  $\alpha$ -Lsgg. mit 0 bis 6.5 At.-% Pb in Form einer über 227° beständigen Modifikation des Tl und feste  $\beta$ -Lsgg. bei 24.7 bis 100 At.-% Pb in regulären Oktaedern aus. KURNAKOW u. PUSCHIN (439). Bei letztern kann man ein isomorphes Gemisch von Pb mit einer frei unbekanntem Modifikation der Tl annehmen. KURNAKOW u. PUSCHIN (442). Das Erstarrungsdiagramm besteht aus zwei Kurvenästen, dem einen ansteigenden von 0 bis 5.5 At.-% Pb bei 310.4° und dem andern zunächst steiler weiter bis zu einem flachen Maximum bei 380.3° und 35.7 bis 37.5 bzw. 33.33 bis 40 At.-% Pb ansteigenden und dann bis zum Schmp. des Pb (327.7°) abfallenden. Auf dem ersten Ast erstarren in einem kleinen Temp.-Intervall Mischkristalle von Tl mit Pb (feste Lsgg.  $\alpha$ ) mit höchstens 6.5 At.-% Pb, die unter 227° in eine bei diesen Temp. beständige Modifikation des Tl zerfallen. Die polymorphe bei 227° verlaufende Umwandlung des Tl wird also bedeutend erniedrigt. KURNAKOW u. PUSCHIN (433). Es bleibt zweifelhaft, ob der Umwandlungspunkt des Tl (230.5°) durch Pb erhöht oder erniedrigt wird. LEWKONJA (456). Im zweiten beim Umwandlungspunkte 310.4° beginnenden Zweige ändert sich die Temp. gegen 380°, beim dystektischen Punkte, sehr allmählich. Auf der einen Seite dieses Punktes vergrößert sich das Kristallisationsintervall bis 60 bis 70 At.-% Pb und nimmt dann bis 100 allmählich ab. Auf der andern Seite wird mit abnehmendem Pb-Gehalt der größte Wert des Erstarrungsintervalls bei 25 At.-% Pb erreicht, wobei ein zweiter Haltepunkt bei 310.4° erscheint. Bei diesem steigt die Kristallisationsdauer mit der Annäherung an 6.5 At.-% Pb. KURNAKOW u. PUSCHIN (437). Frühere, weniger vollständige Beobachtungen bei KURNAKOW u. PUSCHIN (*J. russ. phys. Ges.* 32, (1900) 830; 33, (1901) 565; *Z. anorg. Chem.* 30, (1902) 86). S. a. die Kurve bei GUILLET (758). Aehnliche Vermutung über die Konstitution bei ROOZEBOOM (*Z. physik. Chem.* 30, (1899) 396). — Tl verändert in ziemlich erheblicher [aber noch kleiner] Menge den Erstarrungspunkt von Pb nicht. C. T. HEYCOCK u. T. H. NEVILLE (*J. Chem. Soc.* 61, (1892) 900 [I]). Wenig Pb setzt den Schmp. des Tl herauf, 1 At.-% im Mittel um 2.20°. HEYCOCK u. NEVILLE (*J. Chem. Soc.* 65, (1894) 35). Umformung in festem Zustande ist nicht merklich. D. MAZZOTTO (*Intern. Z. Met.* 1, (1911) 346).

Wie der thermische ergibt der mikrographische Befund Mischkristalle (Ätzen mit verd.  $\text{HNO}_3$  oder  $\text{HCl}$ ), KURNAKOW u. PUSCHIN (441), (Ätzen mit 20 [oder 10?]%, ig. alkohol.  $\text{HCl}$ ). L. GUILLET (*Rev. Mét.* 18, (1921) 760). — Das Maximum des Beginnes der Krist. entspricht nicht der Verb.  $\text{PbTl}_2$ , sondern wegen der Uebereinstimmung der ber. mol. Entropieänderung beim Schmelzen und der Summe der Entropieänderungen der Bestandteile einem Mischkristall. G. D. ROOS (*Z. anorg. Chem.* 94, (1916) 348). Gegen  $\text{PbTl}_2$  als Verb. spricht, daß sich die Legierung mit 35% Pb ohne Vol.-Änderung bildet [s. unter b)], und daß die gef. spez. Wärme die ber. ist. L. ROLLA (*Gazz. chim. ital.* 45, (1915) I, 188). — Die Kugeldruckhärte hat einen niedrigsten Wert in der Nähe der Zus.  $\text{PbTl}_2$ . GUILLET (760). Dieses relative Minimum bei 66 At.-% Tl tritt in der Härte- und Fließdruckkurve nicht auf, ebensowenig ein Maximum, das dem Gebiet der ununterbrochenen isomorphen Mischung von  $\text{PbTl}_2$  mit Pb entsprechen würde. Im Gebiete der festen Lsgg.  $\beta$  (1 At. Pb mit bis 3.05 At. Tl) ergibt sich ein sehr flaches Maximum bei 50 At.-% Tl, das sich durchaus nicht mit dem dystektischen Punkt der Schmelzkurve deckt. Der Verlauf der Härte (Höchstwert des Fließdrucks bei 95 At.-% Tl) und der el. Leitfähigkeit deutet auf das Vorhandensein einer thermisch nicht ermittelten festen Phase  $\gamma$  in der Lücke zwischen den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phasen (3 bis 20 At.-% Pb). Die Gehaltsänderungen des Pb in  $\gamma$  finden bei 5 bis 10 A.-% statt. Ein ähnlicher scharfer Uebergang von einem Minimum zu einem Maximum, der der Lücke zwischen den festen Lsgg.  $\alpha$  und  $\gamma$  entspricht, ist bei 3.5 bis 4.5 At.-% Pb in der Kurve des Temp.-Koeffizienten des el. Widerstandes vorhanden. Ihr flaches Minimum und das der el. Leitfähigkeit liegen zwischen 40 und 50 At.-% Pb, sodaß die Verb.  $\text{PbTl}_2$  nicht vorhanden ist. Der Grenzkonz. der festen Lsg.  $\beta$  und ihrer Diskontinuität, die thermisch den Umwandlungspunkt bei 24.7 At.-% Pb und  $310^\circ$  ergibt, entspricht in der Leitfähigkeitskurve ein Knick bei etwa 20 At.-% Pb. N. KURNAKOW u. S. SHEMTSCHUSHNY (*J. russ. phys. Ges.* 41, (1909) 1182; *Z. anorg. Chem.* 64, (1909) 181, 159, 160 [II]). — Die Potentiale ergeben Mischkristalle von 100 bis 12% Pb, E. BEKIER (*Chem. Polski* 15, 119; *C.-B.* 1918, I, 1001); entsprechen in ihrem Verlaufe nicht vollständig dem thermischen Befunde. R. KREMANN u. A. LOBINGER (*Z. Met.* 12, (1920) 248).

$\gamma$ ) *Physikalische Eigenschaften.* — Polierte (auf Putzleder, das mit Oel stark getränkt ist, Nachreiben auf trockenem Putzleder) Schiffe sind bei 5% Pb fast homogen, zeigen bei 5 bis 24% Pb zwei Strukturelemente, bei 24 bis 34% Pb silbergraues  $\text{PbTl}_2$  umgeben von dunkeln, bläulich angelaufenen Tl-reichern Teilen; bei 34% Pb (homogen) silbergraue große sechseckige Polygone der Mischkristalle, die bei mehr Pb von hellern bleireichen Schichten und Körnchen umgeben sind, die  $\text{HNO}_3$  gelblich anätzt. LEWKONJA (455). Die Legierungen mit 100 bis 24.7, namentlich die um 36 At.-% Pb zeigen auf ihrer Oberfläche die vollkommen ausgebildeten rechtwinkligen, aus regulären Oktaedern bestehenden Dendriten des Pb [s. 55, 59], die beim Ätzen mit verd.  $\text{HCl}$  (ziemlich schwieriger Angriff) als polygonale, ziemlich gleichmäßig gefärbte Körner erscheinen [s. a GUILLET (759)], in deren Zwischenräumen Füllmasse auch bei starker Vergrößerung nicht bemerkbar ist. Bei der in der Mischungslücke liegenden Legierung mit 15% Pb erscheinen auf Bruchstücken der Oberflächen, die von den Tafeln zu trennen sind, nach Anätzen mit schwacher  $\text{HCl}$  die  $\alpha$ -Lsgg. als helle Dendriten, die stärker veränderten  $\beta$ -Lsgg. als die Zwischenräume füllendes dunkles Strukturelement. KURNAKOW u. PUSCHIN (440). — Sehr weich, besonders in der Nähe der Zus.  $\text{PbTl}_2$ . LEWKONJA (455); GUILLET (760).



Pb wird durch das weiche Tl härter. Brinellhärte (100 kg, 10 mm) bei 50 At.-% Tl 7 kg/qmm (Pb 4, Tl 2.9). Die Kurve des Fließdrucks steigt mit wachsendem Tl-Gehalt zu einem flachen Maximum gegen 50 At.-% und sinkt dann bis 78 bis 80 At.-% Tl. Dieses relative Minimum entspricht der Grenzkonz. der  $\beta$ -Lsg. Bei 95 At.-% Tl ist ein scharfer Höchstpunkt, entsprechend der  $\gamma$ -Phase vorhanden. Im einzelnen (Dm. des Kolbens 15.25 mm, des Ausflußkanals 2.81 mm) in kg/qmm:

|            |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| At.-% Tl   | 0     | 5     | 10    | 25    | 50    | 66    | 75    | 85    | 92    | 95    | 96    | 100  |
| Fließdruck | 16.40 | 18.90 | 21.30 | 21.86 | 22.00 | 20.00 | 16.80 | 16.20 | 17.10 | 23.90 | 23.35 | 7.20 |

KURNAKOW u. SHEMTSCHUSHNY (II, 180, 157). — Die Legierungen haften fest an Metall und besonders an Glas; umso fester, je höher der Tl-Gehalt ist. Wohl Zusammenhang mit der leichten Oxydierbarkeit. KURNAKOW u. PUSCHIN (441).

Temp. der beginnenden Kristallisation nach LEWKONJA (455):

|    |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |        |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|--------|
| %P | 100   | 90.13 | 80.23 | 75.27 | 70.36 | 65.33 | 60.35 | 50.37 | 40.35 | 35.33 | 30.16 | 20.23 | 15.19 | 10.13 | 2.54 | 0      |
| t° | 325.5 | 333   | 340.5 | 344   | 345.5 | 353.5 | 360   | 368   | 373.3 | 373.7 | 371.5 | 358.2 | 347   | 329.5 | 305  | 299.4; |

nach KURNAKOW u. PUSCHIN (434):

|          |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| At.-% Pb | 100   | 94.93 | 89.21 | 79.84 | 75.01 | 65.37 | 54.50 | 46.01 | 40.13 | 37.51 | 36.52 | 34.68 | 30.21 |
| t°       | 327.7 | 331.9 | 336.1 | 344.4 | 348.7 | 357.5 | 369.5 | 376.5 | 379.5 | 380.3 | 380.2 | 379.8 | 378.5 |
| At.-% Pb | 25.96 | 19.76 | 10.25 | 5.98  | 5.50  | 4.27  | 3.41  | 2.03  | 1.06  | 0     |       |       |       |
| t°       | 374.8 | 364.6 | 335.2 | 313.1 | 310.4 | 309.6 | 308.0 | 306.5 | 303.6 | 301.0 |       |       |       |

Eine Legierung mit 17.7% Tl seigert nicht. Läßt man die in der Leere erschmolzene M. teilweise erstarren, so hat die hohle Hülse mit kristallinischem Innern dieselbe Zus. wie der aus dem abgegossenen fl. Teil erstarrende feste Klumpen. HEYCOCK u. NEVILLE (914).

Thermo-EMK. gegen Pb anomal; für 1° Temp.-Unterschied bei 2% Tl + 0.9, 4 Tl + 3.8, 6 Tl +  $5.1 \times 10^{-6}$  Volt. ROLLA (186). — El. Widerstand ( $\rho$ ), Leitfähigkeit ( $k$ ) und Temp.-Koeffizient des Widerstandes zwischen 25° und 100° ( $\alpha$ ) nach KURNAKOW u. SHEMTSCHUSHNY (II, 156):

|                             |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| At.-% Pb                    | 0     | 1     | 2     | 3     | 3.5   | 4.5   | 5     | 7     | 10    | 20    | 25    |
| $\rho_{25} \times 10^{-6}$  | 18.25 | 19.43 | 20.76 | 22.90 | 21.52 | 20.40 | 19.59 | 19.63 | 20.09 | 23.86 | 28.12 |
| $\rho_{100} \times 10^{-6}$ | 24.10 | 25.23 | 26.48 | 29.53 | 26.78 | 25.47 | 24.58 | 24.68 | 24.81 | 28.51 | 32.50 |
| $k_{25} \times 10^4$        | 5.480 | 5.145 | 4.817 | 4.366 | 4.647 | 4.990 | 5.105 | 5.095 | 4.979 | 4.191 | 3.557 |
| $k_{100} \times 10^4$       | 4.150 | 3.963 | 3.776 | 3.386 | 3.735 | 3.926 | 4.078 | 4.051 | 4.031 | 3.507 | 3.077 |
| $\alpha \times 10^3$        | 478   | 442   | 404   | 427   | 355   | 397   | 371   | 375   | 340   | 278   | 219   |

|                             |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| At.-% Pb                    | 30    | 33.33 | 40    | 50    | 60    | 75    | 90    | 95    | 100   |
| $\rho_{25} \times 10^{-6}$  | 31.79 | 34.11 | 36.95 | 38.31 | 37.48 | 33.52 | 27.37 | 24.52 | 31.50 |
| $\rho_{100} \times 10^{-6}$ | 36.14 | 38.63 | 41.51 | 43.20 | 42.77 | 40.93 | 33.05 | 30.70 | 27.68 |
| $k_{25} \times 10^4$        | 3.145 | 2.932 | 2.707 | 2.610 | 2.668 | 2.815 | 3.654 | 4.079 | 4.651 |
| $k_{100} \times 10^4$       | 2.766 | 2.589 | 2.409 | 2.315 | 2.391 | 2.443 | 3.026 | 3.257 | 3.612 |
| $\alpha \times 10^3$        | 191   | 185   | 172   | 178   | 198   | 223   | 297   | 367   | 424   |

Frühere Unters. bei N. KURNAKOW, sowie N. KURNAKOW u. S. SHEMTSCHUSHNY (*J. russ. phys. Ges.* 39, (1907) 657; 40, (1908) 724). [Ein ähnliches Bild zeigen die nach den Angaben von KURNAKOW u. PUSCHIN von W. GUERTLER (*Jahrb. Rad.* 5, (1908) 56) gezeichneten Kurven der el. Leitfähigkeit bei 0° und der Temp.-Koeffizienten.] Die Kurve der el. Leitfähigkeit bei 25° ähnelt auf einer ziemlich langen Strecke der von Pb-In [*s.* 742], auch im Gebiete des flachen Minimums bei etwa 50 At.-% Pb. Ebenso ist die atomare Erniedrigung der Leitfähigkeit des Pb durch 0 bis 10 At.-% Tl fast gleich der durch In (für 5 At.-% Tl  $0.109 \times 10^4$ , für 10% 0.0897; bei In 0.136,  $0.101 \times 10^4$ ). Mit steigender Konz. nimmt die atomare Erniedrigung ab. Bei etwa 20 At.-% Pb hat die Kurve einen Knick, der der Grenzkonz. der festen Lsg.  $\beta$  und ihrer Umwandlung [vgl. *s.* 789] entspricht. Bei 20 bis 10 At.-% Pb ist sie gerade, entsprechend dem Gemisch der festen

Lsgg.  $\beta$  und  $\gamma$ . Bei 5 At.-% Pb hat sie ein Maximum, bei 3 At.-% ein Minimum. Dazwischen liegt das Gemisch der festen Lsgg.  $\gamma$  und  $\alpha$ . Letztern allein kommt der von 3 bis 0 At.-% Pb aufsteigende Ast der Kurve zu. Der Kurve der Leitfähigkeiten verläuft die der Temp.-Koeffizienten des el. Widerstandes fast parallel. KURNAKOW u. SHEMTSCHUSHINY (II, 156).

Elektromotorisch (Messungen in gesättigter  $\text{TlNO}_3$ -Lsg. gegen Tl) verhalten sich die Legierungen mit 1 bis 0.49 Mol. Pb wie Pb, die mit 0.475 bis 0 Mol. Pb wie Tl. JENGE (117). Das Potential in  $\text{TlCl}$ -Lsg. gegen Tl ist bei 0 bis 10% Pb das des Tl, beträgt bei 12% Pb 9, bei 40% 53, bis 61% etwa ebenso viel, bei 71% 81, 81% 92, 91% 94. BEKIER. Das Potential des Tl wird durch 0 bis 20 At.-% Pb nur unerheblich veredelt, dann langsam und stetig, bis bei 50 At.-% Pb praktisch das Potential des Pb (in gesättigter  $\text{TlCl}$ -Lsg.) erreicht ist. KREMANN u. LOBINGER (249). Kurzschluß zwischen Pb und Tl in 0.5 mol.  $\text{Ti}_2\text{SO}_4$ -Lsg. [B. der Legierung auf dem Pb] und Abklingen der kathodischen Polarisation des Pb [Hinausdiffundieren des Tl] beim Aufheben des Kurzschlusses: G. TAMMANN u. W. WIEDERHOLT (*Z. anorg. Chem.* 125, (1922) 83, 82).

δ) *Chemisches Verhalten.* — Die blanke Oberfläche überzieht sich an der Luft, besonders an feuchter, augenblicklich mit einer grauen Oxydschicht. LEWKONJA (455). Oxydiert sich, namentlich bei größerem Gehalt an Tl, leicht beim Schm. an der Luft. KURNAKOW u. PUSCHIN (441). — Verd. HCl greift namentlich die Tl-reicheren Legierungen stark an. KURNAKOW u. PUSCHIN (442). — Die stark bleihaltigen Schmelzen greifen Glas an (Tl nicht). LEWKONJA (453). [S. a. S. 789.]

b)  $\text{PbTl}_2$  (?). — Ist ein Mischkristall. [S. unter  $\alpha, \beta$ .] — Bleifarben; sehr weich; haftet äußerst fest am Tiegel. CARSTANJEN. Spez. Vol. 0.08560 (ber. 0.08561; Pb = 0.08790, Tl = 0.08438). Spez. Wärme bei gleich bleibendem Druck 0.0307 (Pb = 0.0306, Tl = 0.0312). Bildungswärme 6608 cal. ROLLA (188, 191, 189). Schmp. 374°. Schmelzwärme 7.65 cal./g (ber. aus 369 Sek. Dauer der Kristallisation, 2.64° Abkühlung in 10 Sek., 57.40 g Masse). Mol. Entropieänderung 7.3 (als Summe der Entropieänderungen für 1 g-At. 7.2). ROOS (338, 339, 347). Erstarrt über 250°. Verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  greift unter H-Entw. nur das Tl an. CARSTANJEN.

B. *Thalliumplumbat.*  $\text{Tl}_2\text{PbO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Bzw.  $\text{Tl}_2\text{Pb(OH)}_6$  (?). — Versetzen [wie bei  $\text{Pb}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , S. 212] von alkal.  $\text{K}_2\text{Pb(OH)}_6$ -Lsg. mit  $\text{TlNO}_3$ -Lsg., Waschen, Trocknen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Kastanienbrauner Nd. Verliert bei 100° sehr wenig  $\text{H}_2\text{O}$ ; verdampft, sobald sich reichlich Tl zu verflüchtigen beginnt. Während des Waschens hydrolysiert. — Die nicht völlig übereinstimmenden Ergebnisse der Analyse liefern, offenbar infolge der eingetretenen Hydrolyse, zu viel Pb. I. BELLUCCI u. N. PARRAVANO (*Atti dei Linc.* [5] 14, (1905) I, 382; *Gazz. chim. ital.* 35, (1905) II, 500; *Z. anorg. Chem.* 50, (1906) 113).

C. *Thallobleinitrit.*  $\text{Tl}_2\text{Pb(NO}_2)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — Aus  $\text{Pb(C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  und überschüssigem  $\text{TlNO}_2$  in der Leere über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Orange gelbe Kristalle. Beständiger als  $\text{Pb(NO}_2)_2$ . Die wss. Lsg. scheidet beim Erhitzen  $\text{Pb(OH)}_2$  ab. — Gef. 49.79% Tl, 25.18 Pb, 6.72 N, 1.16  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 49.93, 25.34, 6.85, 1.31). V. CUTTICA u. A. PACIELLO (*Gazz. chim. ital.* 52, (1922) I, 146).

D. *Thallobleidithionat.* — *Mischkristalle.* —  $\text{PbS}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  krist. mit  $\text{Tl}_2\text{S}_2\text{O}_6$  zusammen und geht wasserfrei in das Mol. Die Lsg. gleicher Mol. gibt glänzende dünne Blättchen mit etwa 5 Mol.  $\text{Tl}_2\text{S}_2\text{O}_6$  auf 1 Mol.  $\text{PbS}_2\text{O}_6$ . K. KLÜSS (*Ann.* 246, (1888) 294).

E. *Thalliumbleihalogenide.* a) *Thalliumbleifluoride* (?). — Ll. Verb. mit  $\text{PbFl}_2$ , konnten weder von  $\text{TlFl}$  noch von  $\text{TlFl}_2$  erhalten werden. F. FISCHER u. K. THIELE (*Z. anorg. Chem.* 67, (1910) 307).

b) *Thallobleichloride*. b<sup>1</sup>) *Allgemeines*. a) *Schmelzen*. —  $\text{TlCl}$  und  $\text{PbCl}_2$  schm. in N unzers. und ohne merkliche Verluste. Die gemischten Schmelzen seigern nicht und sind wenig viskos. Nur bei den primären Kristallisationen aus Schmelzen mit 80 und 90 Mol.-%  $\text{PbCl}_2$  treten Unterkühlungen bis zu 6° an. Sie lassen sich durch schnelles Rühren und Impfen nahe der Ausscheidungstemp. unterdrücken. — Das Abkühlungsdiagramm ergibt zwei Höchstpunkte bei  $66\frac{2}{3}$  und 25 Mol.-%  $\text{PbCl}_2$  für die Verb.  $\text{TlPb}_2\text{Cl}_5$  (435°) und  $\text{Tl}_3\text{PbCl}_5$  (407°) sowie 3 Eutektika: [ $\text{PbCl}_2$ - $\text{TlPb}_2\text{Cl}_5$ ] bei 427° und 76 Mol.-%  $\text{PbCl}_2$ , [ $\text{TlPb}_2\text{Cl}_5$ - $\text{Tl}_3\text{PbCl}_5$ ] bei 378° und 42.5%, [ $\text{Tl}_3\text{PbCl}_5$ - $\text{TlCl}$ ] bei 388° und 13%. E. KORRENG (*Kristallogr. u. therm. Unters. von binären Syst. aus Thallochlorid u. Chloriden zweiwert. Metalle, Dissert., Berlin 1913; N. Jahrb. Miner., Beil. 37, (1914) 115*); TH. LIEBISCH u. E. KORRENG (*Ber. Berl. Akad. 1914, 211*). In hoher Temp. bestehen nur feste Lsgg. bei jedem Verhältnis der Bestandteile. Vollständige Mischbarkeit im festen Zustande. Minimum der Krist.-Temp. der Mischkristalle bei 40 Mol.-%  $\text{PbCl}_2$  und etwa 370°. C. SANDONNINI (*Atti dei Linc. [5] 22, (1913) II, 21*). Im einzelnen Anfang (Ende) der Krist. nach SANDONNINI (24):

| Mol.-% $\text{PbCl}_2$ | 0   | 10        | 20        | 30  | 40  | 50  | 60  | 70  | 80        | 90        | 100  |
|------------------------|-----|-----------|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----------|-----------|------|
| t°                     | 429 | 409 (386) | 389 (370) | 380 | 373 | 388 | 420 | 436 | 460 (420) | 480 (450) | 495. |

β) *Lösungen*. — Die Kurve der el. Leitfähigkeit von 0.01 n. Lsgg. mit wechselndem Gehalt an  $\text{TlCl}$  und  $\text{PbCl}_2$  besteht aus zwei geraden Ästen und einem parabolisch gekrümmten Teil. Die geraden schneiden sich in einem Punkte, der der Verb.  $\text{TlPbCl}_3$  entspricht. Der Schnittpunkt des parabolischen mit einem geraden Stück deutet auf  $\text{Tl}_2\text{PbCl}_4$  (?). Die parabolische Form des dritten Astes erklärt sich durch unvollständige Ionisation. Die Kurve der Leitfähigkeit von 0.001 n. Lsgg. krümmt sich viel weniger schnell. Der gef. Koeffizient der mol. Magnetisierung von  $\text{TlPbCl}_3$  ist etwa gleich der Summe derjenigen der Einzelbestandteile. BARLOT (*Compt. rend. 171, (1920) 794*). —  $\text{TlPbCl}_3$  (keine andere Verb.) besteht wahrscheinlich nach dem Verhalten der  $\text{HCl}$ -Lsgg. der Einzelbestandteile. [S. unter b<sup>4</sup>.] F. EPHRAIM u. P. BARTECZKO (*Z. anorg. Chem. 61, (1909) 249*).

b<sup>2</sup>)  $\text{TlPb}_2\text{Cl}_5$ . — Aus dem Schmelzfluß. — Mkr. Säulen aus zahlreichen aufeinander gesetzten rötlichen Oktaedern mit glänzenden Flächen; optisch zweiachsig; positiv doppelbrechend. Schmp. 435°. KORRENG (116); LIEBISCH u. KORRENG (206).

b<sup>3</sup>)  $\text{Tl}_3\text{Pb}_4\text{Cl}_{11}$  (?). — Wahrscheinlich ein Gemenge von b<sup>4</sup>) mit  $\text{PbCl}_2$ . EPHRAIM u. BARTECZKO (246). [Analyse unter b<sup>4</sup>.]

b<sup>4</sup>)  $\text{TlPbCl}_3$ . — 1. Aus sd. äquimol. Lsg. der Bestandteile. Reinigung durch Umkrist. BARLOT (795). — 2. Man löst 7.5 g (3 Mol.)  $\text{PbCl}_2$  in so viel w. rauchender  $\text{HCl}$ , daß beim Erkalten, während dessen die Lsg. wiederum mit rauchender  $\text{HCl}$  gesättigt wird, sich kein  $\text{PbCl}_2$  abscheidet, trägt 2 g (1 Mol.) feinst gepulvertes  $\text{TlCl}$  ein, erwärmt wiederum gelinde, noch eine Zeitlang, nachdem (in 15 Min.) das  $\text{TlCl}$ , ohne in Lsg. zu gehen, sich in Kristalle umgewandelt hat, gießt die Mutterlauge ab und trocknet auf Thon. So nicht rein [s. Analyse]. Ans gleichen Mol.  $\text{TlCl}$  und  $\text{PbCl}_2$  oder 1:2 entsteht ein Gemisch der Verb. mit  $\text{TlCl}$ . In Abwesenheit von  $\text{HCl}$  scheiden sich beim Abdampfen im offenen Gefäß und nach dem Erhitzen im Schießrohr die Einzelbestandteile [oder Gemenge der Verb. mit  $\text{TlCl}$ ] ans. Die Umsetzung gelingt höchstens in unwesentlicher Menge. EPHRAIM u. BARTECZKO (247, 246). — Weiße perlmutterglänzende Blättchen; u. Mk. quadratische, bisweilen rhombische Formen, farnkrautartig verästelt. BARLOT (795). U. Mk. sechseckige, etwas in die Länge gezogene Blättchen, meist mit Abstumpfungen an den beiden verlängerten Kanten. Vereinzelt nadelförmig verzerrt (andere Verb.?) Beim Umkrist. aus h. konz.  $\text{HCl}$  bleibt das Verhältnis  $\text{Tl}:\text{Pb}:\text{Cl}$  dasselbe unter etwa gleichmäßiger Verringerung der abs. Mengen der Elemente (gef. 31.65% Tl, 43.66 Pb, 20.87 Cl, Summe 95.18),

sodaß der Rest vielleicht Kristall-H<sub>2</sub>O ist, obgleich bei 100° das Gew. sich nicht vermindert. EPHRAIM u. BARTECZKO (247, 248). W. in zum Lösen unzureichender Menge zers. bei längerem Kochen in die Bestandteile. BARLOT. — Gef. 32,54% Tl, 44,90 Pb, 22,09 Cl, Summe 99,53 (ber. für Tl<sub>3</sub>Pb<sub>4</sub>Cl<sub>11</sub> 33,46, 45,22, 21,31; für TlPbCl<sub>3</sub> 40,09, 39,40, 20,50). EPHRAIM u. BARTECZKO (248).

b<sup>5</sup>) Tl<sub>4</sub>Pb<sub>3</sub>Cl<sub>10</sub> (?). — Gemenge von b<sup>4</sup>) mit TlCl. — Aus der HCl-Lsg. gleicher Mol. TlCl und PbCl<sub>2</sub>. — Gemisch langer glänzender Nadeln mit rhomboederähnlichen und quadratischen Kristallen. — Gef. 44,72% Tl, 36,00 Pb, 19,98 Cl (ber. 45,53, 34,65, 19,81). EPHRAIM u. BARTECZKO (248).

b<sup>6</sup>) Tl<sub>2</sub>PbCl<sub>4</sub> (?). — Konnte nicht krist. erhalten werden. BARLOT.

b<sup>7</sup>) Tl<sub>8</sub>PbCl<sub>5</sub>. — 1. Aus dem Schmelzfluß. KORRENG (116). — 2. Man fällt TlCl durch halb gesättigte PbCl<sub>2</sub>-Lsg. und krist. aus h. W. um. A. A. NOYES (*Z. physik. Chem.* 9, (1892) 622). — Nach (1) mkr. große farblose Dendriten; hexagonal; positive Doppelbrechung; polysynthetisch verzwilligt. Schmp. 407°. KORRENG (116); LIEBISCH u. KORRENG (206). — Nach (2) perlenglanzende dünne Schuppen. — Gef. 60,15% Tl, 21,78 Pb, 17,96 Cl, Summe 99,89 (ber. 61,46, 20,76, 17,78). NOYES.

c) *Ammoniumthallibleichlorid* [?]. — (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TlCl<sub>6</sub> fällt von allen Bleisalzen nur das basische Acetat (Bieieessig). J. NICKLES (*J. Pharm. Chim.* [4] 2, (1865) 219).

d) *Thallobleibromide*. d<sup>1</sup>) *Allgemeines*. — Die Leitfähigkeitskurve 0,001 mol. Lsgg. der Bestandteile besteht aus zwei Graden, deren Schnittpunkt der Verb. TlPbBr<sub>3</sub> entspricht. Ihr Magnetisierungskoeffizient ist kleiner als die Summe der Koeffizienten der Bestandteile. BARLOT (795, 796).

d<sup>2</sup>) TlPbBr<sub>3</sub>. — Darst. wie bei der Cl-Verb. — Blaßgelbe große Nadeln mit farnblätterartigen Verzweigungen in drei um 120° verschiedenen Richtungen und mit Neigung zur Achse, sodaß tetraedrische Skelette entstehen. Wenig W. zers. bei langem Kochen. BARLOT (796).

e) *Ammoniumthallibleibromid* [?]. — (NH<sub>4</sub>)TlBr<sub>4</sub> fällt von allen Pb-Salzen nur das basische Acetat. NICKLES.

f) *Thallobleijodide*. f<sup>1</sup>) *Allgemeines*. — Die Leitfähigkeitskurve 0,0005 mol. Lsgg. der Bestandteile bei 45° besteht aus zwei Graden, die sich in einem der Verb. TlPbJ<sub>3</sub> entsprechenden Punkte schneiden. Die Verb. ist, im Gegensatz zu den diamagnet. Bestandteilen, paramagnet. BARLOT (795, 796).

f<sup>2</sup>) TlPbJ<sub>3</sub>. — Darst. wie bei der Cl-Verb. — Gelbe haarförmige Kristalle; bei langsamem Abkühlen sehr lang und gekrümmt, bei schnellem kürzer und zu Büscheln vereinigt. W. zers. bei fortgesetztem Kochen teilweise in hexagonales PbJ<sub>2</sub> und die ziegelrote quadratische Abart des TlJ. BARLOT (796).

F. *Thallobleisilikate*. — *Thalliumbleigläser*. — Schm. von Tl<sup>1</sup>-Salzen mit Pb-Oxyden und SiO<sub>2</sub>. — Farblos. — Das Gemenge aus 300 T. SiO<sub>2</sub>, 200 Pb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und 335 Tl<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> schm. leicht zu einem gleichförmigen gelben Glase von D. 4,235 und dem Brechungsindex 1,71 (Na). Abgeänderte Verhältnisse liefern gelbliche Gläser mit D. bis 5,625 und Brechungsindices bis 1,965. LAMY (*Bull. soc. chim.* [2] 5, (1866) 164). Die gelbe Färbung wird durch etwas TlIII verursacht. Tl<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liefert ein farbloses Glas. LAMY bei SCHRÖTTER (*Anz. Wien. Akad.* 1867, 137).

G. *Wismut mit Bleithallium*. — Eine Legierung aus 6 T. Pb, 1 Tl, 6 Bi ist kristallinisch, glänzt stark, Härte etwas größer als Tl-Cd-Bi [IV, 1, 483]. Erstarrt bei 130°. CARSTANJEN.

H. *Zinn mit Bleithallium*. — Pb mit 10% Tl und 20 Sn erleidet als Anode in gleichzeitig HNO<sub>3</sub> und HCl enthaltender CuSO<sub>4</sub>-Lsg. nur den 60. Teil des Verlustes, den gewöhnliches Pb zeigt. C. G. FINK u. CH. H. ELDRIDGE (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 40, (1921) 51; *Chem. Met. Engng.* 25, (1921) 685).

## Ergänzungen und Berichtigungen.

## Das Metall.

**II. Geschichte.** — Zu S. 2, Z. 14 im 2. Absatz. — In China diente Pb in alten Zeiten als Ersatz von Sn und wurde nicht als Metall betrachtet. W. H. ADOLPH (*Scient. Monthly*, Mai 1922; *Chem. Met. Engng.* 26, (1922) 914).

Zu S. 2, Z. 26 v. u. — In Kreta wurde zur Zeit des Minos das Pb viel benutzt. A. MOSSO (*Escursioni nel Mediterraneo e gliscavi di Creta*, 2. Aufl., 117; *Atti dei Linc.* [5] 19, (1910) II, 225).

**III. Vorkommen. A. Mineralien und Erze. a) Gediogenes Blei.** — Zu S. 5, Z. 12 v. u. im 2. Absatz. — In Californien. A. F. ROGERS (*School Min.* 33, (1912) 373). Auf der Jay Pould-Grube, Alturas Co., Idaho. W. P. BLAKE (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 25, (1883) 161).

Zu S. 5, Z. 10 v. u. im 2. Absatz. — Im S. Barbaragebirge, Huancavelica. A. RAMONDI (*Minéraux du Pérou*, Paris 1878; *Z. Kryst.* 6, (1882) 631).

Zu S. 5, Z. 6 v. u. im 2. Absatz. — Auf dem Sjögrubensfelde. L. J. IJELSTRÖM (*Geol. Fören.* 11, (1889) 36; *Z. Kryst.* 19, (1891) 107).

Zu S. 5, Z. 4 v. u. im 2. Absatz. — Derb in Pajsberg (Wermland), IJELSTRÖM (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 1864, 417; *Berg- u. hüttenm.-Ztg.* 25, (1866) 21), ТАММ (*Analysen af svenska mineraler, Disputation*, Stockholm 1869); auch krist., sehr rein (99.71% ig, D. 11.372) [s. S. 812]. HAMBURG.

b) *Bleiverbindungen.* — Zu S. 5, Ende des 3. Absatzes v. u. — Einteilung und und Zus. der Erze: CH. H. FULTON (*Chem. N.* 117, (1919) 56).

α) *Übersicht.* — Zu S. 5, Ende des 2. Absatzes v. u. — Formeln und Fundorte auch bei den Verb. des Bleis in spätern Abschnitten. — Auf S. 5 bis 10 ist an den entsprechenden Stellen des Alphabets einzufügen oder zu ändern:

*Alamosit:*  $\text{PbSiO}_3$ . Bei Alamos (Sonora, Mexiko) in einem quarzigen Ganggestein neben Limonit, Hämatit, Cerusit, Leadhillit, Wulfenit.

*Beresowit:*  $2\text{PbO}, \text{PbCO}_3, 3\text{PbCrO}_4$ . Beresow. — *Beudantit:* Laurion. — *Bjelkit:*  $\text{PbBi}_2\text{S}_4$ . Nordmark. — *Bleigummi:* Huelgoat. — *Bleijarosit:*  $\text{PbFe}_3(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_4$ . Boss-Grube (Clark Co., Yellow Pine-Bezirk, Nevada), Cook's Peak, Neumexiko. — *Bleiwismutglanz:*  $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$ . Nordmark (Wermland).

*Chillagit:*  $\text{Pb}(\text{W}, \text{Mo})\text{O}_4$ . Christmas Gift North-Grube, Chillagoe. — *Chubutit:*  $7\text{PbO}, \text{PbCl}_2$ . Chubut (Argentinien). — *Cosalit:* Bleiwismutglanz mit Ag (zuweilen auch noch Cu). — *Curit:*  $2\text{PbO}, 5\text{UO}_3, 4\text{H}_2\text{O}$ . Kasolo (Katanga, belg. Kongo).

*Dewindtit:*  $4\text{PbO}, 3\text{P}_2\text{O}_5, 8\text{UO}_3, 12\text{H}_2\text{O}$ . Kasolo (Katanga, belg. Kongo). — *Dürfeldtit:*  $3(\text{Pb}, \text{Ag}_2)\text{S}, \text{Sb}_2\text{S}_3$ . Auquimarca.

*Ekdemit:*  $2\text{PbO}, \text{PbCl}_2, \text{Pb}_3(\text{AsO}_3)_2$ . *Ferrazit:*  $3(\text{Ba}, \text{Pb})\text{O}, 2\text{P}_2\text{O}_5, 8\text{H}_2\text{O}$ . Begleiter des Diamanten in Brasilien. — *Furnacit:* Basisches Bleicuprichromatarsenat (tief olivengrün) vom mittleren Kongo. A. LACROIX (*Bull. soc. franc. minér.* 33, (1915) 198; *C-B.* 1916, I, 485).

*Galenobismutit:* [S. a. Bleiwismutglanz.]  $\text{PbBi}_2\text{S}_4$ . Wermland, Idaho. *Hancockit:*  $(\text{Ca}, \text{Pb})_4(\text{Al}, \text{Fe})_6\text{H}_2\text{Si}_6\text{O}_{20}$ . Franklin, N. J. — *Hinsdalit:*  $3\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{PbO}, 2\text{SO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, 6\text{H}_2\text{O}$ . Colorado. — *Hokotolit:* Pb-haltiger Baryt. Hokoto (Formosa), Shibukuro (Präfektur Akita, Japan). — *Huascalolith:*  $\text{Zn}_3\text{Pb}_2\text{S}_5$  oder  $\text{Zn}_5\text{PbS}_6$ . Peru. — *Hügelit:* Zinkbleivanadat. Reichenbach bei Lahr (Schwarzwald). — *Hydroplumbit:*  $4\text{PbO}, \text{H}_2\text{O}$ . Cumberland(?) oder Leadhills(?).

*Jodblei:*  $\text{PbJ}_2$ . Grube Cuatro Ties, Sierra Gorda bei Caracoles. — *Johnstonit:* Jedenfalls Gemenge von  $\text{PbS}, \text{PbSO}_4$  und S. Neu-Sinka (Siebenbürgen), Müsen, Dufton, Pasacancha (Prov. Pomabamba, Peru).

*Kasolit:*  $3\text{PbO}, 3\text{SiO}_2, 3\text{UO}_3, 4\text{H}_2\text{O}$ . Kasolo (Katanga, belg. Kongo). — *Kobellit:*  $3\text{PbS}, (\text{Sb}, \text{Bi})_2\text{S}_3$ .

*Lengenbachit*:  $7\text{PbS}_2\text{As}_2\text{S}_3$ . Lengenbach im Binnental. — *Livingit*:  $4\text{PbS}_3\text{As}_2\text{S}_3$ . Binnental. — *Lorettoit*:  $\text{Pb}_7\text{O}_3\text{Cl}_2$ . Loretto (Tennessee).

*Margarosanit*:  $\text{Ca}_3\text{Pb}(\text{SiO}_3)_2$ . North Mine Hill bei Franklin, N. J.; Lukas Ort und Bjelkes Schacht bei Långbanshyttan (Schweden). — *Mennige*: Leadville, Col., als Pseudomorphose nach Weißbleierz. Auf Grubenhalten. — *Miesit*: Ca-haltige Abart des Pyromorphits. — *Molybdophyllit*:  $\text{MgPbSiO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Långbanshyttan (Schweden). — *Mullanit*:  $5\text{PbS}_2\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Iron Mountain-Grube bei Superior (West-Montana), Gold Hunter-Grube bei Mullan (Coeur d'Alene-Bezirk, Idaho).

*Nasonit*:  $\text{Ca}_4\text{Pb}_6\text{Cl}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_3$ . Franklin, N. J.

*Paronsit*:  $2\text{PbO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5\cdot\text{UO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Kasolo (Katanga, Kongo) im Chalkolith. — *Phönicit*:  $\text{Pb}_2\text{Cr}_2\text{O}_6$ . — *Platynit*:  $\text{Bi}_4\text{Se}_2\cdot\text{PbS}$ . Falun. — *Plumbojarosit*: S. Bleijarosit. — *Plumbonakrit*:  $2\text{PbO}\cdot\text{Pb}(\text{OH})_2\cdot\text{PbCO}_3$ . Wanlockhead (Schottland). — *Plumbostannit*:  $\text{Sn}_2\text{Pb}_2(\text{Zn},\text{Fe})\text{Sb}_2\text{S}_{11}$ . Bezirk Moho, (Provinz Huancané, Peru). — *Pyrobenolit*:  $7\text{MnO}_4\text{PbO}_2\cdot 2\text{V}_2\text{O}_6\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Långbanshyttan.

*Quirogit*: Im wesentlichen  $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ . Sierra Almagrera, Provinz Palmeria.

*Stasit*:  $4\text{PbO}\cdot 3\text{P}_2\text{O}_5\cdot 8\text{UO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Kasolo (Katanga, belg. Kongo).

*Trigonit*:  $\text{MnPb}_3\text{H}(\text{AsO}_3)_3$ . Långbanshyttan.

*Vanadinit*:  $\text{PbCl}_2\cdot 3\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ . Ozieri (Sardinien). — *Vegasit*: Pb-FeII-Hydroxyd. Boss-Grube (Clark Co., Yellow Pine-Bezirk, Nevada).

*Weibullit*:  $2\text{PbS}\cdot\text{Bi}_4\text{S}_3\text{Se}_3$ . Falun. — *Wiltshireit*: Wahrscheinlich ein Sulfarsenit; identisch mit Rathit? — *Wismutplagonit*:  $5\text{PbS}_4\text{Bi}_2\text{S}_2$ . Wickes, Jefferson Co.

β) *Bleiglanz im besonderen*. — In Asien. — Zu S. 12, Z. 5 im 3. Absatz (Altai). — Von den Gruben Tschudak und Syrjanowskij. P. PILIPENKO (*Bull. Acad. Pétersb.* 1909, 1113; *N. Jahrb. Miner.* 1912, I, 390).

In Europa. — Zu S. 13, Z. 28 v. o. (Elsaß-Lothringen). — Von der Grube „Gabe Gottes“. V. DÜRRFELD (*Mitt. geol. Landesanst. Elsaß-Lothr.* 7, (1910), H. 3, 294; *N. Jahrb. Miner.* 1911, II, 33).

Zu S. 13, Z. 21 v. u. (Harz). — Formveränderung der Gänge beim Durchqueren der Ruscheln. F. BEYSLAG (*Z. prakt. Geol.* 27, (1919) 1).

Zu S. 16, Ende des 1. Absatzes. — Elba, Rondo. K. EMISCH (*Z. prakt. Geol.* 13, (1905) 141).

Zu S. 17, Z. 4 im 2. Absatz (Böhmen). — Sn und Ag in dem von Příbram. A. HOFMANN (*Oest. Z. Berg-Hüttenw.* 54, (1906) Nr. 10; *N. Jahrb. Miner.* 1908, I, 401).

Zu S. 17, Z. 27 im 2. Absatz (Tirol). — Ober-Inntal, Rabenstein im Sarntal. M. v. ISSER (*Bergbau u. Hütte* 5, 91; *C.-B.* 1919, IV, 608).

Zu S. 18, Ende des 4. Absatzes (Schweden). — Von Uskela mit viel (0.74%) Ag. L. H. BORGSTRÖM (*Geol. Fören.* 32, (1910) 1525; *N. Jahrb. Miner.* 1911, II, 36).

Zu S. 19, nach dem 2. Absatz. — Türkei (europäische und asiatische). C. DÖRLTEN (*Mont. Rdsch.* 8, (1916) 217).

γ) *Lagerstätten des Bleiglanzes*. — Auf S. 19 bis 21 ist unter den angegebenen Orten einzufügen:

Europa. Deutschland: Bergbau auf Erze und Gewinnung von Pb in Preußen 1912 bis 1920. (*Chem. Ztg.* 46, (1922) 176). — Schlesien: Bennisch. F. KRRTSCHMER (*Z. prakt. Geol.* 25, 117, 127; *C.-B.* 1917, II, 826). — Rheinland und Westfalen: Aachen, F. KLOCKMANN (*Met. Erz* 10, (1913) 686), und Nordrand der Eifel. J. BEYSLAG (*Z. prakt. Geol.* 27, 53; *C.-B.* 1919, III, 515). — Oesterreich-Ungarn. Tirol: Oberberg bei Gries am Brenner. CANAVAL (*Z. prakt. Geol.* 21, (1913) 293). — England: B. der Gänge Großbritannien. A. M. FINLAYSON (*Quart. J. Geol. Soc.* 66, 299; *C.-B.* 1913, II, 898). — Spanien: Wichtigste Bezirke. F. RÖMER (*Met. Erz* 12, (1915) 364). — Bulgarien: Berg Izremec bei Lakatnik. L. WAAGEN (*Z. prakt. Geol.* 18, (1910) 131).

Amerika. Vereinigte Staaten: Covada-Gebiet, Washington. (*Min. World* 1910, 367). Massachusetts, Newburyport. C. H. CLAPP u. W. G. BALL (*Econ. Geol.* 1909, 239). Colorado. LAKES (*Min. World* 1909, I, 977). — Argentinien: Mahuida. S. MICHAELIS (*Z. prakt. Geol.* 17, (1909) 413).

Zu S. 22, nach dem 3. Absatz. — Afrika. Tunis. H. ARLT (*Glückauf* 49, (1913) 1169).

c) *Verbreitung des Bleis und Produktion*. — Zu S. 22, Ende des 4. Absatzes. — Die Erdkruste hat 0.0005% Pb, VERNADSKY, 0.000042 At.-%. A. E. FERSMANN (*Bull. Acad. Pétersb.* 1912, 367).

Zu S. 22, Ende des vorletzten Absatzes. — Hüttenerzeugung der Welt in Millionen kg (1000 t) nach METALLGESELLSCHAFT, METALLBANK u. METALLURGISCHE GES. A.-G. (*Statist. Zusammenst.* 22, (1921) 5; 23, (1922) 5; 24, (1923) 5):

| Länder:                                    | 1911   | 1912   | 1913   | 1914   | 1915   | 1916   | 1917   | 1918   | 1919  | 1920  | 1921  | 1922   |
|--------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|--------|
| Spanien                                    | 189.9  | 282.6  | 198.8  | 143.5  | 171.5  | 147.4  | 173.0  | 169.7  | 125.7 | 175.2 | 155.9 | 110.0  |
| Deutschland                                | 164.4  | 176.6  | 188.0  | 180.3  | 121.7  | 106.8  | 86.2   | 74.6   | 51.3  | 59.0  | 75.0  | 72.0   |
| Belgien                                    | 44.3   | 51.2   | 50.8   | 45.6   | 16.7   | 15.6   | 22.7   | 20.0   | 4.2   | 16.0  | 20.0  | 35.0   |
| Großbritannien                             | 26.0   | 29.2   | 30.4   | 38.9   | 27.1   | 21.6   | 12.2   | 12.3   | 13.1  | 11.1  | 10.0  | 12.0   |
| Frankreich                                 | 23.6   | 31.1   | 28.0   | 29.6   | 14.5   | 24.3   | 21.2   | 12.8   | 10.9  | 12.0  | 13.0  | 14.0   |
| Oesterreich-Ungarn                         | 19.6   | 21.4   | 24.1   | 32.0   | 34.5   | 36.5   | 34.4   | 33.0   | 1.8   | 4.0   | 4.3   | 3.4    |
| Italien                                    | 16.7   | 21.5   | 21.7   | 20.5   | 21.8   | 24.4   | 16.2   | 18.5   | 16.5  | 15.9  | 11.5  | 10.5   |
| Griechenland                               | 14.3   | 14.5   | 18.4   | 20.7   | 11.6   | 9.4    | 1.4    | 4.1    | 3.8   | 4.0   | 5.6   | 4.7    |
| Uebrigcs Europa                            | 2.1    | 2.1    | 2.2    | 2.4    | 2.7    | 2.9    | 3.7    | 2.7    | 0.8   | 0.8   | 0.8   | 13.0   |
| Europa                                     | 500.9  | 580.2  | 562.4  | 513.5  | 422.1  | 388.9  | 371.0  | 347.7  | 228.1 | 298.0 | 276.1 | 274.6  |
| Türkei (asiatische)                        | 12.4   | 12.5   | 13.9   | 1.1    | 1.1    | 1.1    | 3.0    | 3.3    | 1.5   | 1.0   | 8.3   | 3.1    |
| Japan                                      | 4.2    | 3.6    | 3.8    | 4.6    | 4.8    | 11.4   | 15.8   | 10.7   | 5.7   | 4.2   | 6.8   | 8.0    |
| Indien (Burma)                             |        |        | 6.5    | 11.3   | 7.8    | 12.4   | 18.9   | 21.4   | 20.7  | 26.7  | 33.7  | 39.8   |
| Asien                                      | 16.6   | 16.1   | 24.2   | 17.0   | 13.7   | 24.9   | 37.7   | 35.4   | 27.9  | 31.9  | 48.8  | 50.9   |
| Rhodesia                                   |        |        |        |        | 0.5    | 1.4    | 4.3    | 10.3   | 11.4  | 14.0  | 17.2  | 20.8   |
| Tunis                                      |        | 2.9    |        |        | 2.0    | 6.0    | 10.0   | 16.5   | 10.3  | 11.4  | 15.2  | 13.2   |
| Uebrigcs Afrika                            |        | 1.1    | 0.6    | 0.5    | 0.6    | 0.8    | 0.3    | 0.1    | 1.1   | 0.9   | 0.7   | 1.0    |
| Afrika                                     | 4.0    | 4.0    | 0.6    | 0.5    | 3.1    | 8.2    | 14.6   | 26.9   | 22.8  | 26.3  | 33.1  | 35.0   |
| Vereinigte Staaten                         | 377.9  | 387.3  | 407.9  | 491.8  | 495.9  | 546.4  | 540.0  | 530.3  | 392.0 | 440.2 | 358.3 | 449.6  |
| Mexiko                                     | 124.6  | 108.0  | 55.5   | 28.0   | 55.0   | 22.0   | 52.9   | 88.7   | 78.6  | 84.2  | 60.5  | 120.8  |
| Canada                                     | 10.7   | 16.3   | 17.1   | 19.9   | 21.0   | 18.8   | 14.8   | 19.9   | 19.9  | 17.0  | 31.2  | 42.8   |
| Argentinien                                |        |        |        | 1.1    | 1.5    | 1.6    | 2.7    | 3.4    | 4.0   | 3.5   | 2.5   | 3.6    |
| Uebrigcs Südamerika                        | 2.5    | 2.3    | 2.5    | 1.8    | 2.7    | 2.3    | 1.4    | 1.3    | 2.6   | 2.8   | 1.2   | 2.3    |
| Amerika                                    | 515.7  | 513.9  | 483.0  | 542.6  | 576.1  | 591.1  | 611.8  | 643.6  | 497.1 | 547.7 | 453.7 | 619.1  |
| Australien                                 | 98.9   | 103.7  | 115.6  | 108.9  | 134.6  | 140.5  | 150.2  | 169.4  | 84.1  | 6.1   | 56.6  | 104.4  |
| Welterzeugung                              | 1132.1 | 1217.9 | 1185.8 | 1182.5 | 1149.6 | 1153.6 | 1185.3 | 1223.0 | 860.0 | 910.0 | 868.3 | 1084.0 |
| Wert der Erzeugung<br>in Millionen Dollars | 111.3  | 120.0  | 114.2  | 100.7  | 117.3  | 174.3  | 229.6  | 199.9  | 109.1 | 159.6 | 86.9  | 136.7  |

**B. Sonstige Vorkommen.** a) *In anderen Mineralien.* — Zn S. 22, Z. 2 im letzten Absatz. — In manchen Mineralien Gemenge von gewöhnlichem und Radioblei. Z. B. im Samarskit 97:3%. A. L. DAVIS (*J. Phys. Chem.* 22, (1918) 631). 0.6% Pb im Betafit von Madagaskar als Endprod. des U-At.-Zerfalls. MUGERT (*Compt. rend.* 174, (1922) 172). — Pechblende von Joachimsthal, D. 7.15 bis 7.41, mit 4.67 (4.63)% PbO. A. BECKER u. P. JANNASCH (*Jahrb. Rad.* 12, (1915) 1; *C.-B.* 1915, II, 40; 1916, I, 581).

Zu S. 22, Z. 3 v. u. — Zinkdibrannt aus Olkusch, D.<sup>16</sup> 4.63, mit 0.54% PbO u. 6.89 PbO<sub>2</sub>. K. NENADKEWITSCH (*Trav. musée g. ol. Pierre le Grand* 5, (?) 37; *N. Jahrb. Miner.* 1914, II, 364). — Bergkreide, die als Zusatz zu Viehfutter tödlich wirkte, bestand zu  $\frac{3}{4}$  aus Pb(OH)<sub>2</sub>, 6PbCO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O. R. KRZYŻAN (*Oesterr. Chem. Ztg.* 8, 173; *C.-B.* 1905, I, 1571).

b) *In Industrieprodukten.* — Zn S. 23, Z. 1 im vorletzten Absatz. — S. a. S. 151ff. Zn S. 23, Z. 7 im vorletzten Absatz. — Alte gallische, mit Cn und Fe gefärbte Emails enthalten nach RENAULT 14% PbO, nach H. DE FONTENAY 28.30. V. MICAULT (*Bull. soc. franc. minér.* 4, (1881) 83).

Zu S. 23, Z. 9 im vorletzten Absatz. — Immer in der Glasnr der für chem. Zwecke bestimmten Porzellanschalen und Tiegel. G. GIUSTI (*Staz. sperim. agrar.* 37, 352; *C.-B.* 1904, II, 571). In glasierten Thongeschirren. K. ENDER (*Ueber den Bleigehalt glasierter Thongeschirre, Dissert., Tübingen* 1915). [S. a. S. 152, 153.]

Zu S. 23, Z. 9 v. u. im vorletzten Absatz. — In Zinnfolien gegen 2%. A. SEYDA (*Z. öffentl. Chem.* 3, (1897) 364). In den Zinnköpfen der Syphons. Diese dürfen in Deutschland 1%, in Frankreich 10% Pb enthalten. Pariser wiesen bis 40% auf. A. BARILLÉ (*Compt. rend.* 153, (1911) 351). 28-bis 48% Pb in der Verzinnung der innern Wände von kupfernen „Wasserschiffen“ und in dem zum Abdichten der Falzstellen benutzten Lot. F. M. LITERSCHIED (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* 23, (1912) 440). — Verschiedentlich in Hautpflegemitteln, sehr häufig in Zahnpasten (bis 1%), aus den Taben. JUNKER (*Pharm. C.-H.* 62, (1921) 271). In Präparaten aus verzinnnten Pb-Taben. K. NEUKAM (*Chem. Ztg.* 45, (1921) 301).

Zu S. 23, Z. 7 v. u. im vorletzten Absatz. — In CaHPO<sub>4</sub> 200 bis 2000 T. auf 1 Mill. N. T. FOX (*Analyst* 47, (1922) 468). Im basischen Wismutnitrat bis 1% Pb, A. CARNOT (*Compt. rend.* 86, (1878) 718). In Proben aus neun Fabriken höchstens 0.1%. A. RICHER (*Compt. rend.* 86, (1878) 1502). ZnO des Handels für pharmazeutische Zwecke meist mit 0.1 bis 0.5% Pb, CH. H. LA WALL (*Am. J. Pharm.* 89, (1917) 353); tanchte in den Vereinigten Staaten kurz nach Kriegsbeginn auf. W. D. COLLINS u. W. F. CLARKE (*J. Ind. Eng. Chem.* 11, (1919) 138). — In Pt-Spitzen von Blitzableitern 10 bis 12%. S. DE LUCA (*Compt. rend.* 82, (1876) 1187).

Zu S. 23, Z. 4 v. n. im vorletzten Absatz. — Im Cassiaöl des Handels meist 0.04 bis 0.06%. O. F. LUBATTI (*J. Soc. Chem. Ind.* 39, (1920) 36). — Stearinkerzen enthielten 0.27 bis 0.80% Blei. E. RIETER (*Mitt. Lebensm. u. Hyg. Schweiz. Gesundh.* 3, 11; *Chem. Ztg.* 36, (1912) II, 254). — In gefärbten Papieren. CHARCOT n. YVON. [Siehe S. 154; vgl. a. S. 151.]

Zu S. 23, Ende des vorletzten Absatzes. — Rote Oblaten (20 Stck.) enthielten nach C. REINHART durchschnittlich 9% Mennige. A. VOGEL (*Rep. Pharm.* [2] 22, (1873) 394).

c) *In Nahrungs- und Genußmitteln.* — Gleich hier hinter füge auf S. 23, Z. 3 v. n. an: — S. a. S. 93, 151, 153 und Nachträge. — In Nahrungsmitteln: R. ROTH (*Umschau* 1916, 366). Von Natur aus in zahlreichen pflanzlichen Nahrungs- und Genußmitteln. A. CUTOLO (*Boll. Chim. Farm.* 53, (1914) 692). In Brot aus einem Backofen, der durch Holz mit Bleiweißanstrich geheizt war. L. STEFANOWICZ (*Wien. klin. Wchschr.* 29, (1916) 1531). In Kindermehlen durch den Weinsteinersatz (CaHPO<sub>4</sub>) [s. oben]. FOX. Thee enthielt 1.85 bis 3.82% Pb aus beigemengtem Stückchen Stanniol mit 84.4% Pb. Ein erheblicher Teil des Pb oder fast die ganze Menge kann in die Aufgüsse übergehen. F. WIRTHLE u. K. AMBERGER (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* 44, 89; *C.-B.* 1922, IV, 102). In Pflaumenmus (9 Proben) 0.033 bis 0.104 g Pb auf 100 g. M. KLOSTERMANN u. K. SCHOLTA (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* 33, (1907) 304).

Zu S. 23, letzte Zeile. — Bleigehalt von Oelsardinen in innen verlöteten Büchsen. P. CARLES (*Ann. Fals.* 10, (1917) 484; *C.-B.* 1918, I, 852). In Speiseöl, das in einem innen mit Pb-Sb überzogenen Eisenbehälter verschickt worden war, in der Trübung 0.72% PbO. P. SCHINDLER (*Z. öffentl. Chem.* 19, (1913) 132). Bis 0.475% Pb in den obern Schichten von Senf, der in Töpfen mit Metalldeckel (etwa 93% Pb) aufbewahrt worden war. E. SPARTH (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* 18, (1909) 650; *C.-B.* 1910, I, 510).

Zu S. 24, Z. 2 v. o. — In der Milch bis 0.08‰ nach Kochen in Flaschen aus Kristallglas, bis 0.20‰ nach Kochen in irdenen Gefäßen. A. F. CANELLI (*Riv. clin. pediatr.* 18, (1920) 473; *C.-B.* 1921, II, 231).

Zu S. 24, Ende des ersten Absatzes. — Von Bleiarisnat auf den Trauben (1.68 mg auf 1 kg) geht keine Spur in den Wein. L. MOREAU u. E. VINET (*Compt. rend.* 150, 787; *C.-B.* 1910, I, 1801). — PbCrO<sub>4</sub> in gefärbtem Zuckerwerk. H. ROOS (*C.-B.* 1889, II, 982). —



Schnupftabak, der in Folie mit 89% Pb eingewickelt war, enthielt etwa 1.75 bis 1.9% STADLER (*Correspondenzbl. Schw. Aerzte* 1912, Nr. 5; *Schweiz. Wchschr. Pharm.* 50, 202; *Chem. Ztg.* 36, (1912) II, 316). [S. a. S. 152.]

d) *Im Boden und im Wasser.* — Zu S. 24, Z. 1 im 2. Absatz. — Ueber die Zuführung zum Boden durch Pb-Röhren usw. s. S. 108 und 827.

Zu S. 24, Z. 3 v. u. im 2. Absatz. — In den Quellen von Beaucens (Hochpyrenäen). F. GARRIGOU (*Compt. rend.* 161, (1915) 144). In der Quelle Alexandro-Jormolow von Pjotigorsk im Kaukasus 0.00001 g PbO/l. E. CARSTENS (*Ber. Sitz. russ. Aerzte* 1910; *C.-B.* 1912, II, 59). In Quellen bei Joplin (Miss.) Spuren. W. F. HILLEBRAND (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 43, (1892) 418). Im Sinter des Nauheimer Sprudels 0.54 bis 0.65% PbO. L. DEDE (*Z. anal. Chem.* 62, (1923) 342). — Ueber Pb im Flußwasser s. S. 151 u. 835. — Im Leitungswasser [s. a. S. 99 u. 827] namentlich in den obern Stockwerken. P. SCHMIDT (*Arch. Hyg.* 80, (1913) 62). — Möglichkeit des V. in künstlichem Mineralwasser s. S. 98 u. 826.

e) *In den Pflanzen.* — In Rübenblättern nach Ueberschwemmung der Aecker durch bleihaltiges W. (*C.-B. Zuckerind.* 24, (1915) 110). — Die Haut der Weinbeeren und die Hefe enthielten in einigen Fällen Pb, wenn die Reben mit Bleiarsenat behandelt worden waren. F. MUTTELET u. F. TOUPLAIN (*Ann. Fals.* 5, 9; *Chem. Ztg.* 36, (1912) II, 222). Verschwindet nach dem Bespritzen der Bäume und Sträucher mit Schutzmitteln allmählich aus den Früchten. G. SONNTAG (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 49, (1914) 502). [S. a. S. 674.]

f) *In den Tieren.* — Zu S. 24, Z. 1 im letzten Absatz. — Ueber das V. nach Vergiftungen s. S. 150 ff. u. 835.

Zu S. 24, Z. 9 v. u. — Im Blut eines Saturnisten 0.0107% Blei. G. MEILLÈRE (*J. Pharm. Chim.* [7] 7, (1913) 26).

**IV. Bildung und Darstellung. A. Im Kleinen. a) Auf elektrolytischem Wege.** — Zu S. 25, Z. 3 v. n. — Elektrolyse von  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. mit 31.5% Pb oder besser von  $\text{PbCl}_2$  mit 4% Pb bei abgeschlossenem oder beschränktem Luftzutritt. H. RÖHLER (*Z. Elektrochem.* 16, (1910) 425).

b) *Auf andere Weise. a) Aus Bleioxyd.* — Zu S. 26, Z. 24 v. u. — 7<sup>a</sup>. Aus PbO durch Ca, F. M. PERKIN (*Trans. Faraday Soc.* 3, (1908) 115), weniger gut durch  $\text{CaH}_2$  bei heller Rotglut unter Rühren. F. M. PERKIN u. L. PRATT (182).

Zu S. 26, Z. 10 v. u. (Darst. 13.). — H. MOISSAN (*Bull. soc. chim.* [3] 19, (1898) 874).

d) *Aus Bleisulfid.* — Zu S. 27, Z. 3 im vorletzten Absatz. — 1<sup>a</sup>. Durch Ca, PERKIN, in viel schlechterer Ausbeute [s. PbS, S. 286] durch  $\text{CaH}_2$ . PERKIN u. PRATT (183).

Zu S. 27, Z. 6 im vorletzten Absatz, Darst. 2. — Bei 7.5 und 10 g Al auf 100 g PbS (2 At.:3 Mol. und 1:1) in etwa ber. Ausbeute (83 und 82 g), frei von Al und S. N. PARRAVANO u. P. AGOSTINI (*Gazz. chim. ital.* 49, (1919) I, 113).

Zu S. 27, Ende des vorletzten Absatzes. — 9. Durch  $\text{CaC}_2$  im el. Ofen. GELMUYDEN (*Compt. rend.* 130, (1900) 1026). [S. a. (Gemenge von CaO und C) bei der Gewinnung im Großen, S. 801.]

e) *Aus Bleicarbonat und organischen Verbindungen.* — So lies auf S. 28 im Anfang des vorletzten Absatzes.

Zu S. 28, Z. 3 v. u. im vorletzten Absatz, Darst. 2. — Man behandelt die Lsg. von 365 g  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in 1.5 l W. 100 Stdn. bei 40° bis 50° mit Streifen reiner Pb-Folie, filtriert in einen schwachen Ueberschuß 10% iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , wäscht, digeriert mit überschüssiger amkal.  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lsg., wäscht, saugt ab, trocknet, schm. mit KCN im hessischen Tiegel, schm. um und gießt. J. L. SAMMIS (*J. Phys. Chem.* 10, (1906) 619).

Zu S. 28, Schluß des vorletzten Absatzes. — Aus Bleiformamid. Man schüttelt  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (nicht  $\text{PbCl}_2$ ) mit Formamid, saugt das aus der trüben Fl. reichlich ausfallende  $\text{Pb}(\text{H.CO.NH})_2$  ab, trocknet und erhitzt im luftleeren Röhrcchen auf 200°. RÖHLER (433).

*Auf S. 28 füge vor dem letzten Absatz ein:*

c) *Reinigung.* — Ist im Hochvakuum wegen des niedrigen Schmp. nicht völlig zu entgasen. A. COEHN u. A. LOTZ (*Z. Phys.* 5, (1921) 257).

B. Gewinnung des Bleis im Großen. — Zu S. 29, Ende des 1. Absatzes. — Zusammenfassende Berichte über Neuerungen: H. K. PICARD (*Chem. Trade J.* 64, (1919) 475); D. A. LYON u. O. R. RALSTON (*Innovations in the Metallurgy of Lead*, *Bull.* 157, (1918) *U. S. Bur. Mines*); für je ein Jahr im Glückauf (B. NEUMANN), *Eng. Min. J.* (H. O. HOFMAN), *Min. Resources*; über elektrometallurgische Verff.: F. PETERS (*Glückauf* 45, (1909) 554; 51, (1915) 1190, 1215; 55, (1919) 796). Gewinnung im Harz: HAHN (*Eng. Min. J.* 91, (1911) 1106). — Berechnungen: J. W. RICHARDS (*Electrochem. Ind.* 6, (1908) 8, 63). — Tempp. in den Oefen: G. H. CLEVINGER (*Met. Chem. Engng.* 11, (1913) 447; *Met. Erz* 10, (1912/13) 987). — Ausbringen an Werk- und Reinblei: K. FRIEDRICH (*Met. Erz* 16, (1919) 21). — Aufbereitung der Erze z. B. O. PÜTZ (*Met. Erz* 10, (1912/13) 41).

B.<sup>1</sup> Gewinnung von Werkblei. a) Aus Bleiglanz. a<sup>2</sup>) Die Röstreaktionsarbeit. α) Allgemeines. — Zu S. 29, Z. 5 im 3. Absatz. — Ausführliches über den Chemismus der Vorgänge s. S. 282, 306.

Zu S. 29, Ende des 3. Absatzes. — Steht der Arbeit im el. Ofen [S. 801, 805] nach. HULDT.

γ) In Herdöfen. — Zu S. 31, Z. 8 im 3. Absatz. — Neueres Arbeiten in mech. betriebenen schottischen Herdöfen: W. E. NEWMAN (*Eng. Min. J.* 106, (1918) 101). Ofen mit gedrehtem Herde. A. Sr. MOSES (*D. R.-P.* 317 903, 15. 2. 1916; *C.-B.* 1920, II, 336).

a<sup>3</sup>) Die Röstreduktionsarbeit. β) Das Rösten. β<sup>1</sup>) Allgemeines. — Zu S. 32, Ende des 2. Absatzes. — Einige Fortschritte: G. KROUPA (*Oest. Z. Berg-Hüttenw.* 60, (1912) 513, 539). S. a. FRIEDRICH.

β<sup>3</sup>) Verblaseverfahren. — Zu S. 33, Z. 12 im 2. Absatz. — Ein Teil des SiO<sub>2</sub> kann durch Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ersetzt werden. W. SCHÜTZ (*Metall.* 8, (1911) 228). Man nimmt ein Gemenge von gekörnter Schlacke und Eisenstein. G. RIGG (*Ind. Austral. a. Min. Hand.* 62, 597; *Chem. Met. Engng.* 22, (1920) 518; *C.-B.* 1921, II, 21).

Zu S. 33, Z. 14 v. u. — Ueber das Verf. von HUNTINGTON-HEBERLEIN und seine (ältern) Abänderungen s. MOSLARD (*Monit. scient.* [4] 20, (1906) II, 789) [besonders Verf. von LOTTI (*D. R.-P.* 169 494)], F. CHAINE (*Monit. scient.* [4] 21, (1907) I, 102); B. NEUMANN (*Glückauf* 44, (1908) 1631); C. O. BANNISTER (*Inst. Min. Met.*, *Bull.* 89; *Mines Min.* 32, (1912) 607; *J. Soc. Chem. Ind.* 31, (1912) 285; *Chem. Ztg.* 36, (1912) II, 387).

Zu S. 33, Z. 10 v. u. — Sulfatierendes Vorrösten ist bei Ggw. von ZnS zu empfehlen. Dann verbraucht die Zers. von 1% Sulfat-S die durch Verbrennen von 1% Sulfid-S frei werdende Wärme, sodaß man Beschickungen mit höherem Gehalt an Sulfid-S verblasen kann. Ggw. von ZnS und BaSO<sub>4</sub> ist vorteilhaft. ZnS begünstigt die Entschwefelung wohl deshalb, weil es später sintert als PbS. BaSO<sub>4</sub> bindet beim Abrösten einen Teil des S und hindert bei enger Verwachsung ein Zusammenschm. der Sulfidteilchen, sodaß basischer Zuschlag unnötig wird. C. DÖRSCHEL (*Met. Erz* 19, (1922) 29, 57). Rösten in zwei Stufen in Port Pirie. RIGG. Will man H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erzeugen (Reinigung der Röstgase von Flugstaub in Sägemehlfiltern), so wird nach SCHLIPPENBACH zweckmäßig im Drehofen vorgeröstet. GOLDMANN (*Met. Erz* 16, (1919) 41).

Zu S. 35, Z. 3 v. o. — Die zur Umsetzung von CaSO<sub>4</sub> zu CaSiO<sub>3</sub> (10 bis 13% CaO im Röstgut) nötige Wärme kann durch die Verbrennung des überschüssigen PbS nur zum Teil geliefert werden. Der Rest muß durch Zuschlag von FeS<sub>2</sub> gewonnen werden. BaSO<sub>4</sub> wird zum Unterschied von CaSO<sub>4</sub> erst bei einer Temp. (1100° bis 1200° gegen 1000° bis 1100°) zers., bei der sich PbS schon zu stark verflüchtigt. SCHÜTZ.

Zu S. 37, Ende des 1. Absatzes. — Arbeitsweise in Oberschlesien. HAHN (*Eng. Min. J.* 89, (1910) 1111). Betrieb in Cockle Creek mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Darst. (*Eng. Min. J.* 108, (1919) 394; *C.-B.* 1920, II, 71). Ofenbau: W. K. MALLETT (*Chem. Met. Engng.* 21, (1919) 67). — Besser als die S. 33 erwähnten Verff. ist das von DWIGHT-LLOYD [vgl. DWIGHT (8. Intern. Kongr. angew. Chem.; *Chem. Ztg.* 36, (1912) 1184)], bei dem eine dünne Lage Beschickung in völliger Ruhe ohne Unterbrechung gesintert und mit durchgesaugtem (statt durchgepreßtem) Wind oxydiert wird. Wichtig ist die zweckmäßige Drehbildung der Sintermaschine. R. WÜSTER (*Glückauf* 57, (1921) 69, 93). [S. a. die Abänderung nach SCHLIPPENBACH oben.] Sinterungsmaschine an der Bunker Hill-Anlage: C. T. RICE (*Eng. Min. J.* 106, (1918) 649). Man bewegt Erzträger mit rostartigem Boden über eine Saugkammer nach einer Ent-

zündungsstelle und preßt, wenn die Röstung an der Oberfläche begonnen hat, durch die Masse von oben nach unten einen Luft- oder Gasstrom. F. BENNITT (*D. R.-P.* 204082 (1907)). Dabei kann die Erzträgerfläche in viele einzeln kippbare Abteilungen zerlegt sein, die auf einer gemeinsamen Tragvorrichtung sich stets in derselben wagerechten Ebene bewegen. METALLBANK u. METALLURG. GES. A.-G. (*Zus.-P.* 302960 (1914)).

γ) *Die Reduktionsarbeit oder das Schmelzen.* — Zu S. 38, Ende des 2. Absatzes. — DAWSON mischt das Röstgut mit glühender Kohle bei Luftabschluß und erhitzt auf 760° bis 815°. C. A. DINSMORE (*Min. World* 34, (1911) 691; *Rev. Mét.* 8, (1911) Extr. 760). — Durch die Düsen wird so viel Kohlenstaub eingeblasen, daß CO<sub>2</sub> entsteht. E. H. HAMILTON für UNITED STATES SMELTING, REFINING & MINING Co. (*Am. P.* 1404714, 2. 7. 1919). Betriebsergebnisse: E. H. HAMILTON (*Min. Met.* 1922, 25).

a<sup>4</sup>) *Entschwefeln durch Verschmelzen.* a<sup>4, a</sup>) *Die eigentliche Niederschlagsarbeit.* — So lies auf S. 38, Z. 1 im letzten Absatz.

Zu S. 38, Z. 2 v. u. — Zusatz von CaO drückt die Ausbeute an Pb herab. CaSO<sub>4</sub> wirkt sehr nachteilig, BaSO<sub>4</sub> weit weniger. MENZEL.

Zu S. 39, Ende des 2. Absatzes. — Bleiglanz wird in geschm. Al eingetragenen. L. DEVAUCELLE (*Franz. P.* 532389, 4. 9. 1920). [S. dazu S. 27, Darst. 2. unter δ.)] — Man entschwefelt mit Alkali- oder Erdalkalimetall im Entstehungszustande. AUERBACH. [Weiteres s. unter c<sup>1</sup>], S. 802.]

Auf S. 39 ist nach dem 2. Absatz einzufügen:

a<sup>4, b</sup>) *Andere Verfahren.* — Verschm. mit CaO und Kohle, W. MENZEL (*Met. Erz* 10, (1913) 193) [s. a. S. 286], mit CaC<sub>2</sub> unter Beförderung der Rk. durch Alkali- oder Erdalkalichlorid [s. a. im Abschnitt d)]. R. v. ZELEWSKI (*D. R.-P.* 256083, 19. 5. 1912). — Vorteilhaft ist der el. Ofen [s. a. im Abschnitt b)] weil jedes Gut verarbeitet und praktisch das gesamte Pb gewonnen werden kann, wenn man so hoch erhitzt, daß Beschickung und Schlacken völlig schm. und das Pb teils fl. teils dampfförmig abgetrieben wird. Sv. HULDT (*D. R.-P.* 325897, 9. 2. 1918; *Oest. P.* 82559, 15. 2. 1918; *Prior.* 10. 3. 1917). Im ununterbrochen arbeitenden el. Ofen unter gesondertem Abgang der vor der Reduktion sich entwickelnden Gase. HELFENSTEIN-ELEKTRO-OFEN-GES. m. b. H. (*D. R.-P.* 297872, 18. 2. 1914; *Prior.* 18. 2. 1913). — Entschweflung durch schm. Alkalihydroxyde. ASBECK. [Weiteres s. in den Abschnitten d) u. B.<sup>2</sup>, S. 804 u. 806.]

a<sup>6</sup>) *Elektrodische Verarbeitung von Bleiglanz.* — Der Abschnitt auf S. 39, 1. u. 2. Absatz v. u. ist als c<sup>2</sup>) zum Abschnitt c) auf S. 41 und 803 zu bringen.

b) *Verarbeitung komplexer sulfidischer Zink-Blei-Erze.* — Zu S. 40, Z. 2 v. o. — Eingehende Angaben bei F. PETERS (*Muspratts Techn. Chem.*, 4. Aufl., Braunschweig 1918, IX, 1405 ff.)

Zu S. 40, Z. 8 v. o. — Bei armen Beschickungen im Hochofen muß vor allem das Eingehen des Pb in die Schlacke beschränkt werden. C. OFFERHAUS (*Met. Erz* 18, (1921) 591; 19, (1922) 19). — 1. Wird die Röstrk. in Ggw. von Reduktionsmitteln im el. Ofen ausgeführt, so läßt sich Cu von Pb und sich verflüchtigendem Zn und im Flugstaub Pb von Zn durch Langen trennen. W. BORCHERS u. W. MENZEL (*D. R.-P.* 275904, 29. 7. 1913). — 1.<sup>a</sup> — Nun folgt Z. 8 ff. von S. 40.

Zu S. 40, Ende von Verf. 2. — Das Verf. von ELLERSHAUSEN auch bei E. VILLEJEAN (*J. Pharm. Chim.* [6] 13, 97; *C.-B.* 1901, I, 596).

Zu S. 40, nach Verf. 4. — 4.<sup>a</sup> Einw. von SO<sub>3</sub>, frei oder gel. in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. PH. A. MACKAY (*D. R.-P.* 340423, 31. 8. 1920).

Zu S. 40, nach Verf. 6. — 6.<sup>a</sup> Zn und Ag enthaltende Erze behandelt man mit chlorierendem Gas unter Luftabschluß bei 450° bis 600°, sodaß ZnS unangegriffen bleibt. AMALGAMATED ZINC (DE BAVAY'S) LTD. (*Engl. P.*

159135, 11. 2. 1921). Man röstet mit einem Halogenid in oxydierender feuchter Atm. zwischen  $400^{\circ}$  und  $500^{\circ}$ , sodaß der größte Teil des ZnS nicht angegriffen wird, und laugt mit h. NaCl-Lsg. Ist die Menge des Pb erheblich, so wird es vorher mit HCl oder  $H_2SO_4$  enthaltender h. NaCl-Lsg. entfernt. E. F. ELMORE (*Engl. P.* 162026, 18. 12. 1919). — 6.<sup>b</sup> Man behandelt mit  $SCl_2$  unter  $500^{\circ}$  (z. B.  $50^{\circ}$  bis  $150^{\circ}$ ,  $200^{\circ}$ ), wobei ZnS unangegriffen bleibt, laugt mit h. W. oder h.  $ZnCl_2$ -Lsg. und elektrolysiert. E. A. ASHCROFT (*Engl. P.* 200701, 14. 7. 1922).

Zu S. 41, Z. 25 v. o. — 13. Man führt ein Gemenge von Erz (oder Schlacke) und Brennstoff am Boden eines Drehofens entlang und läßt ihm entgegen die Heizgase mit überschüssiger Luft strömen. Pb und Zn entweichen (am besten in 2 hinter einander liegenden Räumen) als Rauch. E. DEDOLPH (*D. R.-P.* 252195, 23. 7. 1910; Priorität 4. 11. 1909). Man arbeitet bei möglichst hoher Temp. (wozu die Beschickung so gattiert wird, daß sie nicht schm., sondern nur sintert) in reduzierender Atm. METALLBANK u. METALL.-GES. A.-G. (*Zus.-P.* 290013, 8. 10. 1913). — Nun folgt der übrige Text auf S. 41 unter 13.

Zu S. 41, Ende des 1. Absatzes. — 16. Man formt aus dem Gemenge des möglichst vollständig abgerösteten Erzes mit C oder Fe Preßlinge, reduziert im Flammofen mit Gasfeuerung durch strahlende Wärme bei  $950^{\circ}$  bis  $1180^{\circ}$  und erhitzt zuletzt unmittelbar, um ZnO zu verflüchtigen. W. WITTER (*D. R.-P.* 232097, 17. 9. 1908; 240365, 19. 10. 1909). — 17. Scheidung des Pb vom Zn aus den Dämpfen durch Verdichten des erstern vor der Zn-Vorlage. THE NEW DELAVILLE SPELTER CO. LTD. u. E. H. SHORTMAN (*D. R.-P.* 261187, 3. 12. 1907; Prior. 26. 3. 1907); durch Anbringen einer in den Dampfstrom ragenden Abstreichwand vor dem Verdichtungsraum. K. RECKE (*D. R.-P.* 325972, 23. 10. 1917). Das Pb wird an Bestandteile gebunden, die aus Sulfaten, Carbonaten, Oxyden, Carbiden oder ihren Gemengen beim Erhitzen frei werden. K. RECKE (*D. R.-P.* 325971, 21. 10. 1917).

c) Verarbeitung von Bleiglanz oder komplexen sulfidischen Zn-Pb-Erzen auf andere Weise. c<sup>1</sup>) Auf schmelzflüssigem Wege. — So lies auf S. 41, Z. 1 u 2 im letzten Absatz.

Zu S. 41, Z. 4 im letzten Absatz. — In dem vorteilhaft  $PbCl_2$  enthaltenden und bei  $500^{\circ}$  schm. Bade ist Bleiglanz oder Bleistein Anode, geschm. Pb Kathode. Stromdichte an der Anode 45 bis 120 Amp./qdm. Stromausbeute 88 bis 94%; Das Zn sammelt sich im Elektrolyten an. E. F. KERN (*Am. P.* 885761, 1. 9. 1906. *Electrochem. Ind.* 6, (1908) 257). — 1.<sup>a</sup> Man schm. Pb-Zn-Ag-Erze mit  $ZnCl_2$  oder seinen Doppelsalzen und gießt in Wasser. E. LANGGUTH (*D. R.-P.* 273483, 5. 4. 1913); erzeugt [vgl. Verf. 6. unter b) auf S. 40] durch geschm. Metallchloride Bleisulfidchlorid, trennt und elektrolysiert es. E. A. ASHCROFT (*D. R.-P.* 250309, 9. 4. 1910). Man erhitzt sulfidische Mischerze (mit Ag) im geschlossenen Ofen mit  $ZnCl_2$ , zieht  $PbCl_2$  mit 3 bis 4%  $ZnCl_2$  enthaltender konz. NaCl-Lsg. aus, krist. es um und schm. in  $ZnCl_2$  bei Ggw. von geschm. Pb und Zn. AMALGAMATED ZINC (DE BAVAY'S) LTD. u. S. GANELIN (*Engl. P.* 135968, 12. 12. 1918).

Zu S. 41, Z. 7 im letzten Absatz (Darst. 2.). — Man elektrolysiert geschm. Alkali- oder Erdalkalichloride und läßt das frei gemachte Metall, das sich mit dem Pb der Bodenschicht legiert, durch diese in die Kammer mit dem sulfidischen Erz treten. Das Alkali- oder Erdalkalimetall wird aus der Sulfidschmelze durch Elektrolyse wieder gewonnen. A. S. AUERBACH (*Am. P.* 941904, erteilt 30. 11. 1909; *Eng. Min. J.* 89, (1910) 715). — 2.<sup>b</sup> Durch Erhitzen mit NaCl läßt sich, wenn auch schwieriger als bei oxydischen Erzen [s. Abschnitt d), S. 804]  $PbCl_2$  verflüchtigen. O. C. RALSTON, C. E. WILLIAMS, M. J. UDY

u. G. J. HOLT (*Bull. Am. Inst. Min. Eng.*, August 1917; *Chem. Met. Engng.* 17, (1917) 437; *J. Soc. Chem. Ind.* 36, (1917) 1180).

c<sup>2</sup>) *Auf nassem Wege.* — So lies nach Darst. 4. auf S. 41, letzte Zeile und füge gleich an: — S. a. PETERS (*Muspratt* 1634 ff.). — 1. Lösen von Zn durch k. verd.  $H_2SO_4$ . J. DE COPPET (*D. R.-P.* 246 973, 27. 8. 1910). Man behandelt mit  $H_2SO_4$  allein oder im Gemenge mit Alkalichloriden (in letzterm Falle auch mit  $NaHSO_4$ ) so, daß ZnS im wesentlichen unangegriffen bleibt. F. E. ELMORE (*D. R.-P.* 343 345, 12. 6. 1920; Prior. 3. 5. 1917). ZnS wird ebenfalls gel. R. GAHL (*Eng. Min. J.* 115, (1923) 119).  $PbSO_4$  wird durch das  $Na_2SO_4$ , das aus der Lauge bei 0° abgeschieden ist, gegebenenfalls stufenweise erzeugt. F. E. ELMORE (*D. R.-P.* 343 076, 12. 6. 1920). — 2. Erhitzen des unfühlbaren Erzpulvers mit  $H_2SO_4$  und  $HNO_3$  enthaltender  $Fe_2(SO_4)_3$ -Lsg. G. DE BECHI (*D. R.-P.* 266 219, 12. 3. 1913). — 3. Man läßt die durch beschränktes Erhitzen mit starker HCl erhaltene, im wesentlichen Pb aufweisende Lsg. krist. und wäscht durch k. W. die überschüssige Säure und Verunreinigungen fort; oder zieht aus der durch Erhitzen der Erze mit HCl erhaltenen M. nach dem Abkühlen  $PbCl_2$  durch eine h. Lsg. von  $PbCl_2$  in W. oder starker NaCl-Lsg. aus. F. E. ELMORE (*D. R.-P.* 343 077, 12. 6. 1920; Prior. 8. 5. 1918). Man läßt mit HCl einige Zeit stehen, trocknet unter 100°, erhitzt 30 Min. auf 550° bis 600° unter Vermeidung von Oxydation, befeuchtet nach dem Erkalten und laugt nach einigen Tagen mit  $FeCl_3$ . AMALGAMATED ZINC (DE BAVAY'S) LTD. (*Engl. P.* 142 854, 6. 5. 1920). — 4. Es folgt das Verf. 5. von S. 41 unten und 42 oben.

Zu S. 42, Z. 3 v. o. — 5. Man behandelt mit h. konz. Chloridlsg., besonders  $FeCl_3$ , trennt vom Rückstand und fällt Ag, dann Pb durch Elektrolyse, oder löst aus dem Erz zunächst Zn durch h. konz.  $H_2SO_4$ , wonach der Rückstand mit  $FeCl_3$  gelaugt wird. N. C. CHRISTENSEN (*Am. P.* 1 435 891, 13. 10. 1919; 1 434 087, 30. 9. 1919; 1 441 063, 8. 10. 1919; 1 415 796, 11. 10. 1919; 1 434 088, 11. 10. 1919; *C.-B.* 1923, II, 318, 855; 1922, IV, 434).  $PbCl_2$  kann auch im Schmelzfluß elektrolysiert werden. App. z. B. von E. A. ASHCROFT (*Engl. P.* 198 024, 18. 2. 1922; *C.-B.* 1923, IV, 448). Man vermahlt in einer neutralen Fl., langt mit  $FeCl_3$  in Ggw. von NaCl und elektrolysiert, um Pb zu fällen und  $FeCl_3$  zurück zu bilden. W. H. HANNAY für THE CONSOLIDATED MIN. A. SMELLING CO. OF CANADA (*Am. P.* 1 456 798, 30. 4. 1920). — 6. Erhitzen mit  $ZnCl_2$ , Fortwaschen des überschüssigen mit HCl-haltigem W., Entfernen von AgCl durch  $FeCl_3$ -Lsg., die mit  $PbCl_2$  gesättigt ist, Laugen des  $PbCl_2$  mit h. Salzlsg. AMALGAMATED ZINC (DE BAVAY'S) LTD. (*Engl. P.* 144 260, 28. 4. 1920). Ans der Lsg. von  $PbCl_2$  in  $FeCl_3$  in Ggw. überschüssiger konz.  $FeCl_3$ -Lsg. durch Fe bei 60° bis 80°. W. G. RUMBOLD (*Engl. P.* 135 052, 28. 1. 1919). — 7. Wird Cl in die Aufschwemmung in der Chloridlsg. eines zwei Wertigkeiten besitzenden Metalls (Fe, Sn) geleitet, so bildet sich  $PbCl_2$ , während ZnS unangegriffen bleibt. J. J. COLLINS (*Engl. P.* 166 929, 24. 2. 1920). — 8. Man chloriert in Ggw. von Chloridsgg. oder HCl mit Cl oder Hypochloriten bei niedriger Temp., bis Doppelverb. des  $PbCl_4$  entstanden sind, deren B. durch vorherige Abkühlung der h. gewonnenen Lauge unterstützt werden kann, oder bis sämtliches ZnS aufgeschlossen ist, filtriert und scheidet  $PbCl_2$  durch Ausblasen oder Reduktion des Cl ( $SO_2$ ,  $FeCl_2$ ) ab. Das Ausblasen kann durch Erwärmen oder die Leere unterstützt werden. Durch Alkali entsteht  $PbO_2$ . A. NATHANSON (*D. R.-P.* 362 909, 14. 10. 1921; 366 483, 24. 1. 1922; 366 484 und 366 485, 27. 1. 1922; *Engl. P.* 187 195, 28. 11. 1921; *C.-B.* 1923, II, 330, 629, 673); mit F. LEYSER (*Z. Elektrochem.* 20, (1922) 310). — 9. Anodische und kathodische Verarbeitung von Bleiglanz. Hierher vorletzter und letzter Absatz von S. 39 u. 801. Man elektrolysiert Zucker enthaltende  $Pb(ONa)_2$ -Lsg. mit einer aus Pb,  $Na_2CO_3$  und Erz zusammenges. Anode. D. F. HARBAUGH (*Am. P.* 1 306 479/80, 5. 7. 1918).

d) *Gewinnung aus nichtsulfidischen Erzen.* — So lies auf S. 42, Z. 1 im 2 Absatz.

Zu S. 42, Z. 12 im 2. Absatz. — Carbonaterze laugt man mit gesättigter NaCl-Lsg., die etwas  $H_2SO_4$  enthält [vgl. unten beim Auslaugen des  $PbSO_4$ ], SIMS u. RALSTON; mit NaCl und Fe-Salz enthaltender konz. oder mit w. konz.  $FeCl_3$ -Lsg., kühlt ab, wobei etwa  $\frac{1}{3}$  des  $PbCl_2$  krist. (das geschm. und elektrolysiert wird), und elektrolysiert die Lsg. mit Fe-Anode. N. C. CHRISTENSEN (*Am. P.* 1390 603, 30. 9. 1919; 1441 065, 3. 12. 1920). Man entfernt aus komplexen Erzen den größten Teil des Zn durch  $(NH_4)_2SO_4$  und bildet  $PbCO_3$  durch  $(NH_4)_2CO_3$ -Lsg., die dem  $SO_3$  entsprechende Mengen  $NH_3$  enthält. W. G. WARING für G. BATTELLI (*Am. P.* 1430 270, 17. 8. 1921). — Man erhitzt oxydisches Erz mit NaCl auf  $800^\circ$  oder mehr im Gebläseröst- oder Flammofen, schlägt die  $PbCl_2$ -Dämpfe im el. Cottrell-App. nieder und reduziert zu Pb durch CaO und C im Gefäß- oder kleinen Flammofen. Die  $CaCl_2$ -Schlacke kann statt des NaCl bei der Verflüchtigung gebraucht werden und liefert 50 bis 75% des Cl zurück. Das Verf. ist auf Edelmetalle oder Cu enthaltende Erze anwendbar, wenn man über  $900^\circ$  arbeitet, das Erz nicht verschlackt und wenig S enthält. Zn wird in den meisten Erzen nur wenig angegriffen. Auch sulfidische Erze können dem Verf., bei dem dann allerdings Edelmetalle und Cu nicht gewonnen werden können, unterworfen werden. Es ist für kieselige widerspenstige Erze aussichtsvoll. RALSTON, WILLIAMS, UDY u. HOLT. Kieselige Erze lieferten auf diese Weise bei Laboratoriums-Verss. ein Ausbringen von mehr als 90% in 1 Stde., während im Flammofen nur 75% in 8 Stdn. erhalten wurden. E. L. BLOSSOM (*Am. Inst. Min. Eng.; Met. Chem. Engng.* 17, (1917) 456). — Oder man laugt oxydische Erze mit gesättigter, mit  $H_2SO_4$  angesäuerter NaCl-Lsg. und fällt Pb elektrol. oder  $Pb(OH)_2$  durch  $Ca(OH)_2$  unter gleichzeitiger Erneuerung der Salzlsg. Edelmetalle oder Cu enthaltende Erze werden vorher etwas über  $600^\circ$  chlorierend geröstet. Schwieriger ist dies bei ebensolchen sulfidischen Erzen, namentlich armen komplexen. RALSTON, WILLIAMS, UDY u. HOLT. Man erhitzt Oxyde oder Sulfate mit einem Gemenge von Alkalihydroxyden und S oder S abgebenden Stoffen auf  $400^\circ$  bis  $500^\circ$ , wobei das zuerst erzeugte PbS durch die Alkalihydroxyde entschwefelt wird. Das reduzierte Pb wird gleichzeitig raffiniert [s. a. S. 806]. Die fremden Metallverb. werden nicht reduziert. J. ASBECK (*D. R.-P.* 223 667, 22. 5. 1909).

Zu S. 42, Ende des 2. Absatzes. — Künstliches  $PbSO_4$  wird mit fein verteiltem C erhitzt. F. E. ELMORE u. CHEM. & METALL. CORP. LTD. (*Engl. P.* 187 313, 14. 7. 1921). —  $PbSO_4$  enthaltende Erze werden mit gesättigter NaCl-Lsg. gelaugt; das  $Na_2SO_4$  wird durch Zusatz von  $CaCl_2$  unschädlich gemacht. Das Pb wird durch trocknes pulvriges  $Na_2CO_3$  gefällt. H. L. SULMAN u. H. F. K. PICARD (*Engl. P.* 109 817 (1916); *J. Soc. Chem. Ind.* 36, (1917) 1181). Schon BECQUEREL [hierzu die Angaben von S. 45, Z. 1 bis 5 im letzten Absatz] hat die Lsg. des durch Rösten erhaltenen  $PbSO_4$  in konz. NaCl-Lsg. elektrolysiert. Zweckmäßig ist eine Anode aus Fe. Dann ist die Spannung nur 0,5 Volt bei 8 Amp./qdm. 1 Kilowatt-Stde. gibt 31,5 kg Pb als Schwamm, der zu Boden sinkt, verdichtet und eingeschr. wird. D. A. LYON, O. C. RALSTON u. J. F. CULLEN (*Met. Chem. Engng.* 14, (1916) 32); LYON (*ebenda*, 176). Durch Zusatz von etwas  $H_2SO_4$  wird der Schwamm kristallinisch, namentlich wenn die Stromdichten nicht zu hoch sind. Man elektrolysiert unter Durchrühren mit Preßluft mit 6,5 Amp./qdm, bis die Lsg. 0,7% Pb enthält, dann mit 4,3 und von 0,3% Pb ab mit 2,15. Stromausbeute bei 4,3 Amp. 100%. Bei 2,15 Amp. und 0,5 Volt liefert 1 Kilowatt-Stde. 7,7 kg Pb. C. E. SIMS u. O. L. RALSTON (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 30, (1917) 242). Dem Elektrolyten wird ein Depolarisator für die Anode zugesetzt. F. N. FLYNN u. S. D. VAN ARSDALE (*Am. P.* 1448 923, 29. 11. 1919).

e) *Gewinnung aus anderen Rohstoffen.* e<sup>1</sup>) *Aus noch nicht verhütteten und den Erzeugnissen anderer Betriebe.* — So lies im 3. Absatz auf S. 42 und fahre fort:

— 1. Sb-haltiges (metallisches, oxydisches oder vererztes) Gut wird fein verteilt in innigem Gemenge mit leicht zersetzlichen Schwermetall- oder Erdalkalichloriden auf mäßige Rotglut erhitzt. Anslaugen des  $PbCl_2$  von dem unverändert gebliebenen Sb-Rückstand. R. HESSE, G. VON RAUSCHENPLAT u. TH. SCHMITZ (*D. R.-P.* 277241, 30. 7. 1913). S. a. R. HESSE (*Metall.* 8, (1911) 321, 365). — 2.  $Sb_2S_3$ -haltige Erze verschm. man mit so viel Antimonglanz, daß  $Pb_2Sb_2S_3$  (41,2%  $Sb_2S_3$ ) entsteht und laugt mit h.  $Na_2S$ -Lsg. unter Zusatz von beschleunigendem  $Na_2SO_4$ . Fe fällt quantitativ als  $FeS$ . K. WAGENMANN (*Metall.* 9, (1912) 537). — 3. Aus Vanadinit-Aufbereitungsprodd. neben V durch Schm. mit 40%  $NaOH$ , wozu noch 10%  $Na_2CO_3$  kommen können, und 2,5% C. J. E. CONLEY (*Chem. Met. Engng.* 20, (1919) 514). — 4. Zn, Cd und Pb als Metalle oder Oxyde enthaltende Hüttenerzeugnisse werden gelaugt mit verd.  $H_2SO_4$  (25 bis 30% ig.), die etwas (je 0,2%) Zn und Cd enthält (gewonnen in den Gaswäschtürmen der Kontakt- $SO_2$ -Fabriken). A. WIEDEMANN (*D. R.-P.* 240366, 22. 7. 1910). — 5. Pb-haltige Sn-Erze röstet man mit Alkalinitrat zur B. von  $PbSO_4$ , das mit Aetzlaugen gel. wird. A. B. STODART (*D. R.-P.* 326596, 20. 7. 1913). — 6. Viel Cu führende Pb-Zn-Erze röstet man unvollständig auf einen nicht zu Cu-reichen Rohstein und schm. im el. Ofen ohne Zutritt von Luft unter Zuschlag von C. Das Cu sammelt sich im Stein. Die Entschwefelung des ZnS wird vollständig durch das bei der Rk. des gerösteten auf den ungerösteten Erzanteil entstehende Cu und das durch C abgeschiedene Fe. In die Pb-Zn-Dämpfe läßt man etwas Luft treten, um einen Teil des Zn zu oxydieren, verdichtet, laugt Zn mit wss.  $SO_2$  und verhüttet den aus Pb und  $PbSO_4$  bestehenden Rückstand wie gewöhnlich. W. MENZEL (*D. R.-P.* 275904, 29. 7. 1913; *Dissert. Aachen [Techn. Hochsch.]*, Halle a. S. 1915). [Ansng aus der Dissertation bei W. BORCHERS (*Met. Erz* 12, (1915) 266).] Bleihaltiger Cu-stein wird mit CaO und C im Flamm- oder el. Ofen verschm. Ist  $FeS$  möglichst vollständig an  $Cu_2S$  gebunden, so wird das großenteils unverbundene  $PbS$  leicht entschwefelt. Pb und Cu scheiden sich ab. Durch  $Na_2SO_4$  oder  $CaSO_4$  und C lassen sich Cu-haltige Köpfe und Pb-haltige Böden nicht erhalten. W. MENZEL (*Met. Erz* 10, (1913) 193, 230).

e<sup>2</sup>) Gewinnung aus oxydischen Bleihüttenprodukten. — So ändere S. 42, Z. 1 im 3. Absatz und füge unter den genannten Abschnitten ein:

β) Aus Bleisteinen werden zunächst die Fremdmetalle entfernt, wobei die Abscheidung des Pb an der Kathode verhindert wird. E. A. SPERRY (*Am. P.* 1401743, 7. 2. 1919). Nutzbar machen von Speise: GUILLEMAIN (*Metall.* 7, (1910) 195).

γ) Schlacken mit 8,5% Pb ergaben 24% Verlust gegenüber 5% bei Verarbeitung von Schliechen. C. OFFERHAUS (*Eng. Min. J.* 113, (1922) 580). — Fe-reiche oder mit solchen Zuschlägen vermischte Schlacken werden in einem Schachtofen durch die obere Düsenreihe schnell geschm. und an der davon ziemlich entfernten unteren so behandelt, daß ein Teil des Fe reduziert wird. Dieser nimmt das Cu auf und erlanbt die vollkommene Austreibung des Zn neben dem Pb. W. BUDDUS (*D. R.-P.* 302537, 20. 3. 1917). Treibherd-schlacken werden mit C und CaO auf 152° erhitzt. Es destillieren 75% des Pb und 70% des Zn ab, während eine Legierung mit 87% Fe, 7 Mn und 35 Cn entsteht. E. F. KERN (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 37, (1921) 207). — Entzinken der Schlacken durch Verblasen. F. C. W. TIMM (*D. R.-P.* 263413, 8. 3. 1912).

ζ) Flugstaub. — Niederschlagen nach COTTRELL und Auffangen in Säcken z. B. bei C. T. RICE (*Eng. Min. J.* 106, (1918) 771). Verteilung des  $PbSO_4$  darin: F. P. DEWEY (*Eng. Min. J.* 108, 87; C.-B. 1919, IV, 826). Bleihüttenrauch wird mit  $NaOH$  vermahlen, das  $Pb(OH)_2$  gewaschen und in Salze übergeführt. L. S. HUGHES (*J. Ind. Eng. Chem.* 4, (1912) 262). Man zieht  $PbO$  und  $PbSO_4$  mit sd. konz.  $MgCl_2$ -Lsg. aus und läßt  $Mg_2PbCl_6$  kristallisieren. H. HOF u. BR. RINCK (*D. R.-P.* 227389, 13. 10. 1909). Man laugt mit einer etwas  $FeCl_2$  enthaltenden Lsg. der Chloride des Na, Ca oder Mg und elektrolysiert die etwa 1% Pb enthaltende geklärte Lsg. mit Graphit-, Magnetit- oder Duriron-Anode, bis sie noch 0,01% Pb enthält. F. N. FLYNN (*Eng. Min. J.* 109, (1920) 487).

Zu S. 44, Ende des 1. Absatzes. — Ein Gemenge von zinnfreier Bleiasche, C und 10% leicht fl. Salz ( $Na_2SO_4$ ) wird im Flammofen mit flacher Sohle auf 1100° bis 1200° erhitzt. RHEIN.-NASS. BERGWERKS- u. HÜTTEN-A.-G. u. A. WYPOREK (*D. R.-P.* 363733, 8. 12. 1921).

B<sup>2</sup>. *Raffinieren des Werkbleis.* — Zn S. 44, Ende des 2. Absatzes. — An die eigentliche Reinigung schließen sich so gut wie immer Entsilbern, Destillieren und Treiben an. F. VON SCHLIPPENBACH (*Met. Erz* 15, (1918) 323). Verschiedene Verf.; praktische Durchführung: G. G. GRISWOLD (*Eng. Min. J.* 112, (1921) 978).

α) *Gewöhnliche Methoden.*

β) *Das Seigern.* — Zn S. 44, Ende des 4. Absatzes. — Das Seigern erfolgt auch bei so hohem Cu-Gehalt, daß *Seigerdörner* (*Schlicker*, im Rheinland auch *Kupferschlacke* genannt) mit bis zu 29% Cu entstehen, im raffinierenden Flammofen, der zweckmäßig 120 t Einsatz aufnimmt. Bei dem sich an das eigentliche Seigern anschließenden oxydierenden Raffinieren wird zunächst Sn entfernt, während As und Sb meist zusammen abgezogen werden. VON SCHLIPPENBACH (978).

ε) *Schmelzen mit oxydierenden Substanzen.* — Zu S. 45, Ende des 1. Absatzes. — Behandeln mit der Lsg. oder Aufschwemmung eines Oxydationsmittels in geschm. Alkalihydroxyd, das Chlorid enthalten kann. Menge und Temp. werden so bemessen, daß die Verunreinigungen (As, Sb, Sn, Zn) nacheinander entfernt werden. H. HARRIS (*Engl. P.* 189 013, 18. 1. 1922). Man leitet unten in die Schmelze Luft. W. T. DAVIS für WHEELING STAMPING CO. (*Am. P.* 1452364, 20. 5. 1921).

ζ) *Schmelzen mit nicht oxydierenden anorganischen Salzen, Schwefel oder organischen Stoffen.* — So lies auf S. 45, Z. 3 v. o., füge dann Z. 3 bis 5 v. o. an und fahre fort: — Entzinken durch Einrühren von  $ZnCl_2$  oder einem Doppelsalz mit wenig PbO in die Schmelze. Das Zn geht in ZnO über, dieses durch  $PbCl_2$  in  $ZnCl_2$ . F. RODERBOURG (*D. R.-P.* 241 483, 24. 5. 1910). Man entzinkt durch Umlaufen eines dünnen Stromes des geschm. Pb in  $NaCl + NaOH$ -Schmelze. H. HARRIS (*D. R.-P.* 343 613, 27. 1. 1920; *Am. P.* 1 395 820, 20. 1. 1920). — *Schwefel* oder S abgebende Stoffe werden in Ggw. von Alkalihydroxyden mit dem Pb geschm., bis die fremden Oxyde in Sulfide umgewandelt sind. Nach kurzem Erkalten breiartig abgenommen. J. ASBECK (*D. R.-P.* 218 839, 12. 7. 1908). Aehnlich H. HARRIS (*Engl. P.* 199 660, 18. 10. 1922). — Man reinigt durch die Prodd. der trocknen Dest. eines *harzartigen Stoffs*, indem man z. B. Bernstein in das geschm. Pb, das mit einer Schicht überdeckt wird, einführt. P. WERNER für R. SPICER (*Am. P.* 1 285 511, 3. 1. 1917).

η) *Das Pattinsonieren.* — Zu S. 45, Ende des 3. Absatzes. — Abpressen der Lauge von den Kristallen: G. P. HULST (*Am. P.* 1 001 525, 28. 10. 1920; *Chem. Ztg.* 36, (1912) II, 68; *D. R.-P.* 256 585, 22. 8. 1911). — Ist heute, außer bei Bi-haltigem Pb, wohl überall durch die Zinkentsilberung [Abschnitt 9)] verdrängt. V. SCHLIPPENBACH (326). [S. aber dort ADDICKS.]

θ) *Das Zusammenschmelzen mit Zink (Parkesieren).* — Zu S. 45, Z. 4 v. o. im vorletzten Absatz. — Man rührt beim Entsilbern und befreit den abgehobenen *Reichschaum* vom überschüssigen Pb durch Seigern. VON SCHLIPPENBACH (326).

Zn S. 45, Z. 2 v. n. im vorletzten Absatz. — Ungefährlicher als Wasserdampf ist nach dem Vorschlage von SAVELSBERG W. Statt der gewöhnlich erhaltenen Armoxyde mit 8 bis 9% Zn, 80 bis 84 Pb und unter Umständen 3 bis 5 Sb können nach einem besondern Verf. Oxyde mit 63% Zn gewonnen werden. VON SCHLIPPENBACH (328).

Zn S. 45, Ende des vorletzten Absatzes. — Rolle des  $Zn_3Ag_2$  bei dem Verf.: F. C. NEWTON (*Am. Inst. Min. Eng.; Met. Chem. Engng.* 13, (1915) 181; *Chem. Ztg.* 39, (1915) II, 456). — Diesem Verf. ist das elektrol. vorzuziehen bei Ggw. von Bi, weil dann auf das erstere noch das teure Pattinsonieren folgen muß, während beim zweiten das Bi schnell in ein verkäufliches Nebenprod. übergeführt wird. L. ADDICKS (*Chem. Met. Engng.* 23, (1920) 110).

b) *Reinigung durch Elektrolyse.* — Die Angaben auf S. 45, Z. 1 bis 5 im letzten Absatz gehören zu Abschnitt d) [S. 42 u. 804].



Zn S. 45, Z. 6 im letzten Absatz. — Macht man rohes Bleiblech in nahezu gesättigter schwach saurer  $Pb(NO_3)_2$ -Lsg. zur Anode, entfernt die auf der Pt-Kathode abgeschiedenen Pb-Kristalle häufig durch einen Glasrechen, wäscht, zentrifugiert trocken, schm. in unglasierten Porzellanschiffen in Leuchtgas, das durch feuchte Glaswolle, konz.  $H_2SO_4$  und geschm. NaOH gegangen ist, und gießt in Holzformen, so erscheinen in der Photographie des ultravioletten Teils des Funkenspektrums die Cu- und Ag-Linien des rohen Pb in fast unverminderter Stärke. Sie werden wenig schwächer, wenn man das wie vor behandelte Pb in einem kleinen Stück zur Kathode, in einem großen zur Anode macht, letztere in Leinwand einhüllt, das Pb in  $HNO_3$  löst, kristallisieren läßt, wobei der größere Teil des Cu in der Mutterlauge bleibt, und die Lsg. der Kristalle als Elektrolyt benutzt. Mehr nehmen Cu und Ag ab, wenn Elektrolyt eine h. konz., etwas HCl enthaltende  $PbCl_2$ -Lsg. ist. G. P. BAXTER u. F. L. GROVER (*J. Am. Chem. Soc.* 37, (1915) 1031).

Zu S. 46, Z. 24 v. o. — Ueber Zus. und Verarbeitung des Auodenschlammes s. E. F. KERN (*Met. Chem. Engng.* 9, (1911) 417) und andere Verf. bei F. PETERS (*Glückauf* 51, (1915) 1194).

Zu S. 46, Z. 18 v. u. im 1. Absatz. — Einzelheiten über das Verf. nach BETTS in Trail auch bei ROSE (*Glückauf* 47, (1911) 977); M. TURNBULL (*Mines Min.* 31, (1910) 121; *Met. Chem. Engng.* 8, (1910) 642; *Chem. Eng.* 13, (1911) 29); J. F. MILLER (*Met. Chem. Engng.* 11, (1913) 463; *Electr.* 72, (1913) 256); E. JACOBS (*Met. Chem. Engng.* 9, (1911) 30); auch bei PETERS (1192). — Ueber Raffination mit borfluorwasserstoffsäurem Elektrolyten nach MARDUS s. S. 125.

Zu S. 46, Z. 13 v. u. im 1. Absatz. — Das Siemens'sche Verf. ist von der ACCUMULATOR-FABRIK A.-G. in einer größeren Vers.-Anlage erprobt worden. V. ENGELHARDT (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 21, (1912) 332).

Zn S. 46, Ende des 1. Absatzes. — Die Pb-Ag-Legierung wird elektrol. durch NaCl geschieden. Oder man nimmt als Elektrolyt geschm. Natriumbleisilikat, in dem nur das Pb zur Kathode geht. E. M. CHANCE (*Trans. Am. Electrochem. Soc.*; *Chem. Ztg.* 34, (1910) 725, 854); E. M. CHANCE u. E. KENT (*Am. P.* 948 681, erteilt 8. 2. 1910).

## V. Arten des Bleis und Nebenprodukte der Gewinnung. A. HANDELS-

MARKEN. a) *Elektrolytblei*. — Zn S. 46, Z. 2 v. u. — Nach dem Verf. von BETTS im Durchschnitt von 2000 t: 99.9938% Pb, 0.0028 Sb, 0.0013 Ag, je 0.00075 Cu u. Fe, 0.0005 Zn, 0.0001 Sn, kein As und Bi. TURNBULL; MILLER; JACOBS. S. a. A. G. BETTS-V. ENGELHARDT (*Bleiraffination durch Elektrolyse, Halle a. S.* 1909, 223).

b) *Raffiniertes Blei*. — Zu S. 47, Ende des 1. Absatzes. — Das aus seinen Salzen reduzierte Pb „Marke Kahlbaum in Stangen“ enthält 0.0010% Cu, 0.0006 Fe und wenig PbO. F. MYLIUS (*Z. anorg. Chem.* 74, (1912) 407, 421). Von Merck mit 99.9952% Pb; Rctst Cu, Fe, Bi, H, kein Ag. MERCK bei P. N. DEGENS (*Z. anorg. Chem.* 63, (1909) 209).

h) *Weichblei*. — Zn S. 48, Z. 2 v. u. — Zus. verschiedener Sorten: P. BECK (*Chem. Ind.* 30, (1907) 272). — Eine deutsche und 5 amerikanische Marken enthielten 0 bis 0.001240% Sb, 0.000106 bis 0.107460 Bi, 0.00045 bis 0.001280 Zn, 0.001140 bis 0.030500 Fe, 0 bis 0.000252 Ni, 0.000160 bis 0.002080 Cu, 0 bis 0.000150 Ag, 0.000700 bis 0.011700  $SiO_2$ ; je eine außerdem 0.003140 Sn und 0.001930 Cd. Bei vielen Analysen wurde nur einmal As in wägbarer Menge (0.00113%), Mn nicht gef. O. HERTING (*Chem. Ztg.* 27, (1903) 923).

Zu S. 49, Ende des 1. Absatzes. — Pb von Ausgrabungen in Kreta (Zeitalter des Minos) in 5 Proben 99.866 bis 99.970% Pb, 0.014 bis 0.021 Fe, 0.008 bis 0.020 Cu; in einer Probe 98.415 Pb, 0.035 Fe, 0.046 Cu, 1.46 Sn, 0.050  $Pb(HCO_3)_2$ . A. Mosso (*Atti dei Linc.* [5] 19, (1910) II, 225).

## B. Abfall-, Zwischen- und Nebenprodukte der technischen Darstellung. —

Zu S. 50, Ende des 1. Absatzes. — Mkr. Gefüge, Erstarrungstemp. und Zus. von Erzeugnissen der Pb-Hochofenarbeit: G. VON KOMOROWSKI (*Metall.* 8, (1911) 741).

d) *Schlacken*. — Zu S. 53, Ende des 1. Absatzes. — In Schlacken aus dem Pilzofen von Gailitz 1.64 bis 4.19% Pb, von Mieß 2.39 bis 4.79. H. SVOBODA (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* 50, (1902) 584). — Bleimineralien in den Schlacken von Lanrium (Bai von Scyssaikia). A. LACROIX u. A. DE SCHULTEN (*Bull. soc. franç. minér.* 31, 79; C.-B. 1908, I, 2108).

C. *Varietäten der Handelsmarken*. a) *Kristalle*. a) *Darstellungs- und Bildungsweisen*. — Zu S. 55, Z. 2 v. u. — Beim Erwärmen von gewöhnlichem

kristallinischen Pb [s. a. S. 813] bilden sich größere Kristalle durch „Sammelkristallisation“. [Beziehung zum „Atomfeld“ a. a. O.] R. GROSS (*Jahrb. Rad.* 15, (1918) 270; *C.-B.* 1919, I, 341).

Zu S. 56, Z. 9 v. o. [Darst. 3.]. — Die metallglänzenden Blättchen erscheinen ohne die W.-Schicht beim Eintauchen von Pb, auch reinem [s. a. E. COHEN u. W. D. HELDERMANN (*Z. physik. Chem.* 89, (1915) 737)] in neutrale 1- bis 40% ige  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. [vgl. S. 811] unter Luftabschluß, nicht in  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ . J. B. SENDERENS (*Bull. soc. chim.* [3] 11, (1894) 424). [s. a. S. 144.] Dieser *autogene Bleibaum* bildet sich auch in saurer  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. A. THIEL (*Ber.* 53, (1920) 1066 [1]; *Ber. Ges. Marburg* 1920, Nr. 1, 1). Er verdankt seine Entstehung einer kurz geschlossenen Ionenkonzentrationskette  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2/\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$ . Ist deren EMK. verhältnismäßig klein (10 Millivolt in der Lsg. 1 Mol.  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 0.4$  Mol.  $\text{HNO}_3$  in 1 l gegen 40 Millivolt in n.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ), so bildet er sich seltener und nur am oberen Ende. THIEL (I). Die Ortsketten entstehen in den durch Disglomeration [S. 811] gebildeten Räumen zwischen den Kristalliten, THIEL (I), oder vielmehr infolge der B. einer Haut basischer Salze, unter der die Lsg. bald nur noch wesentlich  $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$  enthält, also arm an  $\text{Pb}^{++}$ -Ionen gegenüber der äußeren  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. wird. Dementsprechend zeigt sich an großen Kristalliten B. von Bleibaum an wahllos über die ganze Oberfläche verstreuten Stellen. Die so entstandenen Bleibäume sind am Grunde sehr zerbrechlich und werden durch verd. Säure fast immer von der Oberfläche losgerissen. Reinigung gelingt befriedigend durch Alkalilauge. A. THIEL (*Ber.* 54, (1921) 2757 [II]).

Zu S. 56, Z. 18 v. o. — 5. Durch Zn aus Pb-Lsgg. [Siehe S. 143.] Stellt man in Bleiacetat-Lsg. eine poröse Zelle und in diese einen Zinkstab, so erhält man Pb als kristallinischen Nd. auf der Zellwand. E. GIURGEA (*Bul. Soc. Rom.* 21, (1912) 192; *C.-B.* 1913, I, 677). Mkr. durch ein Spänchen Zn in 1 bis 2 Tropfen  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. (1:40) auf dem Objektträger, O. ROTHE (*Ap. Ztg.* 34, (1919) 437), durch Zinkfeile aus konz. k.  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. im Gemisch mit dem gleichen Vol. 25% ige wss. Glycerinlsg. Man breitet einen Tropfen der Lsg. auf einen Glasstreifen zu einer dünnen Schicht aus, indem man das Ende eines andern darüber hin und her zieht, feilt Zink darüber, läßt einige Zeit (gewöhnlich 15–20 Min.) unter einer Glasglocke über feuchtem Filtrierpapier liegen, trocknet nicht vollständig an der Luft, läßt eine dünne Lsg. von Canada-Balsam in Xylol darüber fließen und macht nach dem Trocknen das Präparat [Abb. im Original] wie gewöhnlich fertig. J. H. BOWMAN (*J. Am. Chem. Soc.* 38, (1915) 1469). Auch aus  $\text{PbCl}_2$ -Lsg. [s. S. 833]. — 6. Durch Elektrolyse. — Nun folgt Darst. 5. von S. 56 und daran anschließend:

Zn S. 56, Z. 3 v. u. im 1. Absatz. — Prächtige Kristalle bei Elektrolyse der Lsg. von 2 kg Bleiacetat in 8 l 6% ige Essigsäure zwischen einer katholischen Bleischeibe von 20 cm Dm. und einem anodischen Bleistab mit 4 Amp. (bis 6 bei 60°). A. STOCK u. F. GOMOLKA (*Ber.* 42, (1909) 4516). — Nun folgt Darst. 6. von S. 56 und dann: — Baumförmig vereinigte glänzende Blättchen entstehen, wenn bei der Elektrolyse von KOH mit Pb-Anode [s. unter a<sup>1</sup>) und c)] durch den Bleischwamm die Entfernung der Elektroden sehr verkleinert ist oder vielmehr, wenn sich zu viel Pb im Bade angereichert hat. SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* 86, (1878) 1398).

Auf S. 56 füge hinter dem 2. Absatz ein:

a<sup>2</sup>) *Bleispiegel*. — 1. Bei Zers. von Bleihydrid [s. 180] im Marsh-Rohr ziemlich nahe der erhitzten Stelle (nicht so nahe wie der Sn-Spiegel), bei langsamem Gasstrom mit vorderem Ring. — Stumpf grau, an den von der Flamme entfernteren Rändern häufig braun mit grünlichem (rötlich bei Sb, Bi, Sn) Stich. Gelbes  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  verstärkt den Spiegel (wie bei Bi, während er bei As, Sb, Sn, Te gel. wird). Der PbS-Spiegel wird in 3% ige  $\text{H}_2\text{O}_2$  weiß durch B. von  $\text{PbSO}_4$ , durch  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  wieder braun, wenn das  $\text{H}_2\text{O}_2$  nicht zu heftig

gewirkt hat. (Die Erscheinungen sind bei Bi viel schwächer.) Legt man ein kleines Körnchen J vor den Spiegel, läßt wieder H hindurchstreichen und erwärmt J und Spiegel mit kleiner Flamme, so entsteht unter wesentlicher Verstärkung der gelbe  $PbJ_2$ -Beschlag (Bi nicht geändert oder rosa), der beim Darüberblasen von  $NH_3$  verschwindet ( $BiJ_3$  wird gelb), beim Liegen an der Luft aber bald wieder erscheint. So lassen sich nicht sichtbare Pb-Spiegel „entwickeln“. F. PANETH u. O. NÖRRING (*Ber.* 53, (1920) 1706). — 2. Läßt man den Strom eines Bunsenelements durch 10%ige KOH zwischen einem Bleiblech als Anode und einem 3 bis 4 cm entfernten polierten Cu- oder Au-Blech als Kathode übergehen, so erhält man auf dieser zunächst einen bläulichweißen glänzenden Ueberzug. Dieser geht nach dem Waschen mit ausgekochtem lauwarmen W. an der Luft schnell in  $PbO$  über. SCHÜTZENBERGER (1397).

a<sup>b</sup>) *Bleiwolle*. — Läßt sich mech. in sehr langen, verhältnismäßig festen Fäden erhalten. O. OHMANN (*Ber.* 45, (1912) 2973).

b) *Schwammiges Blei*. — Zu S. 56, Z. 4 v. u. im vorletzten Absatz [Darst. 4.]. — Man elektrolysiert z. B. eine h. gesättigte Lsg. von  $PbO$  in NaOH zwischen Pb-Elektroden, oder saure  $Pb(C_2H_3O_2)_2$ -Lsg. mit großer Pb-Anode und kleiner Pb-Kathode. O. W. BROWN u. A. R. NEES (*J. Ind. Eng. Chem.* 4, (1912) 870).

Zu S. 56, Ende des vorletzten Absatzes. — Man elektrolysiert 20%ige Alkalihydroxydls. mit 1 Amp./qdm (Anode) zwischen alten Akkumulatorplatten als Anode und Zink als Kathode, schöpft den Bleischwamm zeitweise ab, neutralisiert und wäscht. V. G. YOURIEFF (*Engl. P.* 123 587, 27. 2. 1918).

c) *Pulvriges Blei*. — Zu S. 56, Z. 1 im letzten Absatz. — Reiben von Stücken und Fortführen des Pulvers durch einen Gasstrom. G. SHIMADZU (*Franz. P.* 549 209, 22. 3. 1922).

Zu S. 57, Z. 2 v. o. — 3. Durch el. Zerstäubung mit dem Lichtbogen unter W. Das feine Pulver oxydiert sich sehr bald. TICHOMIROFF u. LIDOFF (*Wied. Ann.* 37, (1889) 443); bei G. BREDIG (*Z. angew. Chem.* 1898, 953). [S. a. unter g), S. 57 und 810.] — 4. Bei sehr starker Polarisation von geschm. Pb unter  $KCl-LiCl$  bildet sich auf der Metallkuppe ein schwarzes Pulver. LUGGIN (*Z. physik. Chem.* 16, (1895) 683). — 5. Bei Einw. saurer  $Pb(NO_3)_2$ -Lsg. auf Pb [Näheres S. 811]; so auch beschleunigt im Anodenschlamm. THIEL. — 6. Man setzt die Elektrolyse nach a<sup>a</sup>) [s. oben] weiter fort, bis ein grauer voluminöser Schwamm entsteht, der von Dendriten und außerordentlich feinen und weichen Federbärten begleitet ist, wäscht gut mit ausgekochtem W. und trocknet in der Leere. Das pulvrige Pb [vgl. S. 131] geht bei gewöhnlicher Temp. an der Luft in weniger als 1 Stde. in kristallinisches talkähnliches  $PbO$  über. SCHÜTZENBERGER (1398).

Auf S. 57 ist nach dem 1. Absatz einzufügen:

c<sup>a</sup>) *Poröses Blei*. — 1. Man läßt die mehr als 13% Sb enthaltende Schmelze halb erstarren (228°) und schleudert den fl. gebliebenen Anteil (Eutektikum mit 13% Sb) aus. H. I. HANNOVER (*Compt. rend.* 154, (1912) 1594; *Rev. Mét.* 9, (1912) 641; *D. R.-P.* 257 490). — 2. Man elektrolysiert alkal. Pb-Lsgg. 10 bis 30 Min. mit solcher Stromdichte, daß pulver-, blatt- oder moosförmiges Pb fällt, dann 4 bis 12 Stdn. mit niedrigerer, um die Teilchen zu verkitten (was durch gelinden Druck befördert werden kann), nun wieder mit höherer usf. L. HÖPFNER (*D. R.-P.* 87 430, 11. 5. 1895). Ebenso wirkt Aenderung der Temp. oder Konz. des Elektrolyten. L. HÖPFNER (*D. R.-P.* 91 848, 23. 7. 1896).

d) *Schwarzes Blei*. — Zu S. 57, Ende des 2. Absatzes. — Durch Elektrolyse [aus verd. Lsgg., an Pb-Drahtkathode?] schwierig zu erhalten. F. MYLIUS u. O. FROMM (*Ber.* 27, (1894) 647).

g) *Elektrisch zerstäubtes und kolloides Blei*. — Gleich hier hinter lies auf S. 57, Z. 1 im letzten Absatz: — Ueber die Natur der in W. entstehenden Lsg. s. S. 95 und 202. — Das durch Dispersion in einer Fl. erhaltene Kolloid ist (beim Aufbewahren in oder beim Kochen mit W. oder beim Eintauchen von erhitztem Pb in die Fl.) nicht metallisch. Die Oxydation ist sogar in organischen Mitteln äußerst kräftig und selbst bei gutem Luftabschluß sehr schwer zu vermeiden. H. NORDENSON (*Kolloidchem. Beih.* 7, (1915) 91). Das Auflösen durch Oxydation wird durch Bestrahlen mit Licht (namentlich ultraviolett), Röntgen- und Ra-Strahlen kräftig verstärkt. H. NORDENSON (*Kolloidchem. Beih.* 7, (1915) 110).

Zu S. 57, Z. 5 im letzten Absatz. — Vielleicht entsteht vorübergehend in saurer Lsg. Bleihydrid, in alkal. eine Legierung [s. a. F. HABER (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 2, (1902) 190)]. Die Verstäubung in  $H_2SO_4$  erfolgt nicht, wenn die Oberflächenteile des Pb durch Polieren mit einem Stahlstück kräftig ineinander gedrückt werden; in Säuren und Alkalien nicht bei Ggw. von sehr wenig  $K_2Cr_2O_7$ .

Zu S. 57, Z. 6 im letzten Absatz. — Statt „274“ lies „2741“. — Bei der kathodischen Verstäubung von Pb in Boraxlsg. entstehen besonders voluminöse Wolken, die dicht an der Kathode rötlich (durch eine Verb.?) sind. C. J. REED. (*J. Frankl. Inst.* 1895; *Trans. Am. Electrochem. Soc.* 2, (1902) 194).

Zu S. 57, Z. 13 im letzten Absatz. — 2.<sup>a</sup> Hydrosol durch oszillatorische Entladungen mit Influenzmaschine und Funkenstrecke hinter dem Zerstäubungsgefäß. D. ZAVRIEW (*Z. physik. Chem.* 87, (1914) 507).

Zu S. 57, Z. 5 v. u. — Durch oszillierenden Lichtbogen unter A. bei  $12.8 \times 10^{-3}$  MF und 1.5 Amp. bei 400 Volt. G. BÖRJESON u. THE SVEDBERG (*Koll. Z.* 25, (1919) 154).

Zu S. 58, Ende des 1. Absatzes. — 7. Mit Kautschuk oder kautschukartigen MM. als *Schutzkolloid*. Man zerstäubt mit dem el. Funken in gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen oder andern Lösungsmitteln für Kautschuk. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. (*D. R.-P.* 260 470, 21. 7. 1912). — 8. In elektrolysiertes erstarrter  $PbCl_2$ -Schmelze vorhandene Pb-Nebel [s. 133] haben kolloide Natur. R. LORENZ (*Physikal. Z.* 16, (1915) 204); LORENZ u. EITEL (*Z. anorg. Chem.* 91, (1915) 46). — 9. Aus wss.  $PbCl_2$ -Lsg. durch  $ZrCl_3$ . O. RUFF u. R. WALLSTEIN (*Z. anorg. Chem.* 128, (1923) 111). — Wrkg. auf den Stoffwechsel s. S. 836.

h) *Allotropes Blei*. — Zu S. 58, Z. 4 im 2. Absatz. — Eine allotrope Form [?], die körniger als die gewöhnliche ist, entsteht bei Verw. des Pb. H. S. RAWDON (*Met. Ind. Lond.* 19, (1921) 171). [S. dazu S. 808 unter a,  $\alpha$ ) und S. 816 unter B, f.] Durch Wärmebehandlung wird wohl keine Umwandlung erzielt. [Vgl. die D., S. 814.] COHEN u. HELDERMAN. — Frisch in der Leere dest. Ph ist heterogen infolge der Ggw. verschiedener allotroper Modifikationen. B. LAMBERT u. H. E. CULLIS (*J. Chem. Soc.* 107, (1915) 210).

Zu S. 58, Ende des 2. Absatzes. — In *graue* bis grauschwarze leicht zerreibliche MM., die als besondere Modifikation zu betrachten sind, zerfällt Pb beim Stehen in Bleisalzlsgg.; z. B. Bleche nach 3 Wochen in 1000 ccm W., 400 g Bleiacetat und 100 ccm  $HNO_3$ , D. 1.16. frisch gegossenes Pb in einigen Tagen; langsamer in reiner  $Pb(C_2H_3O_2)_2$ -Lsg. und in  $Pb(NO_3)_2$ , sehr langsam in  $PbCl_2$ . Gewöhnliches trockenes Pb kann durch Impfen mit einer Spur des grauen Pb nicht umgewandelt werden. H. HELLER (*Z. physik. Chem.* 89, (1915) 761). Frisch gegossenes Pb verliert in angesäuerter  $Pb(C_2H_3O_2)_2$ -Lsg. die Geschmeidigkeit und sonstige charakteristische Eigenschaften. Eine Uebergangstemp. für die graue Abart konnte nicht nachgewiesen werden. In gesättigter  $Pb(NO_3)_2$ -Lsg. ist nur eine Elektrode aus elektrol. auf Pb niedergeschlagenem Pb konstant und bis auf 0.3 Millivolt reproduzierbar. F. H. GETMAN (*J. Am. Chem. Soc.* 38, (1916) 792). Die EMK. der Zelle  $Pb | 0.1 \text{ mol. KCl, gesättigt mit } PbCl_2 | 0.1 \text{ mol. KCl, HgCl}_2 | Hg$  bei 25°, die für Pb verschiedener Herkunft, Elektrolyt-Pb und Amalgame dieselbe ist, wird durch Vor-

behandlung der Pb-Elektroden mit einer Lsg. von 400 g Bleiacetat in 1 l W., die mit 100 ccm  $\text{HNO}_3$  (1.16) versetzt ist, höher. F. H. GETMAN (*J. Am. Chem. Soc.* 40, (1918) 611). Die Umwandlung erfolgt schnell (8 Stdn. bei 2 bis 3 Amp. und 6 Volt an einem Pb-Streifen) als Kathode (Anode Pt-Draht) in  $\text{HNO}_3$ , D. 1.42. H. J. M. CREIGHTON (*J. Am. Chem. Soc.* 37, (1915) 2064). Nach der Umwandlung sind nach dilatometrischen Unterss. mehr als 2 Formen gleichzeitig vorhanden. Die  $D_4^{25}$  11.324 wird nach der Behandlung bei  $15^\circ$  11.341, diese nach Behandlung bei  $50^\circ$  11.313, darauf bei  $25^\circ$  11.328. E. COHEN u. W. D. HELDERMAN (*Z. physik. Chem.* 89, (1915) 733). Umwandlung beim Erwärmen zwischen  $49^\circ$  und  $72^\circ$ , beim Abkühlen zwischen  $65^\circ$  und  $59^\circ$ . Der unäre Umwandlungspunkt ist zwischen  $59^\circ$  und  $62^\circ$  anzunehmen. E. JÄNECKE (*Z. physik. Chem.* 90, (1915) 337). Allotropie liegt nicht vor, A. THIEL (*Ber.* 53, (1920) 1052 [I]), H. S. RAWDON u. S. C. LANGDON (*Am. Inst. Min. Eng.; Chem. Met. Engng.* 22, (1920) 346), vielmehr eine Disglomeration (Entkittung), THIEL, eine Körnung. H. S. RAWDON (*Min. Met.* 1920, Nr. 158, 1). Das Eintauchen des Pb in einen Elektrolyten scheint die interkristalline M. anzugreifen, in einem Maße, das von der Reinheit des Pb und dem Sintergrad des Elektrolyten abhängt. RAWDON u. LANGDON. Wie  $\text{HNO}_3$  [vgl. a. Darst. 4. auf S. 56] wirkt interkristallin lösend auch neutrale  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg., namentlich infolge der Unterstützung durch die Unterschiede im elektrol. Lösungspotential und durch die Verunreinigungen. RAWDON. Die Umwandlung tritt nur unter saurer  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. ein, die sich dabei durch  $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$  gelb färbt und Gas entw., langsam auch unter essigsaurer  $\text{KNO}_3$ -Lsg.  $\text{HNO}_2$  enthaltende  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. und saure  $\text{PbClO}_4$ -Lsg. wirken nicht. In  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  kommt bei Säuremangel die Umwandlung durch eine Schicht basischen Salzes zum Stillstand. Sie erfolgt auch über  $60^\circ$ , bei welcher Temp. gewöhnliches Pb stabil sein soll. Elektromotorisch sind gewöhnliches und „allotropes“ Pb gleich. Die Disglomeration, die stärker bei der Elektrolyse eintritt und den Anodenschlamm liefert, besteht im Lösen des auch im „reinen“ regulinischen Pb vorhandenen Eutektikums. Sie tritt infolgedessen unter einem fein kristallinen Ueberzug von Elektrolyt-Pb nicht ein. Das grobe Pulver des disglomerierten Pb geht in frischer Nitratlsg., wie die einheitlichen Kristalle des Bleibaums, ohne Umänderung in Lsg. und zerfällt nicht weiter. Letzteres tritt auch nicht in nitratfreien Lsgg. ein. THIEL (I). Einheitliche Kristalle oder Kristallite von Pb werden durch disglomerierende Lsgg. an der Oberfläche nur zerfressen, wobei sich diese mit einem groben Pulver bedeckt, das teilweise zu Boden fällt. Es bildet sich vermutlich so, daß die zwischen den Aetzgruben stehenden bleibenden Leisten durch Kappen aus basischem Salz [s. beim Bleibaum, S. 808] vor dem gleichmäßigen Abtragen durch chem. Angriff geschützt werden, später aber von der Seite her am Grunde angegriffen werden und abfallen. THIEL (II, 2755, 2758). Die Änderungen in der D. könnten auch auf eine gleichzeitig stattfindende Oxydation zurückzuführen sein. RAWDON.

## VI. Eigenschaften. A. Atom, Molekül, Wertigkeit, Charakter. a) Atom.

— Zu S. 58, Z. 2 im letzten Absatz. — At.-Gew. 207.2 (O = 16.000). DEUTSCHE ATOMGEW.-KOMMISS. [M. BODENSTEIN, O. HAHN, O. HÖNIGSCHMID, R. J. MEYER] 2. Bericht (bei *Ber.* 55, (1922) III, VII, LXI); 3. Bericht (bei *Ber.* 56, (1923) A.).

Zu S. 58, Z. 4 im letzten Absatz. — 207.20. INTERN. ATOMGEW.-KOMITEE 1916 (F. W. CLARKE, W. OSTWALD, T. E. THORPE u. G. URBAIN) (*Ber.* 49, (1916) 3; *Z. anorg. Chem.* 94, (1916) 157 usw.).

Zu S. 58, Z. 7 im letzten Absatz. — 206.86, 207.09, elektrol. (Ag = 107.88, 108). H. PÉCHEUX (*Compt. rend.* 154 (1912) 1419). — 207.15, durch Fällen von  $\text{PbCl}_2$  (aus  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ) mit Ag  $\text{NO}_3$  (Ra-Pb 206.40 bis 206.86). TH. W. RICHARDS u. M. E. LEMBERT (*J. Am. Chem. Soc.* 36, 1329; *Compt. rend.* 159, 248; *Z. anorg. Chem.* 88, 429; *C.-B.* 1914, II, 1029); LEMBERT (*Karlsruher chem. Ges.; Chem. Ztg.* 38, (1914) 967). — 207.01 nach dem Verf. von STAS aus Bleiglanz (aus Pechlinge 206.64 [206.736, O. HÖNIGSCHMID u. ST. HOROVITZ (*Compt. rend.* 158, (1914) 1796)], Carnotit 206.86, Yttriotantalit 206.54, Monazit 207.08). M. CURIE (*Compt. rend.* 160, (1914) 1676). —  $207.180 \pm 0.006$  (aus  $\text{PbCl}_2 : 2 \text{AgCl}$  und  $\text{PbCl}_2 : 2 \text{Ag}$ ). O. HÖNIGSCHMID u. ST. HOROVITZ (*Monatsh.* 36, (1915) 355). — 207.20 bester

Wert: ein Einfluß der Herkunft des Pb ist bei inaktivem nicht nachweisbar; 207.21 (Mittel aus 17 Bestt.  $\text{PbCl}_2$ ; 2 Ag), 207.23 (4 Bestt.  $\text{PbCl}_2$ ; 2 AgCl). G. P. BAXTER u. F. L. GROVER (*J. Am. Chem. Soc.* 37, (1915) 1027). [S. a. bei  $\text{PbCl}_2$ .] 207.19 (12 Bestt.  $\text{PbBr}_2$ ; 2 Ag und aus 6 Bestt.  $\text{PbBr}_2$ ; 2 AgBr). G. P. BAXTER u. TH. THORVALDSEN (*J. Am. Chem. Soc.* 37, (1915) 1020). 207.18 bis 207.20 (Mittel für Pb aus 5 verschiedenen Quellen, das  $\text{PbBr}_2$  in verschiedenen Atmm. geschm.). BAXTER u. GROVER. — 206.98, ber. aus dem Mol.-Gew. des  $\text{PbO}$  206.98 (Mittel aus 4) [U-Pb 206.71 (Mittel aus 3)]. ORCHNER DE CONINCK u. GÉRARD (*Compt. rend.* 163, (1916) 514). — 207.18 aus  $\text{PbCl}_2$  aus Cleveit 206.08]. TH. W. RICHARDS u. CH. WADSWORTH (*J. Am. Chem. Soc.* 38, (1916) 2613). — 207.20. TH. W. RICHARDS u. W. C. SCHUMB (*J. Am. Chem. Soc.* 40, (1918) 1403). — 207.27, aus  $\text{PbCl}_2$  aus Bleiglanz von Oklahoma (206.30 aus Samarskit). A. L. DAVIS (*J. Phys. Chem.* 22, (1918) 631).

Zu S. 59, Ende des 1. Absatzes. — Aus der Diffusionsgeschwindigkeit [S. unter  $g^*$ ], S. 817] folgt, daß der Radius des Pb-Ions mindestens dreimal so groß ist wie der des At. (Mol.) des geschm. Pb, wodurch die starke Hydratation des erstern bestätigt wird. J. GRÓN u. G. V. HEVESY (*Ann. Phys.* [4] 63, 85; C.-B. 1920, III, 872). Die Ionen sind Kugeln mit 6 flachen Abplattungen. WH. P. DAVEY (*Phys. Rev.* [2] 17, (1921) 402). — Größe des At.: W. J. SOLLAS (*Proc. Roy. Soc.* 63, (1898) 270). — At.-Entropie bei 25° 15.53. G. N. LEWIS, G. E. GIBSON u. W. M. LATIMER (*J. Am. Chem. Soc.* 44, (1923) 1008).

b) *Molekül.* — Zu S. 59, Z. 1 im 2. Absatz. — Nach dem Kristallgitter (vierfach kubisch) einatomig. J. BECKENKAMP (*Verh. Würzb.* [2] 45, (1918) 135; C.-B. 1919, I, 273). Beim Schmp. [nach der spez. Kohäsion 9.78, SIEDENTOPF (*Wied. Ann.* 61, (1897) 265)] einatomig. [Von 1 abweichende Assoziationsgrade nach andern Forschern im Original.] P. WALDEN (*Z. Elektrochem.* 14, (1908) 720). — Statt „1870°“ lies „1600° bis 1870°“; statt „320“ auf der folgenden Zeile „329, 335“.

Zu S. 59, Ende des 2. Absatzes. — In der Nähe des abs. Nullpunktes sollen [?] bis 4000 At. zu 1 Mol. zusammentreten. W. R. FIELDING (*Chem. N.* 123, (1921) 97).

c) *Wertigkeit.* — Zu S. 59, Z. 3 bis 1 v. u. im 3. Absatz. — Außer organischen Verb. mit  $\text{Pb}^{\text{IV}}$  sind auch anorganische, letztere vereinzelt auch mit  $\text{Pb}^{\text{I}}$  dargestellt worden. — Die Bemerkung von ESCH geriet irrthümlich an diese Stelle.

d) *Charakter.* — Zu S. 59, Z. 3 im vorletzten Absatz. — Im periodischen System (8 Perioden, 15 Gruppen für die Metalle) steht Pb in der 7. Periode als 14. Gruppe zwischen Tl (13.) und Bi (15.). Zu derselben Gruppe gehören in der 6., 5. und 4. Periode Er, Sn und Ge. G. ODDO (*Gazz. chim. ital.* 50, (1920) II, 213).

Zu S. 59, Ende des vorletzten Absatzes. — Infolge der Einatomigkeit ist die mol. Anziehung stark:  $V_{a_k} \times 10^2 = 40$ , und die kritische Temp. sehr hoch:  $T_k = 3460?$  (3000) abs. Kritischer Druck 390 (370). J. J. VAN LAAR (*Akad. Amst.* 1917; *Z. anorg. Chem.* 104, (1918) 134). — Gewöhnliches Pb ist ein Prod. des Aufbaus der Elemente; seine Isotopen entstehen beim Zerfall. F. W. CLARKE (*Chem. N.* 117, (1918) 370). — Arbeiten von SCHÜTZENBERGER (1880) über die Umwandlung von Pb in Ag sind nicht veröffentlicht worden. L. NAUDIN (*Monit. print.* [5] 10, (1920) 121).

*B. Physikalische Eigenschaften.* a) *Struktur.* — Zu S. 59, Z. 1 im letzten Absatz. — Ueber Ungleichförmigkeit von frisch dest. Pb. s. unter V, C, h), S. 810.

Zu S. 59, Z. 2 im letzten Abschnitt. — Die Kristalle haben (wie die von Cu, Ag, Au) ein einfaches flächencentriertes Würfel-Gitter. L. VEGARD (*Phil. Mag.* [6] 32, (1916) 95); V. M. GOLDSCHMIDT (*Z. Met.* 13, (1921) 449). Isomorph mit Al, Cu, Ag, Au. P. SCHERRER (*Physikal. Z.* 19, (1918) 23). — In der *Natur* [s. a. S. 60, Z. 21 bis 23 v. o.] fast silberglänzende Kristalle auf der Grube Harstigen bei Pajsberg (Wermland) mit [111], bisweilen allein, sonst am häufigsten; [100] und [110] sehr gewöhnlich, [551] nicht selten, [211] spärlich, [410] einmal. A. HAMBERG (*Z. Kryst.* 17, (1890) 253).

Zu S. 59, Z. 4 v. u. — Photographien durch Reduktion erhaltener mkr. Dauerobjekte: J. K. BOWMAN (*J. Am. Chem. Soc.* 37, (1915) 1468).

Zu S. 59, letzte Zeile. — Gießt man die Schmelze (von 10 bis 15 g) auf Glas, so zeigt die Oberfläche der Lamelle, am schönsten die sich mit der Unterlage berührende, mehrfache Netzlinien. Beispielsweise erscheint an der untern Oberfläche in der Mitte ein Kristallit, den 3 größere Kristallite begrenzen, wobei mehrfache Grenzlinien an den Berührungsstellen der Kristallite und an den Stellen stärkster Krümmung auftreten. Bei der schnellen Krist. entstehen oft sehr schöne Dendriten-

systeme [s. a. R. VOGEL (*Z. anorg. Chem.* 116, (1921) 21)] mit einer gezackten Linie, an der die Weiterentw. eines Dendriten durch die Begegnung mit andern Kristalliten oder Dendriten gehemmt wurde, und einer sie begleitenden ausgeglätteten. Diese ist, wie beim Aetzen oder leichten Verbiegen der Lamelle deutlicher hervortritt, die wirkliche Grenze zweier Gebiete von verschiedener kristallographischer Orientierung, während die zackige lediglich die oberflächliche Markierung der bei der Kristallisation entstandenen Grenzen darstellt. Diese Auebnung vollzieht sich am schnellsten an Stellen stärkster Krümmung durch Ergänzung der konkaven Stellen des einen Kristalliten auf Kosten der konvexen des benachbarten, abwechselnd von beiden Seiten her, wenn der Sinn der Krümmung sich periodisch ändert. Aehnliche Grenzverschiebungen treten an der Oberseite der Lamelle auf, deren scheinbar regellos angeordnete kleine Kristallite in Wirklichkeit kristallographisch gleich orientierte Aeste von senkrecht zur Unterlage emporgewachsenen Dendriten sind. R. VOGEL (*Z. anorg. Chem.* 126, (1923) 2).

Zu S. 60, Z. 2 v. o. — Zunächst S. 60, Z. 8 bis 13 v. o. — Bei ruhigem Erkalten der Schmelze auf einer Glasplatte erhält man schwierig auf der Oberfläche ein Netzwerk, wohl durch alleinige Wrkg. der Oberflächenspannung. F. ROBIN (*Rev. Mét.* 11, (1914) 491). Nach dem Verf. von STOLBA [S. 56 oben] erhaltene oktaedrische Dendriten mit den charakteristisch unter 90° angeordneten Achsen siehe bei N. S. KURNAKOW u. N. A. PUSCHIN (*Z. anorg. Chem.* 92, (1907) 440). — Da Zylinder beim Ziehen elliptischen Querschnitt annehmen, liegen Einzelkristalle vor. E. N. C. ANDRADE bei A. W. PORTER (*Nat.* 111, (1923) 362).

Zu S. 60, Z. 13 v. o. — Aetzen des polierten mit Pikrinsäure in Aceton legt ein mkr. zelliges Netzwerk bloß, das bei Beseitigung der Oberflächenschicht durch Aetzen mit Pikrinsäure und darauf folgendes Polieren mit durch  $\text{NH}_3$ -W. angefeuchtetes  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  allmählich verschwindet. Dabei tritt noch ein weiter maschiges Netz hervor, das den bei der Verfestigung zuerst ausgeschiedenen Kristallen seine Entstehung verdankt. Diese Entw. der zellularen zur kristallinen Struktur zeigt sich auch an der auf einer schrägen Glasplatte schnell erstarrten Schmelze. Die Neigung der Kristalliten, sich allmählich von ihrer Zellenform frei zu machen, tritt noch deutlicher in die Erscheinung an einem deformierten und dann angelassenen Barren. G. CARTAUD (*Compt. rend.* 139, (1904) 429).

Zu S. 60, Z. 16 v. o. — *Rekristallisieren (Einförmigen)* zeigt gewalztes (nicht schnell erstarrtes gegossenes) Pb, das also feine Körner unter Spannung enthält, schon bei gewöhnlicher Temp. (in längerer Zeit). Gegen 200° wird die Umwandlung stark beschleunigt. J. A. EWING u. W. ROSENHAIN (*Proc. Roy. Soc.* 67, (1901) 112; *Z. Kryst.* 36, (1902) 84). Der grobkristalline spröde Zustand entsteht zuweilen so kräftig, daß das Walzblei reißt. Leicht wird Bleifolie grobkörnig; Rohre leichter als Bleche. Durch örtliches Einförmigen leidet die Wetterfestigkeit des Pb. Aetzmittel (Elektrolyte) begünstigen die Umwandlung bei gewöhnlicher Temp. Sie können auch nur die Oberfläche grobkristallinisch machen, während die innern Teile fein körnig bleiben. H. BAUCKE (*Intern. Z. Met.* 2, (1912) 243). Die Rekristallisation verläuft sehr ähnlich wie bei Sn (Beginn nach halbstündigem Erhitzen auf 45°; bei 150° bleiben die neuen Körner verhältnismäßig klein). G. TAMMANN (*Nachr. Götting.* 1918, 1; *C.-B.* 1919, I, 322; *Z. anorg. Chem.* 113, (1920) 171). Das Wachsen der Körner hängt von der Dauer und der Temp. des Erhitzens ab. In 40 Tagen konnten bei 260° bis 0.557 qmm große Kristallite erhalten werden. O. BAUER (*Mitt. Materialpr.* 31, (1914) 357). Das Körnerwachstum in Pb-Blech durch Erhitzen auf 300° erfolgt besonders in der Nähe einer Biegestelle. F. ROBIN (*Compt. rend.* 155, (1912) 586, 718). — Die zahlreichen Gleitlinien, die eine verbogene Lamelle zeigt, werden durch Erhitzen auf 200° nicht vermehrt. VOGEL (7). [S. a. a. O., S. 35.] — Grenzverschiebung der Kristallite beim Erhitzen: R. VOGEL (*Z. Elektrochem.* 29, (1923) 301).

Zn S. 60, Z. 19 v. u. im 1. Absatz. — Die Wachstumsgeschwindigkeit der

aus konz.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. abgeschiedenen Kristalle steigt mit wachsender Stromdichte zunächst stark beschleunigt, dann verlangsamt an. In  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  wird sie durch Zusatz von  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  in dem Maße vermindert, wie die  $\text{Pb}^{2+}$ -Konz. kleiner wird. Sie nimmt über 29 Amp./qcm um 830% zu, wenn die Stromstärke um 30% wächst, durch Konzentrierung der Stromlinien an den Spitzen; erreicht im günstigsten Falle 0.206 cm/Sek. bei 870 Amp./qcm. Die zur Abscheidung eines Pb-Ions nötige mittlere Zeit beträgt  $1.5 \times 10^{-7}$  Sek. bei 2200 Amp./qcm Stromdichte in der Achse des wachsenden Kristallfadens. A. GÜNTHER-SCHULZE (*Z. Elektrochem.* 28, (1922) 119, 221).

Zu S. 60, Z. 13 v. u. im 1. Absatz. — Durch Druck entstehen keine Zwillinge wie beim Zinn. P. GAUBERT (*Compt. rend.* 159, (1914) 680).

Zu S. 60, Ende des 1. Absatzes. — Die Bruchränder folgen den Kristallflächen (während normaler Weise der Bruch durch die Kristalle hindurchgeht) unmittelbar unter dem Schmp., bei der gewöhnlichen Temp. des gemäßigten Klimas nach einer gewissen Zeit, wenn die Kristalle regelmäßig ausgebildet sind. W. ROSENHAIN u. S. L. ARCHBUTT (*Proc. Roy. Soc. [A]* 96, 55; *C.-B.* 1919, III, 806). — In Pb-Pulver beginnt (ähnlich wie in andern Metallen) bei 133° bis 141° Rekrystallisation. Roh bestimmt durch Stehenbleiben eines Rührers. Bei höherer Temp. setzt er sich unregelmäßig wieder in Gang. Beim Abkühlen bleibt er etwa bei derselben Temp. stehen. Die Korngröße hat keinen Einfluß. Erhitzen in H statt in Luft liefert etwa dieselben Ergebnisse [gef. 144° bis 150°]. G. TAMMANN u. Q. A. MANSURI (*Z. anorg. Chem.* 126, (1923) 122).

b) *Dichte*. — Zu S. 60, Z. 1 des letzten Absatzes. —  $D.^{15/18}$  von natürlichem 11.372 (Mittel aus 4 Best.). HAMBERG (257).

Zu S. 60, Z. 3 im letzten Absatz. —  $D. 11.337$  [Ra-Pb 11.288] (Leere). TH. W. RICHARDS u. CH. WADSWORTH (*J. Am. Chem. Soc.* 38, (1916) 221).  $D.^\circ 11.4$  (ber. 9.68?, 7.86). J. J. VAN LAAR (*Akad. Anst.* 1917; *Z. anorg. Chem.* 104, (1918) 134).  $D.$  beim abs. Nullpunkt ber. 12.890, Atomvol. 16.09. W. HERZ (*Z. anorg. Chem.* 105, (1919) 171).  $D.^\circ_4$  je nach der thermischen Vorbehandlung 11.328 bis 11.333. E. COHEN u. W. D. HELDERMAN (*Z. physik. Chem.* 89, (1915) 733).

Zu S. 60, Z. 3 v. u. — Die Angaben, daß die  $D.$  durch hohen Druck abnimmt, sind nicht zuverlässig, da die  $D.$  erst nach Aufhören des Drucks bestimmt wurde, ihre Abnahme also eher wohl auf Elastizitätswirkg. zurückzuführen ist. G. SPEZIA (*Atti di Torino* 45, (1910); *N. Jahrb. Miner.* 1911, I, 8). Die  $D.$  eines Bleizylinders geht durch Zerquetschen bei Explosion etwas zurück. U. S. BUR. MINES (*J. Franklin Inst.* 188, (1919) 568).

Zu S. 61, Z. 5 v. o. — Schwindungskoeffizient (von Handelsblei mit 1.27% Sn) beim Schm. im Mittel 0.82%. F. WÜST (*Metall.* 6, (1909) 769).

Zu S. 61, Z. 9 v. o. — Ueber die  $D.$  von fl. Pb s. a. nnter m,  $\eta$ ).

Zu S. 61, Z. 13 v. o. —  $D.^\circ_4$  von raffiniertem Oberharzer Weichblei 10.371;  $D.^\circ_4$  10.358, wenn der kubische Schwindungskoeffizient für 1° 0.000 168 ist. R. HOFFMANN u. W. STAHL (*Met. Erz* 18, (1921) 547, 580).  $D.^\circ_{327}$  10.87. PASCAL u. JOUNIAUX (*Compt. rend.* 158, (1914) 414).  $D.^\circ_{340}$  10.896. M. PLÜSS (*Z. anorg. Chem.* 93, (1915) 29).  $D.$  von fl. 10.71—0.00139 ( $t - 327$ ). TH. R. HOGNESS (*J. Am. Chem. Soc.* 43, (1921) 1621).  $D.$  bei 341° 10.64, 365° 10.62, 409° 10.57, 535° 10.40, R. ARPI (*Intern. Z. Met.* 5, (1914) 162); bei 226.5° 10.780, 271° 10.719, 318° 10.654, 325° 10.645. C. CATTANEO (*Atti di Torino* 27, (1891/2) 698).

Zu S. 61, Z. 15 v. o. — Zentrifugieren von geschm. Pb (9000 Umdrehungen/Sek.) ergibt im innern und äußern Teil keine merklichen Unterschiede der Dichte. J. JOLY u. J. H. J. POOLE (*Phil. Mag.* [6] 39, 372; *C.-B.* 1920, I, 749).

Zu S. 61, Ende des 1. Absatzes. — Das At.-Vol. weicht vom Mittel des der Isotopen außerordentlich wenig, teils positiv, teils negativ, ab. F. SODDY (*Nat.* 107, 41; *Physik. Ber.* 3, (1922) 14).

c) *Härte*. — Zu S. 61, letzte Zeile. — Härte nach Mohs 1.5, Kugeldruckhärte nach Brinell (100 kg, 10 mm) 3.8 bis 4.2, N. KURNAKOW u. S. SHEMTSCHUSHNY



(*J. russ. phys. Ges.* 41, (1909) 1182; *Z. anorg. Chem.* 64, (1909) 174); (500 kg) 7.9, M. LEVI-MALVANO u. O. CECCARELLI (*Gazz. chim. ital.* 41, (1911), II, 317); (1 cm, 100 kg) 4.31. A. SSAPHOSHNIKOW u. J. KANIEWSKI (*J. russ. phys. Ges.* 39, (1907) 901; *C.-B.* 1908, I, 111). Kegeldruckhärte nach dem Abschrecken 5. P. LUDWIK mit K. SCHIMMER (*Z. anorg. Chem.* 94, (1916) 174).

Zu S. 62, Z. 7 v. o. — Das Verhältnis der Härte zu der anderer Metalle ist das umgekehrte wie das der Kompressibilität [S. 817]. JOHNSTON. — Best. der Härte (periodische Funktion des At.-Gew.) durch Ermittlung des Widerstands gegen Durchdringung beim Stoß einer Halbkugel oder eines Konus: C. A. EDWARDS (*Engng.* 106, (1918) 285). Dynamische Härte, Stoßdauer und Rückstoßkoeffizient einer Stahlkugel: G. MOREAU (*Ann. Physique* 14, (1920) 306). — Die unter 30 kg Druck bestimmte Brinell-Härte ist gleich der unter 100 kg ermittelten. HANRIOT. Kaltbearbeiten erhöht die Härte, Druck je nach der Zeit. Das Selbstanlassen bei Zimmertemp. wächst mit der Deformation. A. L. NORBURY (*Met. Ind. Lond.* 22, (1923) 504). Die Härte kann nach der Vorbehandlung und sogar an einem und demselben Stück erheblich schwanken. Z. B. war die eines Barrens von Kahlbaum im Mittel 2.21 (Brinell); nach dem Einschmelzen in neutralem Gas und langsamem Erstarren im Mittel 3.34; bei den einzelnen Best. 4.00, 3.02, 3.00. W. HEROLD (*Z. anorg. Chem.* 112, (1920) 145). Ausglühen des Pb ändert die Brinellzahl nicht. HANRIOT (*Compt. rend.* 155, (1912) 715). Pb läßt sich wie andere Metalle härten. P. NICOLARDOT (*Compt. rend.* 168, (1919) 558). — Die Härte (innere Reibung) nimmt mit wachsender Temp. ziemlich stetig ab und beträgt beim Beginn des Schm. noch etwa 7% des Werts bei gewöhnlicher Temp. Im einzelnen beträgt die Kegeldruckhärte bei 300 Sek. Belastungsdauer:

|    |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| t° | 15   | 45   | 95   | 140  | 153  | 192  | 214  | 272  | 299  | 311  | 324  |
| H  | 3.95 | 2.75 | 1.80 | 1.32 | 1.10 | 0.84 | 0.64 | 0.43 | 0.32 | 0.32 | 0.27 |

Bei 15 Sek. Belastungsdauer 15° 5.00, 70° 3.09, 112° 2.06, 150° 1.44, 213° 1.01, 297° 0.50, 323° 0.40. P. LUDWIK (Vers. mit K. SCHIMMER) (*Z. physik. Chem.* 91, (1916) 237, 240, 246). Brinellhärte bei -50° bis +150°; Beziehung des Temp.-Koeffizienten zum Schm.: K. ITÔ (*Sc. Rep. Tôhoku* [I] 12, (1923) 137). — Koeffizient der inneren Reibung 0.29. HARTMANN bei MESNAGER (*Compt. rend.* 126, (1898) 517). [S. a. Fließvermögen unter f.)]

Zu S. 62, Ende des 1. Absatzes. — Die Härte wächst wenig durch kleine Zusätze von Bi, etwas mehr durch Sn, viel mehr durch Sb, Cd und Ag, am meisten durch Mg. Sie bleibt dann durch Glühen fast ungeändert bei Zusatz von Bi, Sn und Ag, vermindert sich etwas bei Cd und ändert sich mit der Konz. wechselnd bei Mg und Sb. P. LUDWIK (*Z. anorg. Chem.* 94, (1916) 161; *Z. Ver. d. Ing.* 60, (1917) 547). An Brinellhärte erhält man durch Na (2.5%) 5° bis 6°, Ca (1%) 15. Mg (unter 1%) und As (in der Regel nicht mehr als 0.5%) härten gut. Sb darf 18 bis 20% nicht übersteigen (Eutektikum 13%). Seine Wrkg. wird durch Cu-P sehr verstärkt; die des Mg durch Sn beeinträchtigt. Ni (2%) härtet stark. Hg ist brauchbar. C. O. THIEME (*J. Ind. Eng. Chem.* 12, (1920) 446). Zusammenfassendes über Härtung durch Na, Ca, Mg, Sb, Ni, Hg bei A. BÄNCKE (*Gießz.* 17, (1920) 351). [S. a. bei den einzelnen Legierungen.]

d) *Zähigkeit*. — Zu S. 62, Z. 4 im 2. Absatz. — Trotz seiner Schmiedbarkeit läßt sich Pb nicht ziehen, weil die die Kristalle verkittende M. nicht stark genug ist, um zusammenzuhalten und die Beanspruchung auf die deformierbaren Kristalle zu übertragen. Z. JEFFRIES (*Am. Inst. Min. Eng.; Chem. Met. Engng.* 22, (1920) 394).

Zu S. 62, Ende des 2. Absatzes. — Bei ständigem Ziehen durch das gleiche Gew. nimmt die Zähigkeit nach einiger Zeit ab und nimmt dann wieder gleich bleibenden Wert an. E. N. DA C. ANDRADE (*Proc. Roy. Soc. [A.]* 84, (1910) 1). — Einen ungefähren Anhalt für die Zähigkeit gibt die Schmeidigkeit (das Ausweichen des Randes eines durch einen eindringenden Stahlkegel hervorgerufenen Risses). P. LUDWIK (*St. Eisen* 40, (1920) 1547).

e) *Festigkeit*. — Zu S. 62, Z. 2 v. u. im vorletzten Absatz. — Die Zugfestigkeit verhält sich zu der anderer Metalle umgekehrt wie die Kompressibilität [S. 817]. JOHNSTON.

Zu S. 62, Ende des vorletzten Absatzes. — Die Zugfestigkeit wächst stark mit sinkender Temp. F. A. u. C. L. LINDEMANN (*Nernst-Festschr.* 1912, 264). — Röntgendurchstrahlung zum Feststellen von Hohlräumen: G. RESPONDEK (*St. Eisen* 38, (1918) 837, 872).

f) *Dehnbarkeit und Brüchigkeit*. — Zu S. 62, Z. 3 im letzten Absatz. — Draht kann nicht durch Ziehen, wohl aber durch Walzen oder Pressen erhalten werden. G. W. A. KAHLBAUM u. E. STURM (*Z. anorg. Chem.* 46, (1905) 237).

Zu S. 62, letzte Zeile. — Drähte, die durch Strecken gerissen sind, zeigen an ihrer Oberfläche ringförmige Bildungen, als ob der Draht aus gleichen scheibenartigen Schichten bestünde. Die Zerreißfläche ist elliptisch. E. N. DA C. ANDRADE (*Phil. Mag.* [6] 27, (1914) 869).

Zu S. 63, Ende des 1. Absatzes. — Fließdruck (Pb Kahlbaum, Durchmesser des Kolbens 8.66 mm) 6.6 kg/qmm, N. KURNAKOW u. S. SHEMTSCHUSHNY (*J. russ. phys. Ges.* 45, 1004; *C.-B.* 1913, II, 1726); (Dm. des Kolbens 8.6, des Ausflußkanals 2.81 mm) 8.8 bis 10.6, bzw. (Kolben 15.25 mm) 12.4 bis 16.4. N. KURNAKOW u. S. SHEMTSCHUSHNY (*J. russ. phys. Ges.* 41, (1909) 1182; *Z. anorg. Chem.* 64, (1909) 174). Das Fließvermögen ist etwa gleich dem des Zn, niedriger als das des Sn, höher als das des Sb und noch mehr als des Al, etwa doppelt so groß wie das des Cu. D. SAITO u. K. HAYASHI (*Mem. Coll. Eng. Kyoto Univ.* 2, (1919) 83). — Bei der Verw. wird das Pb spröde und brüchig, wohl durch Vergrößerung der Körner unter dem Einfluß von Wärme [S. 60 u. 813], BAUER; durch Körnigwerden der interkristallinen M., vielleicht mit Unterstützung durch schwache Oxydation. H. S. RAWDON (*Met. Ind. Lond.* 19, (1921) 171). Telegraphenkabel werden brüchig, wohl weil durch lange Beanspruchung die Kohäsion der Kristalle leidet. L. ARCHBUTT (*Met. Ind. Lond.* 18, (1921) 341; *Trans. Faraday Soc.* 17, (1921) 22). Die Brüchigkeit, die Pb nach langer schwacher Beanspruchung annimmt, beruht darauf, daß die elastische kristalline Phase sich schnell deformiert, während die viskose amorphe es nur langsam (wie Pech) tut. Daher erfolgt der Bruch an den Umgrenzungen der Körner. Z. JEFFRIES (*Am. Inst. Min. Eng.; Chem. Met. Engng.* 22, (1920) 347). — Zug macht nur die interkristalline M. leichter angreifbar durch (saure) Fll. H. S. RAWDON, A. I. KRYNITSKY u. J. F. T. BERLINER (*Chem. Met. Engng.* 26, (1922) 109).

g) *Elastizität und Kompressibilität*. — Zu S. 63, Z. 1 im 2. Absatz. — Elastische Konstanten bei 18° eines gegossenen Stabes: Dehnungsmodul 1660 kg-Gew./qmm, Schubmodul 570, Poissonsche Zahl 0.45, Kompressibilität  $k \times 10^6 = 2.0$ , PHYS.-TECHN. REICHSANST. (*Z. Met.* 12, (1920) 181).

Zu S. 63, Z. 17 im 2. Absatz. — Elastizitätsgrenze, -modul und Starrheitsmodul verhalten sich zu denen anderer Metalle umgekehrt wie die Kompressibilität [s. unten]. JOHNSTON.

Zu S. 63, Z. 11 v. u. — Verhältnis von Youngs Modul bei 0° abs. zu dem bei 0° 1.80. A. MALLOCK (*Proc. Roy. Soc. [A]* 95, (1919) 429). Beeinflussung des Elastizitätsmoduls (kg/qmm) durch die Temp. nach R. R. KOCH u. R. DIETERLE (*Ann. Phys.* [4] 68, (1922) 457):

|    |      |      |      |      |      |
|----|------|------|------|------|------|
| t° | 13   | 89   | 150  | 198  | 250  |
| E  | 2010 | 1930 | 1790 | 1685 | 1560 |

Mit steigender Temp. nimmt die Steifigkeit (E) schnell in steigendem Maße ab, bis sie beim Schmp. verschwindet. Das logarithmische Decrement ( $\lambda$ ) bleibt bis 100° ungeändert und wächst dann schnell. T. KIKUTA (*Sci. Rep. Tôhoku* 10, (1921/22) 150). Im einzelnen nach KIKUTA (144):

|                       |        |        |        |        |        |        |        |        |
|-----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| t°                    | 125    | 52     | 90     | 122    | 148    | 184    | 225    | 258    |
| T × 10 <sup>-10</sup> | 7.098  | 6.320  | 6.030  | 5.645  | 5.360  | 4.810  | 4.495  | 3.485  |
| $\lambda$             | 0.1247 | 0.1280 | 0.1254 | 0.1429 | 0.2052 | 0.2983 | 0.4532 | 0.6580 |

Zu S. 63, Z. 8 v. u. — Torsionsmodul ( $T$ ) (1431 mm dicker, 375.8 mm langer Draht in der Leere) nach K. R. KOCH u. C. DANNECKER (*Ann. Phys.* [4] 47, (1915) 217):

|                 |     |     |     |     |     |            |
|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|------------|
| bei $t^{\circ}$ | 20  | 50  | 100 | 150 | 200 | 235        |
| $T$             | 780 | 743 | 667 | 597 | 539 | 244 (etwa) |

Der Torsionskoeffizient ist bei  $100^{\circ}$  um etwa  $80\%$  kleiner als bei  $0^{\circ}$ . N. KATZENELSOHN (*Ueber den Einfluß der Temp. auf die Elastiz. der Metalle*, *Dissert.*, Berlin 1887, 60).

Zu S. 63, Z. 4 v. u. — Kompressibilität bei  $20^{\circ}$   $2.35 \times 10^{-6}$  Megabar ( $2\%$  größer als  $\text{kg/qcm}$ ), TH. W. RICHARDS u. E. P. BARTLETT (*J. Am. Chem. Soc.* 37, (1915) 470); 2.33. RICHARDS (*a. a. O.*, 1646). Lineare durch 12000  $\text{kg/qcm}$

(verglichen mit Fe mit 23.73, 1.46, 5.6):  $-z \times 10^7 (30^{\circ}) = 23.73$ ,  $-\frac{1}{x} \left(\frac{dx}{dp}\right)_{\tau} \times 10^5 = 1.46$ ,

$+\frac{1}{x} \left(\frac{dx}{dp}\right)_{\rho} \times 10^4 = 5.6$ . P. W. BRIDGMAN (*Proc. Acad. Wash.* 8, (1922) 361; *C.-B.* 1923, I, 492).

Zu S. 64, Ende des 1. Absatzes. — Die Kompressibilität ist [nach bereits bekannten Zahlen] kleiner als bei K, Na; größer als bei Sn, Bi, Cd, Al, Zn, Ag, Cu, Pd, Pt. J. JOHNSTON (*J. Wash. Acad.* 1, 260; *J. Am. Chem. Soc.* 34, 788; *Z. anorg. Chem.* 76, (1912) 367). — Sie wächst langsamer als der Druck. L. H. ADAMS, E. D. WILLIAMSON u. J. JOHNSTON (*J. Am. Chem. Soc.* 41, (1919) 12). — Kompressibilität zwischen der Temp. der fl. Luft und  $+165^{\circ}$ : E. GRÜNEISEN (*Ann. Phys.* [4] 33, (1910) 65, 1239). — Druck (6000 Atm.) bewirkt kein Fließen. W. HALLOCK (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 34, (1887) 277).

Auf S. 64 ist nach dem 1. Absatz einzufügen:

g<sup>a</sup>) *Diffusion*. — Diffusion von Pb in Pb in festem Zustande (etwa  $46^{\circ}$  unter dem Schmp.) jedenfalls kleiner als  $0.0001 \text{ qcm/Tag}$ , 300 mal langsamer als die von Au in Pb, J. GRÓH u. G. v. HEVESY (*Ann. Phys.* [4] 65, 216; *C.-B.* 1921, III, 856); in fl. Zustande ( $343^{\circ}$ )  $2.2 \text{ qcm/Tag}$ , sodaß das At. etwa 3 mal so schnell diffundiert wie (unter sonst gleichen Umständen) das Ion. [Vgl. S. 812.] G. v. HEVESY (*Z. Elektrochem.* 26, (1920) 363; *C.-B.* 1921, III, 994).

h) *Schall*. — Zu S. 64, Ende des 2. Absatzes. — Schallgeschwindigkeit bei  $15^{\circ}$  bis  $20^{\circ}$   $1227.4 \text{ m/Sek.}$  W. HERZ (*Z. anorg. Chem.* 94, (1916) 21).

k) *Optische Eigenschaften*.  $\beta$ ) *Eigenstrahlung*. — Zu S. 64, Z. 12 im 5. Absatz. — S. a. J. CR. CHAPMAN (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* 16, 399; *C.-B.* 1912, I, 1360).

Zu S. 64, Ende des 5. Absatzes. — Verteilung der Geschwindigkeit der sekundären Kathodenstrahlung: M. BALTRUSCHAT u. H. STARKE (*Physikal. Z.* 23, (1922) 403).

$\gamma$ ) *Andere optische Eigenschaften*. — So lies auf S. 64 im vorletzten Abschnitt und fahre gleich fort: — Reflexionsvermögen  $63\%$  von dem des Cu. L. AUSTIN u. H. STARKE (*Ann. Phys.* [4] 9, (1902) 292).

Zu S. 64, Z. 7 im vorletzten Abschnitt. — Atomrefraktion  $AR_{H\alpha} = 18.89$ . E. KRAUSE u. M. SCHMITZ (*Ber.* 52, (1919) 2150).

Zu S. 64, Ende des vorletzten Absatzes. — Kleinste Teilchen sind für die Polarisation des Lichts allseitig submkr. M. A. SCHIRMANN (*Physikal. Z.* 23, 441; *C.-B.* 1923, III, 1059). — Brechungsindex von geschm. 0.415, Absorptionskoeffizient 1.76, beide unabhängig von der Temp. A. K. ASTER (*Phys. Rev.* [2] 20, (1922) 349).

Auf S. 64 ist vor dem letzten Absatz einzufügen:

$\delta$ ) *Photoelektrisches Verhalten*. — Mit abnehmender Dicke des Pb-Blättchens überwiegt der von austretendem ultravioletten Licht hervorgerufene photoel. Effekt den von einfallendem verursachten immer mehr, bis das Verhältnis konstant wird. O. STUHMANN (*Phil. Mag.* [6] 22, (1911) 854).

l) *Verhalten gegen besondere Strahlen*. — Zu S. 65, Z. 6 v. o. —  $\gamma$ -Strahlen erregen Elektronen mit 3 Hauptgeschwindigkeiten. C. D. ELLIS (*Proc. Roy. Soc. [A]* 99,

261; C.-B. 1921, III, 1379). Art der durch  $\gamma$ -Strahlen erzeugten Sekundärstrahlung: A. H. COMPTON (*Chem. N.* 122, 133; C.-B. 1921, III, 920). Anteil der Fluoreszenzstrahlung in ihr: A. H. COMPTON (*Phil. Mag.* [6] 41, 749; C.-B. 1921, III, 919).

Zu S. 65, Z. 9 v. o. — Die Sekundärstrahlung besteht (wie auch bei C, Al, Zn, Sn) aus zwei verschieden durchdringenden Bestandteilen, von denen der eine gestreute primäre  $K_1$ -Strahlung, der andere wahrscheinlich zerstreute  $K_2$ -Strahlung ist. K. W. FR. KOHL-RAUSCH (*Physikal. Z.* 21, (1920) 193). Nur 1 von 6000  $\alpha$ -Teilchen dürfte beim Auftreffen auf Pb  $\gamma$ -Strahlung erzeugen. Ihre Stärke ist um 50% größer als bei Sn. Absorptionskoeffizient in Pb unverändert  $1.8 \text{ cm}^{-1}$ . Die Absorptionskurve der weicheren Strahlung ist gleich der für Pt, Au, Sn. F. P. SLATER (*Phil. Mag.* [6] 42, (1921) 904; C.-B. 1922, I, 608). — Schutzwirkg. gegen X- und  $\gamma$ -Strahlen im Vergleich zu Bleigummi, Bleiglas und andern Stoffen: G. W. C. KAYE u. E. A. OWEN (*Chem. N.* 127, 123; C.-B. 1923, III, 1197). Absorptionskoeffizient der  $\gamma$ -Strahlung von RaB: F. P. SLATER (*Phil. Mag.* [6] 44, (1922) 300).

Zu S. 65, Z. 21 v. o. — Elektronenemission durch Röntgenstrahlen: G. SHEARER (*Phil. Mag.* [6] 44, (1922) 793).

Zu S. 65, Z. 18 v. u. im 1. Absatz. — Die vom Pb ausgesandten Sekundärstrahlen sind mit negativer Elektrizität geladen. P. CURIE u. G. SAINAC (*Compt. rend.* 130, (1900) 1013). Benutzbar zum Messen der Stärke der Röntgenstrahlung. Absorptionskoeffizient: G. HOLTSMARK (*Ann. Phys.* [4] 10, (1903) 522).

Zu S. 65, Z. 9 v. u. im 1. Absatz. — X-Strahlen-Spektrum s. a. S. 113 und 829.

Zu S. 65, Z. 4 v. u. im 1. Absatz. — Massen-Absorptionskoeffizient monochromatischer Röntgenstrahlen von  $\lambda = 0.708 \text{ \AA}$ -E.  $\mu : D. = 101.7$ , K. A. WINGÄRDH (*J. Phys.* 8, 363; C.-B. 1922, III, 859); für Wellen über der K-Grenze  $= 510 \lambda^3 + 1$  ( $0.17 - 0.7 \text{ \AA}$ -E.). Zwischen  $0.148$  und  $0.491 \text{ \AA}$ -E. absorbiert Pb schwächer als Ag. F. K. RICHTMYER (*Phys. Rev.* [2] 17, 264; 18, 13; C.-B. 1921, III, 758; 1922, III, 226). Kritische Frequenz der K-Absorptionskante  $21.58 \times 10^{16} \text{ sec}^{-1}$ . W. E. WILLIAMS u. B. L. WORSNOP (*Nat.* 108, (1922) 306). Absorptionsspektrum von X-Strahlen, L-Serie; Verhältnis von Absorption zu Emission: W. DUANE u. R. A. PATTERSON (*Proc. Acad. Wash.* 8, (1920) 509; C.-B. 1921, III, 85). Kritische Absorptionswellenlänge in der K-Serie: W. DUANE, H. FRICKE u. W. STENSTRÖM (*Proc. Acad. Wash.* 6, (1910) 607; C.-B. 1921, III, 757). Absorptionsgrenzfrequenz der K-Serie  $\lambda \times 10^8 = 0.1424$ . W. DUANE u. T. SHIMIZU (*Phys. Rev.* [2] 14, (1919) 522).

Zu S. 65, Z. 2 v. u. im 1. Absatz. — Elektrisierung durch X-Strahlen: C. G. BEDDAG (*Ann. Jassy* 10, (1920) 235; C.-B. 1921, III, 1264).

Zu S. 65, Ende des 1. Absatzes. — Als sekundäre Strahler beeinflusst Pb die Wrkg. von X-Strahlen auf kolloide Au-Lsg. nicht, hebt die Reifung der Sole von Hg, Pt, Pd, Rh auf. CLUZET u. KOFMAN (*Compt. rend. Soc. Biol.* 86, (1922) 49).

m) *Thermische Eigenschaften.*  $\alpha$ ) *Verschiedenes.* — Zu S. 65, Ende des vorletzten Absatzes. — Siehe L. HOLBORN, K. SCHEEL u. F. HENNING (*Wärmetab. d. Phys.-Techn. Reichsanst.*, Braunschweig 1910). — Kritische Temp. (ber. aus der des Hg =  $1000 \text{ abs.}$ )  $2000^\circ \text{ abs.}$  C. M. GULDBERG (*Christ. Vidensk. Selsk. Förh.* 1887; *Z. physik. Chem.* 1, (1887) 234).

$\beta$ ) *Ausdehnung durch die Wärme.* — Zu S. 66, Z. 1 v. o. — Lineare Ausdehnung zwischen  $0^\circ$  und  $-190^\circ - 5.12$ ,  $+100^\circ$   $2.92 \text{ mm/m}$ . PHYS.-TECHN. REICHSANST. (*Z. Met.* 12, (1920) 183).

Zu S. 66, Z. 3 v. o. — Ausdehnungskoeffizient des fl. s. unter  $\eta$ ) [S. 820].

$\gamma$ ) *Leitvermögen für Wärme.* — Zu S. 66, Z. 7 des 2. Absatzes. — Wärmeleitfähigkeit in  $\text{Watt-cm}^{-1}\text{-Grad}^{-1}$  bei  $0^\circ$   $0.350$ , W. MEISSNER (*Ann. Phys.* [4] 47, (1915) 1040),  $0.351$  (umgerechnet), CH. H. LEES (*Phil. Trans.* [A] 208, (1908) 437); bei  $18^\circ$   $0.349$ , MEISSNER,  $0.347$ , LEES,  $0.346$ . JAEGER u. DISSSELHORST. [So ist der Name des zweiten Forschers auch auf Z. 5 im 2. Absatz von S. 66 zu lesen.] Wärmeleitfähigkeit eines gegossenen reinen Stabes bei  $18^\circ$   $0.35$ ,  $100^\circ$   $0.34 \text{ Watt-cm}^{-1}\text{-Grad}^{-1}$ , Temp.-Koeffizient  $-0.2\%$ . PHYS.-TECHN. REICHSANST. (182).

Zu S. 66, Z. 8 v. u. im 2. Absatz. — Die Wärmeleitfähigkeit nimmt mit steigender Temp. bis zum Schmp. ab, beim Schm. schnell, dann langsam. S. KONNO (*Sci. Rep. Tōhoku* 8, (1919) 169).

Zu S. 66, Z. 6 v. u. im 2. Absatz. — Mit dem Druck nimmt die Wärmeleitfähigkeit proportional zu. P. W. BRIDGMAN (*Phys. Rev.* [2] 18, (1921) 115). — Verhältnis der thermischen zur el. Leitfähigkeit nach PHYS.-TECHN. REICHSANST. (182):

|                         |        |        |     |     |      |
|-------------------------|--------|--------|-----|-----|------|
| bei t°                  | —252.8 | —183.0 | 0   | +18 | 100  |
| $\lambda/x \times 10^5$ | 28     | 217    | 670 | 720 | 960, |

für reines (gegossen) bei 18° 715, 100° 938. PHYS.-TECHN. REICHSANST.  $\lambda/x$  ist nur unterhalb des Schmp. der abs. Temp. proportional. KONNO.

δ) *Spezifische Wärme.* — Lies statt Z. 1 im letzten Absatz auf S. 66: — Mittlere spez. Wärme bei 17° bis 100° 0.03100, 17° bis —79° 0.02919, 17° bis —190° 0.02856; daraus wahre spez. Wärme bei —150° 0.0279, —100° 0.0283, —50° 0.0289, 0° 0.0297, +50° 0.0308. H. SCHIMPF (Z. physik. Chem. 71, (1910) 271, 281). [Zusammenstellung der früheren Bestt. a. a. O., 275.]

Zu S. 66, Z. 2 im letzten Absatz. — Von Pb, D. 11.32, bei 18° 0.031, 100° 0.032 (cal<sub>15</sub>/g Grad), Temp.-Koeffizient +0.3<sup>o</sup>/<sub>100</sub>. PHYS.-TECHN. REICHSANST.

Zu S. 66, Z. 9 im letzten Absatz. — Mittlere spez. Wärme in Durchschnittswerten von 5 Beobachtern (und eigene Bestt.) zwischen 18° und 100° 0.0306 (ebenso) und 200° 0.0318 (0.0314) und 300° 0.0327 (0.0320). P. SCHÜBEL (Z. anorg. Chem. 87, (1914) 95).

Zu S. 66, Z. 5 v. u. — (aus PbSO<sub>4</sub> reduziert) im Durchschnitt bei 19° bis 48° 0.0315. H. KOPP (Ann. Suppl. 3, (1864/5) 75). S. MAGNUS unter ε).

Zu S. 67, Z. 7 v. o. — Statt „355“ lies „378“. — Der Quotient aus spez. Wärme und abs. Temp. hat bei T = 26° einen Höchstwert. Bei dieser Temp. wird die At.-Wärme annähernd gleich der anderer Metalle. F. MICHAUD (Compt. rend. 171, (1920) 241).

Zu S. 67, Ende des 1. Absatzes. — Zusammenhang mit der Thermokraft: W. M. LATIMER (J. Am. Chem. Soc. 44, (1922) 2136).

ε) *Atomwärme.* — Gleich hier hinter lies im 2. Absatz auf S. 67: — Mittlere Atomwärme bei 17° bis 100° 6.41, 17° bis —79° 6.04, 17° bis —150° 5.91; wahre bei —150° 5.77, —100° 5.85, —50° 5.97, 0° 6.14, +50° 6.37, SCHIMPF (294, 295); unter konstantem Druck (konstantem Vol.) bei —100° 5.86 (5.68), 0° 6.14 (5.83), 50° 6.33 (—), 100° 6.50 (6.03), 200° 6.87 (6.21), 300° 7.03 (6.23), SCHÜBEL (108, 115); mittlere Atomwärme bei 18° bis 100° 6.409 ± 0.001, 16° bis 256° 6.606 ± 0.009, A. MAGNUS (Ann. Phys. [4] 31, (1910) 607); unter konst. Vol. (von Pb mit 0.012 Cu, 0.072 Fe, 0.011 Zn) bei 0° 5.72, 100° 5.98, 200° 6.22, 300° 6.50, beim Schmp. 6.58. Beim Schmp. fest 7.43, fl. 7.04. I. IITAKA (Sci. Rep. Tôhoku 8, (1919) 99; Rev. Mét. 17, (1920) II, 343).

Zu S. 67, Z. 3 im 2. Absatz. — Bei —76.8° bis —3° 6.22. NERNST, KOREF u. LINDEMANN.

Zu S. 67, Z. 7 im 2. Absatz. — Nach W. NERNST u. F. A. LINDEMANN (Z. Elektrochem. 17, (1911) 821) [von verschiedenen Beobachtern ermittelte Zahlen]:

|                |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| T              | 23.0 | 28.3 | 36.8 | 38.1 | 85.5 | 90.2 | 200  | 273  | 290  | 332  | 409  |
| C <sub>p</sub> | 2.96 | 3.92 | 4.40 | 4.45 | 5.65 | 5.71 | 6.13 | 6.31 | 6.33 | 6.41 | 6.61 |

Zu S. 67, Ende des 2. Absatzes. — Atomwärme nach W. NERNST (Ann. Phys. [4] 36, (1911) 432):

|    |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| t° | 0    | —30  | —150 | —180 | —200 | —210 | —220 | —230 | —240 | —250 |
|    | 6.31 | 6.25 | 5.89 | 5.74 | 5.53 | 5.37 | 5.12 | 4.73 | 4.08 | 2.96 |

ζ) *Wärmebehandlung und Schweißbarkeit.* — So lies im vorletzten Absatz auf S. 67 und füge gleich an: — Nach Kaltbearbeitung beginnt Rekrystalisation gegen 45°. Bei 150° bleiben die neuen Kristallite ziemlich klein. G. TAMMANN (Nachr. Götting. 1918, 1). [S. a. S. 813.]

$\eta$ ) *Schmelzen.* — Zu S. 67, Z. 6 im letzten Absatz. — Schmp. 328.4° (reines Pb von KAHLBAUM). H. TSUTSUMI (*Sc. Rep. Tôhoku* [1] 7, (1918) 93). Erstarrungspunkt (N-Thermometer) 327.3, A. L. DAY u. R. B. SOSMAN (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 33, (1912) 517); von 2 Handelsproben im Mittel 328.78° [auf das Luftthermometer bezogen, gemessen mit dem Pt-Thermometer]. E. H. GRIFFITHS (*Proc. Roy. Soc.* 48, (1890) 223). [S. a. bei den thermischen Unterss. der verschiedenen Legierungen.]

Zu S. 67, Z. 7 v. u. — Schmp. 296.2°. A. V. TIDBLÖM (*Acta Lund.* 10, (1873/74), *Termoelektriska undersökningar*, 6).

Zu S. 67, Z. 3 v. u. — In der für das Schm. eines Drahtes vom Durchmesser  $d$  (mm) gültigen Formel für die Stromstärke  $J = a \times d^{1/2}$  ist  $a = 10.8$ . W. H. PREECE (*Proc. Roy. Soc.* 44, (1888) 109).

$\nu$ ) *Schmelzen.* — Zu S. 68, Z. 12 v. o. — D.D. [s. a. S. 61 u. 814] des geschm.:

| $t^\circ$ | 327 (Schmp.) | 400   | 600   | 800   | 1000  |
|-----------|--------------|-------|-------|-------|-------|
| D.        | 10.875       | 10.85 | 10.71 | 10.49 | 10.45 |

nach der Formel für das spez. Vol. (bei 327° bis 969°)  $v = 1/10.875 [1 + 35 \times 10^{-6} (t - 327) + 93 \times 10^{-9} (t - 327)^2]$ . P. PASCAL u. A. JOURNIAUX (*Compt. rend.* 158, (1914) 415; *Rev. Mét.* 11, (1914) 474, 477). Das bei 325° geschm. Pb hat D. 10.645, Ausdehnungskoeffizienten 0.0<sub>3</sub>129, Oberflächenspannung 51.94 mg/mm mit dem Temp.-Koeffizienten (398° bis 498°) 0.0<sub>3</sub>287, spez. Kohäsion 9.778 gmm mit dem Temp.-Koeffizienten 0.0<sub>3</sub>166. H. SIEDENTOPF (*Ueber Capillaritätsconst. geschm. Metalle, Dissert., Göttingen* 1897, 35, 39). Oberflächenspannung beim Schmp. (327°) 444 Dyn/cm. T. H. R. HOGNESS (*J. Am. Chem. Soc.* 43, (1921) 1621).

Zu S. 68, Z. 18 v. o. — Sehr kleine Kugeln kann man in der Na<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>-Perle am Pt-Draht schm. G. A. GOZDORF (*Chem. N.* 54, (1886) 232).

Zu S. 68, Z. 9 v. u. im 1. Absatz. — Viskosität bei 330°  $\eta$  (cm<sup>-1</sup> g sek<sup>-1</sup>) = 0.032 nach der Meth. der schwingenden Scheiben. CH. E. FAWSITT (*J. Chem. Soc.* 93, (1908) 1299; *Proc. Roy. Soc. [A]* 80, 230). Sie ist von der Größenordnung 0.03. Uebereinstimmende Werte können nach der Durchflusmeth. im Kapillarrapp. nicht erhalten werden. M. PLÜSS (*Z. anorg. Chem.* 93, (1915) 32). — Viskositätskoeffizient bei 400° 0.0160, 500° 0.0144. R. ARPI (*Intern. Z. Met.* 5, (1914) 156).

$\vartheta$ ) *Sieden und Verdampfen.* — Zu S. 68, Z. 4 im letzten Absatz. — Sdp. 1580°. H. VON WARTENBERG (*Z. anorg. Chem.* 50, (1908) 333).

Auf S. 68, Z. 9 im letzten Absatz lies: KRAFFT mit KÜCH u. HAAGN. — Auf der folgenden statt „1690“: „1713, 1703“.

Zu S. 68, Z. 11 im letzten Absatz. — Ans dem Beginn der Verdampfung in der Kathodenleere ( $T_{\text{verd.}} = 633^\circ$ ) ber. sich die Siedetemp. darin ( $T_0 = 1.8 T_{\text{verd.}}$ ) 1140° und die bei 760 mm zu 1700° abs. P. WALDEN (*Z. anorg. Chem.* 112, (1920) 231). — Verhältnis abs. Sdp.: abs. Schmp. = 3.0 (bei vielen andern Metallen 1.8). W. R. MOTT (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 34, (1919) 287).

Zu S. 68, Z. 8 v. u. — Gibt schon bei gewöhnlicher Temp. Dämpfe ab, wie die Wrkg. auf die photographische Platte zeigt. Sie ist schwächer als bei Zn, Cd, Mg. W. J. RUSSELL (*Proc. Roy. Soc.* 63, (1898) 106; *Chem. N.* 77, (1898) 167). Ein Ag-Blatt, das über einer dünnen Schicht Pb-Pulver in feuchter Atm. hängt, ist nach 24 Stdn. deutlich angegriffen. C. ZENGHELIS (*Z. physik. Chem.* 50, (1905) 222).

Zu S. 69, Z. 5 v. o. — Dampfdruck nach O. RUFF u. B. RERGDAHL (*Z. anorg. Chem.* 106, (1919) 89):

|           |      |      |      |      |      |      |
|-----------|------|------|------|------|------|------|
| $t^\circ$ | 1275 | 1365 | 1415 | 1447 | 1470 | 1555 |
| mm        | 73   | 166  | 289  | 370  | 407  | 758  |

Zu S. 69, Z. 8 v. o. — Dampfdruck bei 600° abs.  $2.34 \times 10^{-9}$  mm, bei 1200°  $4.35 \times 10^{-1}$ ; allgemein  $\log p = 7.908 - 9923/T$ . In diese Formel passen auch die Werte von WARTENBERG's. Latente Verdampfungswärme ber. bei 0° abs. 67000  $\pm$  1000 WE.; bei 1200° 45350. Chemische Konstante  $C = 1.8 \pm 0.2$  (ber. 1.853). A. C. EGERTON (*Proc. Roy. Soc. [A]* 103, (1923) 469).

Zu S. 69, Z. 10 v. o. — Die Dampfdrucke stimmen bis 1319° mit der Formel von RAMSAY-YOUNG, nur bis 1003° mit der von F. A. HENGLEIN (*Z. Elektrochem.* 26, (1920) 431; *C.-B.* 1921, I, 480) überein. CH. K. INGOLD (*J. Chem. Soc.* 121, (1922) 2419).

Zu S. 69, Z. 12 v. o. — Bestt. von Dampfdrucken oberhalb 2000° abs. fallen unrichtig aus. VAN LAAR. — Für die Dampfdrucklinie ber. sich die Formel  $\log p = -9521/T + 5.05$ , für die Sublimationslinie  $\log p = -10030/T + 5.54$ . J. A. M. VAN LIEMPT (*Z. anorg. Chem.* 114, (1920) 110).

Zu S. 69, Z. 3 v. u. im 1. Absatz. — Ber. kritische Temp. 3598° abs., aus dem Sdp. im Kathodenlicht ( $T_0 = 1417$ ), WALDEN; 2696°. W. HERZ (*Z. Elektrochem.* 24, (1918) 49); 3460° bzw. 3000°; kritischer Druck 370 bzw. 490 Atm. J. J. VAN LAAR (*Akad. Amst.* 20, (1918) 492; *Z. anorg. Chem.* 104, (1918) 91). Daraus ber. Sdp. bei Atm.-Druck 1870°. MOTT (285).

Zu S. 69, Z. 2 v. u. im 1. Absatz. — Verdampft, wenn der Induktionsfunke zwischen Pb-Elektroden übergeht, und schlägt sich auf einem in die Funkenbahn gebrachten durchlöcherten Glimmerblättchen als gelbe dünne PbO-Haut nieder. W. N. HARTLEY (*Proc. Roy. Soc.* 46, (1889) 88). — Pb-Dampf leuchtet in der Kathodenstrahlen-Leere, noch in weiter Entfernung von dem erzeugenden, zwischen geschm. Pb und anodischem Fe in einem Quarzrohr übergehenden Lichtbogen. R. J. STRUTT (*Rad.* 11, (1919) 200; *C.-B.* 1922, I, 797). — Wärmehalt bei verschiedenen Drucken: L. H. ADAMS (*J. Wash. Acad.* 12, (1922) 407).

n) *Magnetische Eigenschaften.* — Zu S. 69, Z. 2 im 2. Absatz. — Stellung in der diamagn. Reihe: M. FARADAY (*Exper. Unterss.* 21, (1845) Nr. 2362).

Zu S. 69, Z. 7 im 2. Absatz. — Magnetische spez. Suszeptibilität (Pb als Barren mit 0.008% Fe)  $\chi \times 10^6 = -0.12$ ; nimmt mit wachsender Temp. etwas, beim Schmp. stärker ab; nachher merklich unverändert. K. HONDA (*Ann. Phys.* [4] 32, (1910) 1046, 1062).

Zu S. 69 Ende des 2. Absatzes. — Atommagnetismus s. S. 114 und 829.

o) *Elektrische Eigenschaften.* 1. *Leitfähigkeit.* — Zu S. 69, Z. 1 im letzten Absatz. — Die el. Leitfähigkeit bei einem Bleidraht kann infolge mangelnder Gleichförmigkeit bis zu 4.6% abweichen, KIRCHHOFF u. HANSEMANN (*Wied. Ann.* 13, (1881) 415), bis 2.3%. W. HEROLD (*Z. anorg. Chem.* 112, (1920) 141).

Zu S. 69, Z. 3 im letzten Absatz. — Leitfähigkeit (in  $\text{Ohm}^{-1}\text{-cm}^{-1}$ )  $\alpha \times 10^{-4}$  bei 0° 5.19, W. MEISSNER (*Verh. d. physik. Ges.* 16, (1914) 262; *Ann. Phys.* [4] 47, (1915) 1040), 5.09, CH. H. LEES (*Phil. Trans.* [A] 208, (1908) 426); bei 18° 4.83, MEISSNER, 4.78, LEES, 4.84. JAEGER u. DIESELHORST. Verhältnis von  $\alpha$  bei 273.1° abs. zu 373.1° (20.3°) abs. 1.420 (0.0299). MEISSNER. [Zahlen anderer Beobachter a. a. O.]

Zu S. 69, Z. 9 im letzten Absatz. — Leitfähigkeit ( $\text{Ohm}^{-1}\text{-cm}^{-1}$ ) eines gegossenen Stabes nach PHYS.-TECHN. REICHSANST. (*Z. Met.* 12, (1920) 182):

|                         |        |        |     |     |     |                              |
|-------------------------|--------|--------|-----|-----|-----|------------------------------|
| bei t°                  | -252.8 | -183.0 | 0   | +18 | 100 | Temp.-Koeff. $\frac{0}{100}$ |
| $\alpha \times 10^{-4}$ | 173    | 175    | 5.2 | 4.8 | 3.6 | 4.20 (18° bis 100° 4.28)     |

Zu S. 69, Z. 12 v. u. — Widerstand beim Schmp. des festen  $48.1 \times 10^{-6}$ , des fl.  $99.3 \times 10^{-6}$ ; Verhältnis 3.27. H. TSUTSUMI (*Sci. Rep. Tôhoku* [1] 7, (1918) 93).

Zu S. 70, Z. 7 v. o. — Spez. Widerstand bei 226.5° 0.767, 271° 0.746, 318° 0.724, 325° 0.720; Temp.-Koeffizient -0.00065. C. CATTANEO (*Atti di Torino* 27, (1891/2) 698). Spez. Widerstand nach S. KONNO (*Sci. Rep. Tôhoku* 10, (1921/22) 60):

|                 |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| t°              | 20   | 100  | 222  | 302  | 327  | 329  | 331  | 338  | 345  | 450  | 551  | 577  |
| $W \times 10^6$ | 21.0 | 25.6 | 34.1 | 40.8 | 43.4 | 50.8 | 67.6 | 81.5 | 83.0 | 87.4 | 91.8 | 93.0 |

Zusammenstellung der Leitfähigkeit bei verschiedenen Temp.: A. SCHULZE (*Z. Met.* 15, (1923) 157). Spez. Widerstand und spez. Leitfähigkeit von fl. Pb nach P. MÜLLER s. S. 720.

Zu S. 70, Z. 16 v. o. — Verhältnis des Widerstandes W bei der abs. Temp. T° zu dem bei 0° ( $W_0$ ) nach MEISSNER:

|                  |       |       |       |       |       |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| T°               | 373.8 | 295.1 | 273.1 | 91.7  | 21.8  |
| W/W <sub>0</sub> | 1.423 | 1.090 | 1     | 0.303 | 0.035 |

Verhältnis des Widerstandes  $W_T:W_{273}$  bei  $T = 273^\circ:1.000, 197^\circ:0.7096, 80^\circ:0.2687, 20^\circ:0.0462$ . H. SCHIMANK (*Ann. Phys.* [4] 45, (1914) 706).

Auf S. 70, Z. 18 v. o. lies: — (100<sub>a</sub>) eines bei 200° angelassenen Drahtes (4. Reinheitsstufe) . . . . .

Zu S. 70, Z. 25 v. u. — Supraleitfähigkeit beginnt bei 7.2° Kelvin, wie auch bei U-Pb. Die Leitfähigkeiten beider Arten sind bis 14.2° K. gleich. H. KAMERLINGH ONNES u. W. TUYN (*Arch. néerland.* [3 A] 6, (1923) 293).

Zu S. 71, Z. 7 v. o. — Kalthämmern erhöht den Widerstand sehr wenig. L. GUILLET u. M. BALLAY (*Compt. rend.* 176, (1923) 1800; *Rev. Mét.* 20, (1923) 398).

Zu S. 71, Z. 4 v. u. im 1. Absatz. — Leitfähigkeit eines Drahtes bei 0° 4.785, nach 100stündigem Anlassen bei 123° 4.674; bei 123° 3.171. HEROLD (142).

2. *Thermoelektrische Eigenschaften.* — Zu S. 71, Z. 12 im zweiten Absatz. — Thermo-EMK. in Millivolt gegen Cu zwischen 0° und 100° 208, TAIT; zwischen 17.5° und 100° 211.96, 180° 416.35. H. PÉCHEUX (*Compt. rend.* 139, (1904) 1203). Thermokraft bei höherer Temp. gegen Ag; Beziehungen zur spez. Wärme bei konstantem Vol.: W. M. LATIMER (*J. Am. Chem. Soc.* 44, (1922) 2136).

Zu S. 71, Z. 2 nach der Tabelle. — Die Thermo-EMK. (gegen Pt) steigt linear mit der Temp., auch nach dem Schm. H. PÉLABON (*Ann. Physique* [9] 13, (1920) 169).

3. *Elektromagnetisches.* — Zu S. 71, Z. 2 v. u. — Rotationskoeffizient des Hall-effekts (nach andern Beobachtungen) +0.0.9. Koeffizient des transversalen thermomagnet. Potentialeffekts  $Q \times 10^6 = 5?$  H. ZAHN (*Jahrb. Rad.* 5, (1908) 178, 200).

Zu S. 72, Z. 5 v. o. — Peltier-Effekt bei Thermoelementen aus Pb und Sn-Sb- sowie Sn-Cd-Amalgam: A. BATTELLI (*Atti dei Linc.* [4] 3, 404; *J. B.* 1887, 295).

Zu S. 72, Ende des 1. Absatzes. — Thomsoeffekt zwischen 100° und 400° abs.: G. BORELIUS (*Physikal. Z.* 22, (1921) 618); G. BORELIUS u. F. GUNNESON (*Ann. Phys.* [4] 65, (1921) 520).

4. *Elektrische Entladungen.* — So lies auf S. 72, S. 1 im 2. Absatz und füge an: — S. a. S. 57, 76, 809, 810, 112, 829.

Zu S. 72, Z. 4 v. u. im 2. Absatz. — Resonanzpotential 1.26 (ber. 1.198 aus Linie  $a = 10291$ ), Ionisationspotential 7.93 Volt. F. L. MOHLER, P. D. FOOTE u. H. F. STIMSON (*Phil. Mag.* [6] 40, 73; *C.-B.* 1920, III, 504).

6. *Elektromotorisches Verhalten.* — Zu S. 72, Z. 2 im letzten Absatz. — Ladet sich beim Schütteln im Glasrohr im Hochvakuum positiv (weil es nicht vollständig entgast ist? sonst negativ?) auf. A. COEHN u. A. LOTZ (*Z. Phys.* 5, (1921) 260, 262). — Kontakt-Potential (gegen Au), wenn die Oberfläche frisch geschabt oder mit W. oder A. bedeckt ist; Einfluß der Temp.: J. ERSKINE-MURRAY (*Proc. Roy. Soc.* 63, (1898) 129, 132, 142). — In Schmelzen von  $PbCl_2$  und  $K_2PbCl_4$  ist das Potential etwa das theoretische. J. BROWN (*Proc. Roy. Soc.* 52, (1892/3) 80, 87).

Zu S. 73, Z. 12 v. o. — Potential (in  $Pb(NO_3)_2$ ) gegen die  $HgCl$ -Elektrode  $-0.403 \pm 0.003$  Volt, gegen die H-Elektrode  $-0.120 \pm 0.003$ , W. K. LEWIS (*Die Komplexbildung zw. Bleinitrat u. Kaliumnitrat, Dissert., Breslau* 1908, 155), gegen  $HgCl$ -(H)-Elektrode 0.420 (0.137) bei 0.1 g.-Mol.  $Pb(NO_3)_2/A$ , 0.412 (0.129) bei 0.001. A. CH. CUMMING (*Trans. Faraday Soc.* 2, (1907) 207).

Zu S. 73, Z. 23 v. o. — Normalpotential gegen  $K_2PbO_2$ -Lsg. in 8.42 n. KOH bei 18°  $\epsilon_h = -0.613$  Volt, gegen  $K_2PbO_2$ - $K_2PbO_8$  +0.208, gegen  $K_2PbO_8$  -0.203, bei sinkender KOH-Konz. unedler. G. GRUBE (*Z. Elektrochem.* 28, (1922) 289). Potential in  $Na_2S_x$  ( $x \geq 1$ )-Lsg. gleich dem des Pt (und PbS). G. TRÜMPLE (*Z. physik. Chem.* 99, (1921) 9).

Zu S. 73, Z. 26 v. o. — In 0.1 n. NaSH-Lsg. 0.816 Volt (ber. 1.089). L. ROLLA (*Gazz. chim. ital.* 43, (1913) II, 545).

Zu S. 74, Z. 10 v. u. im vorletzten Absatz. — Potential in  $Pb(C_2H_5O_2)_2$



— 0.089 Volt, A. VON OETTINGEN (*J. South Africa*, Jan. u. Febr. 1899) bei S. B. CHRISTY (*Am. Chem. J.* 27, (1902) 369); in KCN [wahrscheinlichste Werte; andere s. bei VON OETTINGEN und bei CHRISTY (361, 368, 385)] nach CHRISTY (392):

|                    |         |                |                 |                  |                   |                    |                     |        |
|--------------------|---------|----------------|-----------------|------------------|-------------------|--------------------|---------------------|--------|
| Normalität des KCN | 1       | $\frac{1}{10}$ | $\frac{1}{100}$ | $\frac{1}{1000}$ | $\frac{1}{10000}$ | $\frac{1}{100000}$ | $\frac{1}{1000000}$ | Wasser |
| Volt               | + 0.200 | 0.160          | 0.110           | 0.070            | 0.050             | 0.040              | 0.040               | 0.040  |

Zu S. 74, Z. 3 v. u. im vorletzten Absatz. — Durch Bewegung wird das Potential gegen  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. um 0.002 Volt stärker positiv. Die Uebergangsschicht um das Pb herum, die durch die Bewegung aufgehoben wird, ist in W. und Säuren verdünnter als der übrige Elektrolyt, im alkal. konzentrierter. Wie Bewegung wirkt Belichtung. ST. PROCOPIU (*J. Chim. Phys.* 19, (1921) 121). — Hartes (gewalztes) Pb ist bei 20° um 0.12 Millivolt stärker negativ als das weiche. W. SPRING (*Bull. Acad. Belg.* 1903, 1074).

Zu S. 75, Z. 9 v. u. im 1. Absatz. — Wie die Zellen mit gesättigter  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lsg. [S. 75] sind auch die mit angesäuerten Sulfatlsgg. von Ni, Co, Zn oder Mn genügend konstant (von 4 bis 5 Tagen nach der Herst. an). Alle sind reproduzierbar. Mit verd. Lsgg. nimmt die EMK. nach einiger Zeit ab. Ungeeignet sind die Sulfate von K, Li, Mg, Cd. Die EMK. einer Zelle mit  $\text{CuSO}_4$  ist viel kleiner. M. G. MELLON u. W. E. HENDERSON (*J. Am. Chem. Soc.* 42, (1920) 676).

9. *Zerstäubung.* — Zu S. 76, Z. 1 im 2. Absatz. — S. a. S. 57 und S. 809.

C. *Chemisches Verhalten.* a) *Gegen Luft, Sauerstoff und Ozon.* — Zu S. 76, Z. 2 v. u. — In trockner Luft die erste deutlich sichtbare Färbung der Oberfläche in 90 Jahren. Die Anfangsgeschwindigkeit beträgt 219  $\mu\mu$ /Min. bei 15°. Bei 290° und 315° entstehen in kurzer Zeit sehr leuchtende Anlauffarben. Die Schichtdicke des Oxyds steigt bei 290° von 164  $\mu\mu$  in 0.5 Min. auf 352 in 8 Min., bei 315° von 164 in 0.5 Min. auf 387 in 4.5 Min. (ber. 168, 338; 180, 376). G. TAMMANN u. W. KÖSTER (*Z. anorg. Chem.* 123, (1922) 219, 217).

c) *Gegen Stickstoff und Stickstoffoxyde.* — Zu S. 78, Z. 9 im vorletzten Absatz. —  $\text{N}_2\text{O}$  und NO geben beim Erhitzen Anlauffarben. E. SCHRÖDER u. G. TAMMANN (*Z. anorg. Chem.* 128, (1923) 201). NO wird bei 600° langsam. bis zu 86.6% zers. E. MÜLLER u. H. BARCK (*Z. anorg. Chem.* 129, (1923) 313, 319).

d) *Gegen Schwefel, Selen und ihre gasförmigen Verbindungen.* — So lies auf S. 78, Z. 1 des letzten Absatzes.

Zu S. 78, Z. 3 im letzten Absatz. —  $\text{H}_2\text{S}$  wirkt in Ggw. von Luft bei Zimmertemp. auf Pb. Die Skala der Anlauffarben wird sehr langsam durchlaufen. TAMMANN u. KÖSTER (220).

e) *Gegen Halogene und gasförmige Halogenverbindungen.* — Zu S. 79, Z. 6 im 2. Absatz. — Feuchte Cl-, Br- und J-haltige Luft erzeugt beständige Anlauffarben. Die Farbe der Schicht wird (wie bei andern Metallen) von ihrer Dicke bedingt, die von der Zeit  $t$  nach  $y^2 = 2pt$  abhängig ist. G. TAMMANN (*Z. anorg. Chem.* 111, (1920) 176; *St. Eisen* 42, (1922) 615). Die Schichtdicke (Anlaufkonstante) nimmt bei Cl und Br mit der Zeit parabolisch, mit der Temp. stark zu, ohne unterhalb des Schmp. von ihr unabhängig zu werden. Z. B. wächst sie bei 225° (wenn Lnft durch 0.0003 g-Mol.  $\text{Cl}_2$  in 1 l W. streicht) von 245  $\mu\mu$  in 20 Sek. auf 490 in 90 Sek., bei 290° (0.0033 g-Mol.  $\text{Br}_2$ ) von 300 in 20 auf 700 in 115 Sek. (ber. im erstern Falle aus der Geschwindigkeit der Verdickung von  $28 \times 10^{-10}$  qmm/Min. 238 und 503, im letztern ans  $44 \times 10^{-10}$  297 und 710). TAMMANN u. KÖSTER (204, 207).

Zu S. 79, Z. 9 v. u. im 2. Absatz. — Die Anlaufkonstante ist von der Temp. unabhängig. Die Dicke der Anlauffschicht durch J-Dampf, die Luft aus einer Lsg. von 0.022 g-Mol.  $\text{J}_2$  und 0.06 g-Mol. KJ in 1 l entw., steigt von 164  $\mu\mu$  bei 15° und 4 Min. auf 409  $\mu\mu$  bei 167° und 25 Min. (ber. aus der Geschwindigkeit der Verdickung von  $64.8 \times 10^{-10}$  qmm/Min. 161 bis 403). TAMMANN u. KÖSTER (203).

Zu 79, Z. 5 v. u. im 2. Absatz. — HCl wird beim Erhitzen zers. Die Rk. ist umkehrbar. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] 23, (1889) 91).

Zu S. 79, Z. 11 im 2. Absatz. — Entropieänderung der Rk. mit J: R. H. GERKE (*J. Am. Chem. Soc.* 44, (1922) 1684).

h) *Gegen andere Elemente.* — Zu S. 80, Z. 3 im letzten Absatz. — 3.<sup>a</sup> Pb löst bei 1555° (Sdp.) 0.094% Graphit, bei 1415° 0.046, bei 1170° 0.024. O. RUFF u. B. BERGDAHL (*Z. anorg. Chem.* 106, (1919) 76).

Zu S. 80, Z. 10 v. u. — 6a. Ra-Emanation führt sehr schwer in C über. Aus Pb(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. entstehen sehr wenig CO<sub>2</sub> und CO. W. RAMSAY u. F. L. USHER (*Ber.* 42, (1909) 2930).

i) *Gegen Alkali- und Erdalkalihydroxyde sowie gegen Alkalisulfide.* — Zu S. 82, Z. 15 v. u. — Ueber Pb als Anode in NaOH s. S. 831.

Zu S. 82, Z. 4 v. u. — Statt „1890“ lies „890“.

k) *Gegen Ammoniak und Ammoniumsalze.* — Zu S. 83, S. 4 v. o. — Vor HODGKINSON u. BELLAIRS ist zuzufügen: „Nitrit bildet sich nicht“, hinter der Literatur (*Proc. Chem. Soc.* 11, (1895) 9).

l) *Gegen Säuren des Stickstoffs und deren Salze.* — Zu S. 83, Z. 1 im 3. Absatz. — NaN<sub>3</sub> in 30%ig. Lsg. löst bei der Elektrolyse mit 0.45 Amp./qdm eine Bleianode wenig (1.3 bzw. 5.07% der ber. Menge). Unter Gasentw. an der Anode sammelt sich unten eine gelbe Fl. an, während sich die Anode mit einem rötlichbraunen losen Ueberzug (wahrscheinlich PbN<sub>3</sub> oder einem anderen Nitrid [Azid]) bedeckt, der sich in verd. HNO<sub>3</sub> leicht, in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> langsamer unter Brausen löst. Dieser bildet sich namentlich auf Drehanoden (2 Amp./qdm), die dadurch etwas an Gew. zunehmen. J. W. TURRENTINE (*J. Am. Chem. Soc.* 33, (1911) 822).

Zu S. 83, Z. 1 im letzten Absatz. — Vollständig von HNO<sub>2</sub> freie HNO<sub>3</sub> wirkt nicht. Oxydation befördert das Lösen. Harnstoff verlangsamt es etwas. A. QUARTAROLI (*Gazz. chim. ital.* 53, (1923) I, 345).

Zu S. 84, Z. 6 v. u. im 1. Absatz. — Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und FeCl<sub>3</sub> beschleunigen die Einw. von 20%ig. HNO<sub>3</sub>. B. C. BANERJI u. N. R. DHAR (*Z. anorg. Chem.* 122, (1922) 76).

Zu S. 84, Z. 5 im letzten Absatz. — Sd. KNO<sub>3</sub>-Lsg. liefert basisches Bleinitrit-Nitrat [S. 263], auch basisches Nitrat [S. 272]. [Ueber Einw. von KNO<sub>3</sub> auf Pb s. a. S. 811.]

Zu S. 85, Z. 5 v. o. — Sd. Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. liefert basisches Bleinitrit [S. 241] oder basische Nitritnitratre [S. 242, 252]. Ueber die Einw. auf Pb bei gewöhnlicher Temp. s. a. S. 811, über die B. des Bleibaums S. 808.

m) *Gegen Säuren des Schwefels und deren Salze.* — Zu S. 86, Z. 2 v. o. — Angriff des Pb beim Konzentrieren von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: A. FRISAK (*Met. Erz* 19, (1922) 200). — Kolloide (Dextrin, Gummi, Agar) verlangsamen die Lösungsgeschwindigkeit in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.5 n.), proportional der adsorbierten Menge, ähnlich wie bei W. [S. 827]. FRIEND u. VALLANCE.

Zu S. 87, Z. 26 v. u. — Cu begünstigt (wie Zn) die Zerstörung des Pb der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Kammern. W. M. G. MCKELLAR (*J. Soc. Chem. Ind.* 40, (1921) 137). Während reines Pb mit 96%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Gas bei 190° bis 200° entw. und bei 300° bis 312° PbSO<sub>4</sub> bildet, entsteht dieses schon bei 200° in Ggw. von mehr als den geringsten Spuren Cu. Für Cu liegt die gefährliche Zone zwischen 0.03 und 0.045%. Parkes-Pb mit 0.03% Cu verhält sich etwa wie reines. D. W. JONES (*J. Soc. Chem. Ind.* 39, 221; *C.-B.* 1920, IV, 635).

Zu S. 89, Ende des vorletzten Absatzes. — Die Lsg. von Nitroschwefelsäure (NO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>H) in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird durch Pb langsam unter B. von Nitro-

sodisulfonsäure ( $\text{NO}_2\text{SO}_3\text{H}$ ) gebläut. P. SABATIER (*Compt. rend.* **123**, (1896) 255; *Bull. soc. chim.* [3] **17**, (1897) 787).

Zu S. 89, nach dem vorletzten Absatz. — 5. Salpeterschwefelsäure wirkt wenig, am wenigsten bei geringem W.-Gehalt. [Tabelle und Diagramm im Original.] P. PASCAL, GARNIER u. LABOURASSE (*Bull. soc. chim.* [4] **29**, (1921) 701).

n) *Gegen Halogensäuren und deren Salze.* — Zu S. 90, Z. 10 v. u. im 1. Absatz. — 8°. Entropieänderungen des Rkk. mit Silberhalogeniden: R. H. GERKE (*J. Am. Chem. Soc.* **44**, (1922) 1684).

o) *Gegen andere anorganische Verbindungen.* — Zu S. 90, Z. 1 v. u. — Quarzglas wird von den Dämpfen stark angegriffen. F. DAMM u. F. KRAFFT (*Ber.* **40**, (1907) 4775).

Zu S. 91, nach Z. 3 v. o. — Molybdat in HCl-Lsg. wird durch fein verteiltes Pb quantitativ zu  $\text{Mo}^{\text{III}}$ ,  $\text{SnCl}_4$  zu  $\text{SnCl}_2$  reduziert. W. D. TREADWELL (*Helv. Ch. A.* **5**, (1922) 806). — Aus geschm.  $\text{SnCl}_2$  und seinen Gemengen mit Alkalichloriden wird Sn ausgeschieden, das sich mit dem Pb legiert. L. PEETZ (*Metall.* **1**, (1904) 287). — Aus verd. Cu-Lsgg. scheidet sich rotbraunes stark bleihaltiges Cu ab. F. MYLIUS u. O. FROMM (*Ber.* **27**, (1894) 639). Aus wss.  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CuCl}_2$  und  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  fällt Cu. Bei 1 Mol.  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  in 60 l W. löst sich der Nd. ziemlich leicht vom Pb, das bei  $10^\circ$  bis  $16^\circ$  nach 14 Tagen etwa 3 At. gegen 1 At. Cu ausgetauscht hat. Die blaue Lsg. wird im verschlossenen, bis oben gefüllten Gefäß grün, dann gelb durch B. von  $\text{PbO}$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_2)(\text{NO}_3)$ , schließlich (während zugleich  $\text{N}_2\text{O}_3$  durch  $\text{NH}_3$  ersetzt wird) farblos unter B. von  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  und  $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$  (bei Spuren von Nitrit). Im Nd. findet sich neben Cu basisches Bleinitrat und grünes basisches Kupfernitrat. Weniger verd. Lsgg. (1 Mol. in 4 l W.) entw. Gas, das in 100 Vol. 83.5  $\text{N}_2\text{O}_5$ , 6.5  $\text{N}_2\text{O}$ , und 10 N enthält. J. B. SENDERENS (*Bull. soc. chim.* [3] **15**, (1896) 211 [I]).  $\text{CuSO}_4$  wird nicht angegriffen, weil sich das Pb beim Eintauchen gleich mit  $\text{PbSO}_4$  bedeckt. Ähnlich wird die Rk. in konz.  $\text{CuCl}_2$ -Lsg. aufgehalten. In sehr verd. und in  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. fällt 1 At. Pb 1 At. Cu. Nach 3 Tagen ist die Rk. noch nicht beendet, aber schon Pb (wahrscheinlich nicht nur infolge Oxydation) im Ueberschuß verbraucht. J. B. SENDERENS (*Bull. soc. chim.* [3] **17**, (1897) 272 [II]). Cu und Ag werden aus ihren [sauren] Phosphat-Lsgg. gefällt. H. W. GILLET (*J. Phys. Chem.* **13**, (1909) 338). — Geschm.  $\text{AgCl}$  liefert  $\text{PbCl}_2$ . C. TUBANDT u. S. EGGERT (*Z. anorg. Chem.* **110**, (1920) 230). Aus verd. Ag-Lsgg. fällt dunkles Ag-Pb, dem bald krist. Ag folgt. MYLIUS u. FROMM. Für die Ag-Verbb. gilt im wesentlichen dasselbe wie für die Cu-Verbb. Ein von dem Bleistabe sich leicht lösender Nd. verlangt eine Lsg. von nicht mehr als 1 Mol.  $\text{AgNO}_3$  in 20 l W. Aus dieser fällt Ag zuerst ziemlich schnell, dann sehr langsam, vollständig in 4 oder 5 Tagen, wenn auf 1 Mol.  $\text{AgNO}_3$  1 At. Pb kommt (BERGMANN verbrauchte für 216 g Ag 505, statt 414 g Pb). Die Fl. wird gelb durch  $\text{PbO}$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_2)(\text{NO}_3)$ . Dieses wird (in 14 Tagen) durch Pb weiter reduziert zu  $2\text{PbO}$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$ , sodaß der Gesamtverlust auf über  $1\frac{1}{2}$  At. Pb (für 1 At. Ag) steigt. Ein kleiner Teil des Pb bleibt in der Fl., die gleichzeitig etwas  $\text{NH}_3$  aufweist, der größere mischt sich dem Nd. als basisches Salz bei. Verd. Lsgg. (0.05 bis 0.1 Mol.  $\text{AgNO}_3$  in 1 l) entw. kein Gas, konzentriertere (0.33 Mol.) einige Blasen  $\text{N}_2\text{O}_5$ . SENDERENS (I). Die Rkk. erfolgen viel schneller (die erste in wenigen Stunden, die zweite in 2 bis 3 Tagen), als wenn von vornherein Pb auf  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  wirkt. J. B. SENDERENS (*Compt. rend.* **104**, (1887) 504). Für  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  und  $\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  gilt dasselbe wie für die Cu-Verbb. Bei sd.  $\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ -Lsg. im geschlossenen Rohr sind nach 12 Tagen 0.024 g Pb im Ueberschuß verbraucht. SENDERENS (II). Auf der photographischen Platte gibt Pb deutliche Eindrücke, wohl durch  $\delta$ -Strahlen. W. W. STRONG (*Am. Chem.*

J. 42, (1909) 147). — Verd. Au=Lsgg. scheiden tief schwarzes Au-Pb ab. MYLIUS u. FROMM.

Zu S. 91, Ende des 1. Absatzes. — Aus verd. Lsgg. fällt kristallinisches Pt-Pb mit viel Pb, ähnlich Ir-Pb. MYLIUS u. FROMM.

p) *Gegen kohlenstoffhaltige Säuren und deren Salze.* — Zu S. 91, Z. 3 im 2. Absatz. — KCN-Lsgg., durch die Wechselstrom geht, wirkt nicht oder nicht merklich. Selbst bei 100 bis 200 Amp./qdm ist die Gasentw. unbedeutend. A. BROCHET u. J. PETIT (*Bull. soc. chim.* [3] 31, (1904) 366).

Zu S. 91, Z. 5 v. u. — 7.<sup>a</sup> Citronensäurelsg. (konz.), die mit  $\text{NaNO}_3$  versetzt ist, löst. H. C. BOLTON (*Ber.* 13, (1880) 730).

q) *Gegen andere organische Stoffe.* — Zu S. 92, Z. 21 v. u. — Wrkg. in 12 Monaten in verschlossenen Röhren. Baumwollsamöl greift wenig an, Mineralschmieröl stärker als das Messing. REDWOOD.

Zu S. 93, Z. 5 v. u. im 1. Absatz. — 11.<sup>a</sup> Phenolhaltiges Urteeröl greift an (Gew.-Abnahme 1.1 mg/qcm). KAISER-WILHELM-INST. F. KOHLENF. (*Brennstoffchem.*, 1. 1. 1921; *Z. Met.* 13, (1921) 191).

Zu S. 93, Z. 3 v. u. im 1. Absatz. — 12.<sup>a</sup> Die Nitrobenzol-Reduktion durch H wird von Pb (eben aus  $\text{PbO}$  oder  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  reduziert) katalysiert. Fe begünstigt, NaOH und MgO in größeren Mengen beeinträchtigt, Cu (5%) vernichtet die Aktivität. C. O. HENKE u. O. W. BROWN (*J. Phys. Chem.* 26, (1922) 324; *C.-B.* 1923, I, 507). — 12.<sup>b</sup> Ketone werden an Pb-Kathoden in geringer Menge zu Kohlenwasserstoffen red. Nach RENGER entsteht Bleialkylen. J. TAFEL (*Ber.* 42, (1909) 3146).

Zu S. 93, Ende des 1. Absatzes. — 14. Methylenjodid wirkt unter Gasentw. V. THOMAS (*Compt. rend.* 174, (1922) 465). — [Ueber den Angriff durch organische Stoffe s. a. S. 798.]

r) *Gegen Wasser.* r<sup>1</sup>) *Gegen destilliertes.* α) *Gegen gewöhnliches destilliertes.* — Zu S. 93, Z. 3 v. u. — Der Angriff erfolgt gleichmäßig über die ganze Oberfläche, wie sonst nur bei der Korrosion von Metallen durch Säuren, weil das Gel ( $\text{Pb(OH)}_2$ ) kristallinisch wird. G. D. BENGOUGH u. J. M. STUART (*J. Inst. Met.* 28, (1922) 108).

β) *Gegen gasfreies.* — Zu S. 94, Z. 3 im 2. Absatz. — W. allein wirkt nicht. J. C. THRESH (*Analyst* 46, (1921) 270).

γ) *Bei Gehalt an Sauerstoff.* — Zu S. 95, Z. 5 v. o. — Ueber die Vorgänge bei der Oxydation des Pb s. a. S. 184, 843, 199, 852, 202 und 854.

Zu S. 95, Z. 12 v. u. — O in der Luft und im W. bewirkt nur ein Anfrassen des Pb. Es entsteht  $\text{Pb(OH)}_2$ , das sich kolloid löst. A. SCALA (*Ann. d'Ig.* 30, (1920) 35; *C.-B.* 1921, II, 103).

ε) *Bei Gehalt an Sauerstoff und Kohlendioxyd.* — Zu S. 96, Z. 3 v. u. — Der kristallinische perlmutterglänzende Ueberzug besteht zum größten Teil aus  $3\text{PbO}_2 \cdot 2\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . L. BOURGOIS (*Bull. soc. franç. minér.* 11, (1888) 224).

r<sup>3</sup>) *Gegen unreines Wasser.* 1. *Verschiedenes.* — Zu S. 99, Z. 4 im 2. Absatz. — Angriff von Pb-Röhren durch W. (Uebersicht) sowie Schutzmaßregeln gegen Vergiftung: H. KLUT (*Das Wasser* 16, (1920) 151). Im W. gel. fremde Bestandteile bilden in Ggw. von O l. Oxyde oder Hydroxyde, die bis zur Sättigung in Lsg. bleiben, wenn sich nicht andere Stoffe damit verbinden. Die Lsg. ist kolloid und so grob dispers oder leicht adsorbierbar, daß sie schon durch ein feines Papierfilter zers. wird. In Ggw. von Säuren entstehen l. Salze, die durch jedes Filter gehen, oder unl., die das Pb vor weiterm Angriff schützen. Dies kann auch durch l. Salze geschehen, wenn sie  $\text{Pb(OH)}_2$  vorfinden. THRESH.

Zu S. 99, Z. 20 v. u. — Leitungswasser, das wenig angriff, löste nach Durchlüften in 24 Stdn. bis zu 3.7 mg/l, nach Zusatz von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  nur 0.2 bis 0.3 mg. G. A. STUTTERHEIM (*Pharm. Weekbl.* 57, (1920) 530).

Zu S. 99, Z. 17 v. u. — Alkalität oder Acidität eines natürlichen W. an sich sind von geringer Bedeutung. Alkalihydroxyde vermindern nur im Ueberschuß den Betrag an  $\text{PbO}$ .  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$  und ihre Salze verhalten sich ebenso wie andere; die im Moor-W. vorkommenden Mengen wirken nicht.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Sulfate verzögern die Oxydation des Pb nicht. Dasselbe gilt von  $\text{NaCl}$  in den Mengen, wie sie im Oberflächen-W. vorkommen. Es fällt etwas Pb aus der Lsg., besonders in Ggw. von  $\text{CO}_2$ . Phosphate machen das W. dauernd trübe.  $\text{CO}_2$  trübt in wenigen Min. O-haltiges W. bei 0.1 T. in 100 000 T.; bei mehr nicht, oxydiert aber viel Pb und verwandelt in  $\text{PbCO}_3$ . Letztere Fällung wird auch durch Citronen-, Wein- und Chinasäure und ihre Salze in sehr verd. Lsg. verhindert. Ameisen-, Essig- und Benzoesäure wirken kaum.  $\text{SiO}_2$  und in mehrmals stärkerem Maße alkal. Na-Silikat verzögern die Oxydation des Pb und verhindern sein Lösen. J. C. THRESH (*Analyst* 47, (1922) 459 [II]).

Zu S. 100, Z. 14 v. u. im 1. Absatz. — Trinkwasser löst Pb durch die Ggw. von Säuren. SCALA.

Zu S. 100, Ende des 1. Absatzes. — Der Angriff durch Fl., namentlich saure, wird durch Zug unterstützt, der die entstehende interkristalline Sprödigkeit befördert. Die Körner an sich werden nicht verändert. H. S. RAWDON, A. I. KRYNITSKY u. J. F. T. BERLINER (*Chem. Met. Engng.* 26, (1922) 109). [S. a. S. 816.]

2. *Einfluß der Anionen einfacher Salze.* a) *Nitrite und Nitrate.* — Zu S. 101, Ende von Abschnitt a). — S. a. die Einw. von  $\text{NH}_4$ -Verbb. auf Pb, S. 83.

4. *Einfluß der Kationen.* β) *Calciumverbindungen.* — Zu S. 105, Z. 2 v. u. — Die Lsg. von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  greift (wie die von  $\text{NaOH}$ ) stark an, wenn nicht die Luft ausgeschlossen ist. An trocken bleibenden Orten können Bleiröhren ohne Gefahr der Zerstörung mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  oder Cement verputzt werden. M. MÜLLER (*J. prakt. Chem.* [2] 36, (1887) 317).

γ) *Eisenerbindungen.* — Zu S. 107, Z. 1 im 2. Absatz. — Enthält das W. Fe, so schlägt sich dieses auf dem Bleirohr nieder und schützt es. G. A. STUTTERHEIM (*Pharm. Weekbl.* 57, 529; *Chem. Ztg.* 44, (1920) 11, 310).

6. *Einfluß organischer Stoffe.* — Zu S. 107, Z. 3 v. u. — Kolloide (Dextrin, Gummi, Agar) erniedrigen die ätzende Wrkg. des W. bedeutend, sodaß diese z. B. bei 0.2% Agar nur 1.4% des Angriffs durch reines W. beträgt. Ist x die von 1 g Pb adsorbierte Menge Kolloid, C seine Konz. in der Lsg. und k eine Konstante, so ist  $x = k\sqrt{C}$ . Dieser Menge ist die Schutzwrgk. proportional. J. A. N. FRIEND u. R. H. VALLANCE (*J. Chem. Soc.* 121, (1922) 466).

Zu S. 108, Ende des 1. Absatzes. — Moorwässer oxydieren in 24 Stdn. 1.15 bis 13 T. Pb/100 000 T. W. Für die Einw. der einzelnen Bestandteile gilt das unter r<sup>3</sup>, 1. [s. oben] Gesagte. Carbonate vermindern die Oxydation des Pb wesentlich nur in Ggw. größerer Mengen organischer Stoffe. Viel wirksamer ist Natriumsilikat. THRESH (II, 500).

s) *Im Boden.* — Zu S. 103, Z. 4 im vorletzten Absatz. — Praktisch ist jede Zerstörung elektrol. Art. L. A. STENGER (*Chem. Met. Engng.* 22, (1920) 965); J. W. SHIPLEY (*J. Soc. Chem. Ind.* 41, (1922) 311). Die Ortsströme entstehen durch Unterschiede im Gefüge, Verunreinigungen zwischen den Kristalliten oder verschieden konz. Lsgg.  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  scheint durch B. von  $\text{PbO}$  zu schützen.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  befördert den Angriff sehr. 4 bis 10 Milliamp. zerstören kathodisches Pb nicht. SHIPLEY.

t) *Katalytische Wirkungen.* — Zn S. 108, Z. 1 im letzten Absatz. — Die Rk. zwischen H und O bei gewöhnlicher Temp. wird durch Pb-Folie nicht beschleunigt, auch nicht nach anodischer Oxydation. F. F. RUPERT (*J. Am. Chem. Soc.* 42, (1920) 407).

Zu S. 108, Z. 3 v. u. — Die Reduktion von Nitrobenzol wird katalytisch beeinflusst. Siehe S. 826. — Die Oxydation organischer Stoffe (Indigo- und Methylenblau, Malachitgrünleukobase usw.) in Gläsern, in denen Pb mit W. 8 Tage gestanden hat, ist eine katalytische Wrkg. der Ionen, die dadurch entsteht, daß (wie bei andern Metallen) kleinste Mengen Pb, die von Glas adsorbiert waren, sich lösen. W. FALTA u. M. RICHTER-QUITTNER (*Biochem. Z.* 115, (1921) 39). — Die Zuckerinversion wird in 10% ig. Lsg. bei 100° stark beschleunigt. L. LINDET (*Bull. soc. chim.* [3] 31, (1904) 476).

## Allgemeines über Legierungen und Verbindungen, teilweise einschließlich des Metalls.

**I. Legierungsfähigkeit und -art.** Zu S. 109, Z. 2 in diesem Abschnitt. — S. a. S. 159/60 und S. 836/7.

Zu S. 109, Z. 10 v. u. — Die Schmelzen mit 34.5 bis 87% Cu bilden 2 Schichten. Die Temp.-Grenzen für das Bestehen der Doppelschicht sind der Erstarrungspunkt der obern Schicht (340°) und 375°. B. BOGITSCH (*Compt. rend.* 161, (1915) 416).

Zu S. 109, Z. 3 v. u. — Die Diffusionsgeschwindigkeit von Pb in 0.1% ig. Amalgam gegen Hg beträgt bei 9.4° 1.50 ccm/Tag. W. HERZ (*Z. anorg. Chem.* 94, (1916) 20).

Zu S. 110, Ende des 1. Absatzes. — Gußzink und seine Legierungen (mit Al und Cu) dürfen nicht über 1.3% Pb enthalten. E. H. SCHULZ (*Z. Met.* 13, (1921) 177).

**II. Physikalische Eigenschaften.** — Gleich hier hinter lies auf S. 110 Z. 1 im 2. Absatz. — Radius des At. Pb 1.90 Å. W. L. BRAGG (*Phil. Mag.* [6] 40, (1920) 169). — Ein Platzwechsel der Pb-Atome im Mol. tritt nicht ein, wenn sie fest an O gekettet (wie im Tetraphenylblei und Diphenylbleinitrat), wohl aber, wenn sie abdissoziiierbar (wie im  $Pb(C_2H_3O_2)_2$ ,  $Pb(C_3H_3O_2)_4$ , Bleiformiat,  $PbCl_2$ ,  $Pb(NO_3)_2$ ) sind. G. V. HEVESY u. L. ZECHMEISTER (*Ber.* 53, (1920) 911).

A. *Mechanische Eigenschaften.* — Zu S. 110, Z. 10 im 2. Absatz. — Rotguß wird durch mehrere Hundertteile Pb besser bearbeitbar, dünner fl. und besser gießbar. Bis 6% Pb leidet die Festigkeit nicht. J. CZOCHRALSKI (*Z. Met.* 13, (1921) 171). Bis 1.5% vergrößern Festigkeit und Zähigkeit von Kanonenmetall (85 Cu, 5 Sn, 10 Zn), vermindern die Härte. Größere Mengen wirken umgekehrt. R. T. ROLFE (*Met. Ind. Lond.* 19, (1921) 253; *Engng.* 112, (1921) 580; *J. Inst. Met.* 26, (1922) 85). — Gesetzmäßigkeit der Molekularvolumina der Verb. im Vergleich zu denen anderer Elemente von gleicher Kristallform: F. A. HENGLEIN (*Z. anorg. Chem.* 120, (1922) 81).

B. *Optische Eigenschaften.* a) *Spektrum.* β) *Bogenspektrum.* — Zu S. 111, Z. 12 v. u. im 2. Absatz. — Neue Linien. Von der gesamten Menge lassen sich  $\frac{2}{3}$  in eine scharfe und eine diffuse Serie ordnen. V. THORSEN (*Naturw.* 11, (1923) 78). Im Absorptionsspektrum tritt zuerst bei 700° bis 800° eine Linie auf: 2823 Å., die dem Normalzustand des Pb-At. entspricht und die Grundlinie einer scharfen Nebenserie bei der Emission ist. W. GROTRIAN (*Naturw.* 11, (1923) 255). — Das Spektrum bevorzugt die Kathode. Werden die Pb-Salze einem wagerechten Bogen durch einen darunter brennenden Hilfslichtbogen gleichmäßig zugeführt, so ist keine Linie an der Kathode stärker als an der Anode. A. ST. C. DUNSTAN u. B. A. WOOTEN (*Astrophys. J.* 54, (1921) 65; *C.-B.* 1922, III. 322). Mit der Stromstärke ändert sich Art und Stärke der Linien.

A. DE GRAMONT (*Compt. rend.* 170, (1920) 31). Funkenlinien treten im Bogenspektrum auf bei starken el. Feldern (22 000 Volt/cm), bei einem Bogen mit hohem Widerstand und geringer Ionisation, namentlich bei Einschaltung eines Fl.-Tropfens und bei niedriger Temp. Ein kurzlebiger Bogen gibt zunächst (während der Ausbildung der Fl.-Schicht bis zu ihrer Zerstörung) Funkenlinien von etwa der Stärke wie bei Kondensatorentladungen, dann gut entwickelte Bogen- und Flammen- sowie schwache Funkenlinien. Auch in H und Leuchtgas erscheinen die Funkenlinien namentlich im Anfang. A. DE GRAMONT u. G. A. HEMSALECH (*Compt. rend.* 173, (1921) 278; *C.-B.* 1922, III, 106); HEMSALECH u. DE GRAMONT (*Phil. Mag.* [6] 43, (1922) 287).

Zu S. 111, Z. 3 v. u. im vorletzten Absatz. — Für  $\lambda = 4058$  bis 3573 zeigen im Linienspektrum die Wellenlängen der Isotopen Unterschiede. F. R. MERTON (*Proc. Roy. Soc. [A]* 96, (1920) 388; 100, (1921) 84; *C.-B.* 1920, I, 768; 1922, I, 852). Die Linien im Bandenspektrum des  $\text{PbCl}_2$  sind für gewöhnliches Pb weniger scharf als die des U-Pb und liegen bei längeren Wellen (mittlerer Unterschied etwa 0.055 Å.). Das Trägheitsmoment des Pb-Mol. ist (Quantenzahl 50)  $8.10 \cdot 10^{-39}$  g/qcm. L. GREBE u. H. KONEN (*Physikal. Z.* 22, (1921) 546; *C.-B.* 1922, I, 529).

Zu S. 111, Ende des vorletzten Absatzes. — Bogenspektrum in der Leere: J. C. McLENNAN, J. F. T. YOUNG u. H. J. C. IRETON (*Proc. Roy. Soc. [A]* 98, (1920) 95).

δ) *Funkenpektrum.* — Zu S. 112, Z. 12 im 2. Absatz. — Charakteristischste Linien im Spektrum der Mineralien besonders 665.6 (Rot), 560.7 und 537.2 (Grün), 438.6 und 424.6 (Indigo); an zweiter Stelle 600.2 (Rot), 520.1 und 500.5 (Grün), 406.2 (Violett). A. DE GRAMONT (*Bull. soc. franç. minér.* 18, (1895) 215).

Zu S. 112, Z. 18 v. u. im 2. Absatz. — Im äußersten Ultraviolett 3 oder 4 Dubletts (wie anscheinend auch im Bogenspektrum). Wellenlängen (Stärke) 1821.7 (10) u. 1796.3 (10), 1726.5 (1), 1710.9 (2), 1682.1 (4) u. 1671.6 (4), 1553.2 (3), 1439.7 (3) u. 1434.4 (3), 1406.5 (2). L. u. E. BLOCH (*Compt. rend.* 172, (1921) 803).

Zu S. 112, Z. 18 v. u. im 2. Absatz. — Die Wellenlänge von  $\lambda 4058$  ist beim gewöhnlichen Pb um 0.0044 Å. kleiner als bei Ra-Pb. W. D. HARKINS u. L. ARONBERG (*J. Am. Chem. Soc.* 42, (1920) 1328).

Zu S. 112, Z. 8 v. u. im vorletzten Absatz. — Funkenpektrum im He: McLENNAN, YOUNG u. IRETON.

ζ) *Verschiedenes.* — Zu S. 113, letzte Zeile im vorletzten Absatz. — Das X-Strahlenspektrum [s. darüber auch S. 65 u. 818] erhält scharfe Linien bei Anw. von Pb-Pulver. H. KÜSTNER (*Physikal. Z.* 23, (1922) 257). Es stimmt mit dem Corpuscularspektrum gut überein. M. DE BROGLIE (*Compt. rend.* 173, (1921) 1157). Wellenlängen in der L-Serie: D. COSTER (*Z. Phys.* 4, (1921) 183). Kritische Potentiale der M-Linien im Röntgenstrahlenspektrum: P. A. ROSS (*Phys. Rev.* [2] 18, 336; *Physikal. Ber.* 3, (1922) 490).

b) *Andere optische und Strahlungseigenschaften.* — So lies auf S. 113, Z. 1 im letzten Absatz.

Zu S. 113, Z. 6 im letzten Absatz. — At.-Refraktion (aus dem Brechungsindex des Triphenyläthylbleis)  $\text{AR}_{\text{He}} = 18.89$ . E. KRAUSE u. M. SCHMITZ (*Ber.* 52, (1919) 2150). Atomrefraktion und -dispersion sind selbst bei völlig homolog gebauten Verbb., wie den gesättigten Bleitetraalkylen mit primären Alkoholradikalen, nicht konstant. G. GRÜTTNER u. E. KRAUSE (*Ann.* 415, 338; *C.-B.* 1918, II, 888).

Zu S. 113, Z. 2 v. u. — Unter dem Einfluß von Kathodenstrahlen gibt  $\text{PbSO}_4$  bei Rotglut hell violettes Licht, mit  $\text{MnSO}_4$  gelbes (Bande von  $\lambda = 656$  bis etwa 530, Maximum bei etwa 580);  $\text{PbO} + \text{MnO}$  keine Phosphoreszenz. L. DE BOISBAUDRAN (*Compt. rend.* 103, (1886) 471).

Zu S. 114, Ende des 1. Absatzes. — Radioaktiv waren ein Bleiglanz mit Glätte aus Argentinien sowie Pyromorphit und Wulfenit aus Sardinien. L. FRANCESCONI, L. GRANATA, A. NIRDDU u. G. ANGELINO (*Gazz. chim. ital.* 48, (1918) I, 112).

D. *Magnetische Eigenschaften.* — Zu S. 115, Z. 3 v. o. — Atommagnetismus  $-0.025 \times 10^{-6}$ . ST. MEYER (*Wied. Ann.* 69, (1909) 253).

Zu S. 115, Ende des 1. Absatzes. — Diamagnetismus in den aliphatischen Organometallverb. —  $295.0 \times 10^{-7}$ , in den aromatischen  $+66.0 \times 10^{-7}$ . P. PASCAL (*Compt. rend.* 156, (1913) 1904).

E. *Elektrische Eigenschaften.* c) *Ueberspannung und Zersetzungsspannung.* — Zu S. 116, Z. 4 im letzten Absatz. — Der Wert von CASPARI für die sichtbare H-Entw. ist sicher beträchtlich zu hoch. Entladungspotential des H (n.  $H_2SO_4$ )  $+0.36$  Volt. A. COEHN mit K. DANNENBERG (*Z. physik. Chem.* 38, (1901) 618).

Zu S. 117, Z. 12 v. o. — Die Ueberspannung an amalgamiertem Pb wird genauer direkt als nach der Kommntator-Meth. best. S. DUNNILL (*J. Chem. Soc.* 119, (1921) 1081). — Die Ueberspannung des H in n.  $H_2SO_4$  wird durch den grünlichen Stoff, den NaOH aus dem  $H_2SO_4$  (78%ig.)-Auszug von Rohanthracen fällt, und durch seinen äth. Auszug (chinolinartige Derivate der Anthracen- und Phenanthrenreihe) an techn. Pb sehr wenig, an reinem erheblich erhöht. A. SIEVERTS u. P. LUEG (*Z. anorg. Chem.* 126, (1923) 219).

e) *Elektrolyt.* α) *Chemische Beschaffenheit.* α<sup>1</sup>) *Neutrale Lösungen.* — Zu S. 119, Z. 1 im letzten Absatz. — Wärmetönung bei der von Gasentw. begleiteten Elektrolyse von  $Pb(NO_3)_2$  ( $Pb(C_2H_3O_2)_2$ ) 68.07 (65.77) g.-cal.; gesamte Wärmetönung ber. 128.74 (117.86). L. BOLTZMANN (*Monatsh.* 8, (1887) 230).

Zu S. 119, Z. 5 im letzten Absatz. — Ueber die Kristalle s. a. S. 60 und 813/14.

Zu S. 120, Z. 3 v. o. — Eine an  $Pb(NO_3)_2$  2.4 n., an  $Cu(NO_3)_2$  0.6 n. Lsg. scheidet mit 2.32 Amp./qdm überwiegend Cu, mit 36 bis 73 Amp. fast nur Pb, mit höherer Stromdichte hauptsächlich Cu ab. A. GÜNTHER-SCHULZE (*Z. Elektrochem.* 28, (1922) 119). [Erklärung a. a. O., 226.] Hohe Stromdichten und starke Bewegung des Elektrolyten begünstigen die Abscheidung des Pb mit dem Cu. Das Pb des Nd. wird unter W. in wenigen Stunden oxydiert und gel. W. H. CREUTZFELDT (*Z. anorg. Chem.* 121, (1922) 25).

Zu S. 120, Z. 7 v. o. — Tropfen-Elektrolyse von  $(Ba,Pb)(NO_3)_2$ : O. LEHMANN (*Z. physik. Chem.* 4, (1889) 525).

α<sup>2</sup>) *Saure Lösungen.* — Zu S. 123, Z. 19 v. u. — Das nach MATHERS abgeschiedene Pb besteht aus einem wabenartigen Gitter mit Netzwerk in den Zellen, sodaß der Nd. nicht amorph ist. Das Kolloid im Elektrolyten verkleinert die Körner und bewirkt ein von dem gewöhnlichen verschiedenes Wachsen des Pb-Nd. In diesen geht das Kolloid als zusammenhängende Schicht. W. E. HUGHES (*J. Phys. Chem.* 26, (1922) 316).

Zu S. 127, Z. 7 v. o. — Fe wird vorher verknüpfert, um die Haftfestigkeit des Pb-Ueberzugs zu erhöhen. A. G. REEVE (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 35, (1920) 389).

Zu S. 130, Ende des 1. Absatzes. — Ans der Lsg. von 10 g  $Pb(NO_3)_2$  in 100 ccm W. mit der von 1 g Aloorückstand in 5 ccm Eisessig auf geranhter Pt-Kathode (2 Pb-Anoden in Fließpapier gewickelt) mit 0.2 Amp./qdm (2 Volt, 2 Std.) fest haftende glatte mikrokristallinische Abscheidung. S. GLASSTONE (*J. Chem. Soc.* 119, (1921) 1915).

α<sup>3</sup>) *Alkalische Lösungen und basische Salze.* — Gleich hier hinter ist auf S. 131, Z. 1 des 2. Absatzes einzufügen: — Ueber Elektrolyse von Alkalihydroxyd mit Pb-Anode s. a. S. 82, 134, 831.

Zu S. 131, Z. 6 v. u. — Eine 7.3%  $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$ , 20NaOH und 0.3 bis 1 Sandarak oder Gummi galbanum (auch Harz- und Oelsäuren) enthaltende Lsg. liefert mit höchstens 1 Amp./qdm (Anode), namentlich bei höherer Temp., einheitliche und dichte amorphe Ueberzüge. Besser ist das sanre  $PbSiF_6$ -Bad. F. C. MATHERS (*Met. Ind. N. Y.* 18, (1920) 467). [S. a. MATHERS (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 38, (1920) 121).]

α<sup>4</sup>) *Allgemeine Wirkung von Zusatzstoffen.* — Zu S. 132, Z. 2 im 2. Absatz. — Zusammenhängende Pb-Schichten sind nur bei Ggw. von Kolloiden (Gelatine, Pepton) im Bade zu erzielen. W. E. HUGHES (*Trans. Faraday Soc.* 16, (1921) 130).

δ) *Schmelzflusselektrolyse.* — Zu S. 133, Z. 9 im letzten Absatz. — Der untere stark schwankende Zers.-Punkt des  $PbCl_2$  entspricht einer durch Diffusion von Bleidampf von der Kathode zur Anode hervorgerufenen Depolarisation; der höhere, der der Dissoziation nach  $PbCl_2 \rightleftharpoons Pb + 2Cl$  entspricht, liegt scharf bei 1.2 Volt. J. FR. SACHER (*Z. anorg. Chem.* 28, (1901) 385).



Zu S. 133, Z. 13 v. u. — Die Polarisation nimmt mit steigender Temp. schnell ab, kommt aber beim Sdp. (956°) nicht auf Null. O. H. WEBER (*Z. anorg. Chem.* 21, (1899) 305).

Zu S. 134, Z. 21 v. u. im 1. Absatz. — Anodeneffekt: K. ARNDT u. H. PROBST (*Z. Elektrochem.* 29, (1923) 323).

Zu S. 134, Z. 13 v. u. im 1. Absatz. — Bei der Elektrolyse des geschm.  $PbBr_2$ , bei der die Anode nur selten erglüht, sättigt sich die Schmelze in ihrer Umgebung ziemlich schnell mit Br, das zur Kathode diffundiert und diese depolarisiert, wenn man nicht mit kleinen Stromdichten genügend kurze Zeit polarisiert. [Tabelle im Original.] EMK. der Polarisation und ihr Temp.-Koeffizient bei 474° (Schmp.) 1.0435, 0.000782; 540° 0.9915, 0.000790; 620° 0.9268, 0.000890; 700° 0.8532, 0.001120. Betrag der äußern Arbeit bei 474° 1.494, 540° 1.626. V. CZEPINSKI (*Z. anorg. Chem.* 19, (1899) 246, 253, 254).

f) *Elektroden.* α) *Anode.* α<sup>1</sup>) *Pb als Anode.* — Zu S. 135, Z. 19 v. o. — S. a. S. 860. — Polarisiert man Pb anodisch in NaOH mit steigenden Stromdichten, so geht es bei niedern (bis 0.023 Amp./qcm bei n. NaOH, 0.02 bei 6 n., 0.007 bei 9 n. und 12 n.) bei  $\epsilon_h = -0.5$  bis  $-0.6$  Volt glatt zweiwertig in Lsg. Dann treten (umso später, je verdünnter NaOH ist) auf der bis dahin blanken Anode grauschwarze Flecken auf, die schnell größer werden. Ist die gesamte Anode mit  $PbO_2$  überzogen, so wird das Potential unter Sprüngen von 1 bis 2 Volt edel, und es entwickelt sich lebhaft O, bei umso niedrigeren Stromdichten, je konzentrierter der Elektrolyt an NaOH ist. Wird jetzt die Stromdichte wieder herabgesetzt, so wird weiter bei den edlen Potentialen O entwickelt. Das Pb löst sich, so lange die Schicht des  $PbO_2$  noch porös ist oder dauernd, wenn Wechselstrom überlagert wird, im klar und farblos bleibenden Elektrolyten zu  $Na_2PbO_3$ . G. GRUBE (Verss. von E. FROMM, G. KRÖNER, G. MOTZ und F. PFUNDER) (*Z. Elektrochem.* 28, (1922) 275). [S. a. S. 519 u. 565.] — Bei hohen Stromdichten wird  $PbO_2$  auf der Anode abgelagert, und es entwickelt sich O durch Zers. des  $PbO_2$  bei einem Potential, das um 0.23 Volt stärker positiv als das zur Fällung von  $PbO_2$  aus mit  $PbO$  gesättigtem n. NaOH erforderliche ist. [Vgl. S. 131.] ELBS u. FORSELL. Die Entw. von O ist wohl bedingt durch die Zwischen-B. eines unbeständigen höhern Oxyds ( $PbO_3$ ?). [S. a. S. 863.] Bei niedrigen Stromdichten (bis 2.5 Amp./qdm) bleibt in n. NaOH das Anodenpotential  $-0.53$  Volt, d. h. es gehen  $HPbO_2$ -Ionen (neben wenig  $Pb^{++}$ ) in Lsg., während sich an der Kathode Pb unter H-Entw. ablagert. Steigt die Stromdichte (3 Amp.), so fällt nach einigen Min. die Stromstärke plötzlich auf etwa die Hälfte. Gleichzeitig bedeckt sich die Anode mit einer dunkelgrauen Haut (wahrscheinlich  $PbO_2$ ) und erlangt das Potential 0.70 Volt. Dieses muß noch weiter erhöht werden, damit sich wieder Pb, nun als  $Pb^{+++}$  und  $PbO_3^{--}$ , löst. Nach weitem wenigen Min. steigt das Anodenpotential auf 1.18 Volt, und eine schwarze Haut (sehr wahrscheinlich höheres Oxyd,  $PbO_3$ ?) überzieht allmählich die Anode. Bedeckt sie sie vollständig, so entwickelt sich O. Bei gleich bleibender Stromdichte steigt das Anodenpotential langsam auf 1.26 Volt. Bei der Selbstentladung fällt es schnell auf 0.82, dann mit einem Knick bei 0.59 langsam auf 0.29 bis 0.25 Volt (feste Lsgg. von  $PbO$ ,  $Pb_3O_4$  und  $Pb_2O_3$ ) und zuletzt schnell auf  $-0.56$ . Ist das n. NaOH mit  $PbO$  gesättigt, so treten die 3 Stufen ebenfalls auf, aber die Potentiale sind niedriger: O entwickelt sich schon bei 0.9 bis 1.0 Volt bei niedrigerer Stromdichte (0.6 bis 1.7 Amp.). Während der Entladung fällt das Potential schnell auf 0.7 bis 0.5, langsam zwischen 0.33 und 0.23 und dann wieder schnell bis  $-0.56$  Volt. S. GLASSTONE (*J. Chem. Soc.* 121, (1922) 2092). Beim Laden bildet sich nm die Anode

herum ein gelber Nd., ein Gemenge von  $Pb_2O_3 \cdot 3H_2O$  und  $2PbO \cdot H_2O$ . Ersterer entsteht durch Oxydation des Plumbits zu Plumbat und Störung ihres Gleichgewichts. GLASSTONE (2097).

$\alpha^2$ ) *Blei(4)-oxyd-Anode.* — Zu S. 136, Z. 1 im 2. Absatz. — S. a. S. 135 und 831, 228 ff. und 861 ff.

Zu S. 137, Z. 13 v. o. — An einer  $PbO_2$ -Anode steigt in n. NaOH das Potential bei sehr niedrigen Stromdichten (z. B. 0.12 Amp./qdm) allmählich von 0.72 auf 0.94 Volt. Bei letzterm bildet sich etwas höheres Oxyd ( $PbO_3$ ?) und entwickelt sich O. Wird mit 20 Amp./qdm in 10 Min. auf 1.33 Volt polarisiert und dann entladen, so tritt unter O-Entw. schneller Abfall auf 0.88 Volt, dann langsamer mit Haltepunkten bei 0.40 und 0.27 Volt ein, von denen letzterer wohl durch die Ggw. von  $Pb_2O_3$  verursacht wird. Elektrol. frisch niedergeschlagenes  $PbO_2$  zeigt etwas höhere Potentiale, wohl weil es schon  $PbO_3$  enthält. Die Ggw. von  $PbO_3$  veranlaßt sehr langsame Selbstentladung. Mit  $PbO$  gesättigtes NaOH liefert etwa dieselben Ergebnisse wie NaOH allein.  $Pb_2O_3 \cdot 3H_2O$  entsteht wie an einer Pb-Anode [s. 831]. GLASSTONE (2096).

$\alpha^3$ ) *Bleisulfid als Anode.* — Zu S. 137, Z. 1 im 2. Absatz. — S. a. S. 39.

$\beta$ ) *Kathode.*  $\beta^2$ ) *Bleisulfid-Kathode.* — Zu S. 139, Z. 1 im 2. Absatz. — S. a. S. 39.

$g$ ) *Bleiabscheidung mit innerm Strom.* — Zu S. 139, Z. 1 im letzten Absatz. — Verbleien durch *Tauchen* von Fe und Stahl in mindestens 35%ige  $Pb(C_2H_3O_2)_2$ -Lsg. R. J. SHOEMAKER für LEADIZING CO. (*Am. P.* 1371 445, 11. 12. 1920).

$E^2$ . *Andere elektrische Eigenschaften.* — Zu S. 141, Z. 1 im 2. Absatz. — Das el. Leitvermögen des Pb erfährt durch ähnliche Metalle die gleiche atomare Erniedrigung (durch In und Tl z. B. im Mittel  $0.116 \times 10^4$ ). N. KURNAKOW u. S. SHEMCHUSHINY (*Z. anorg. Chem.* 64, (1909) 157). [Weiteres s. bei den einzelnen Legierungen.]

Zu S. 141, Ende des 2. Absatzes. — Das el. besser leitende  $PbO_2$  hat (wegen der höhern Valenz des Pb) eine kleinere photoel. Emission als  $PbO$ . G. A. DIMA (*Bul. Soc. Stiinte din Cluj* 1, (1921) 63; *C.-B.* 1923, I, 1063).

III. *Chemisches Verhalten.* A. *Katalytische Wirkungen.* — Zu S. 141, Z. 1 im vorletzten Absatz. — Die B. von N-Oxyden aus Luft im el. Flammenbogen unter Benetzung der Kathode wird durch Bleisalze nicht beeinflusst. F. v. LEPEL (*Ber.* 37, (1904) 718).

Zu S. 141, Z. 5 v. u. im vorletzten Absatz. —  $Pb(C_2H_3O_2)_2$  vermindert das Okklusionsvermögen des Pd für H stark und verändert bei hoher Konz. beträchtlich die Zeit bis zur Einstellung des Gleichgew. Die katalytische Wrkg. des Pd auf die Hydrierung der Oelsäure wird (im Anfange proportional der Pb-Menge, dann viel langsamer) vermindert. E. BR. MAXTED (*J. Chem. Soc.* 119, (1921) 1280). 1 mg Pb (als Acetat) macht 8.8 mg Pt als Katalysator der Hydrierung der Oelsäure unwirksam. E. BR. MAXTED (*J. Chem. Soc.* 117, (1920) 1501). [S. a. Pt (*ds. Handb.* V, 3.)

B. *Löslichkeit.* — Zu S. 142, Ende des 1. Absatzes. — Filtrierpapier adsorbiert Pb, umso mehr, je aschereicher es ist. I. M. KOLTHOFF (*Pharm. Weekbl.* 58, (1921) 233).

Zu S. 142, Z. 8 im 2. Absatz. — Die vermehrte Löslichkeit des  $PbSO_4$  und der Bleihalogenide in Acetaten und Tartraten ist auf B. eines komplexen Ions zurückzuführen. ABEGG u. HERZ (*Chem. Praktikum*, 68); BAILEY u. CADY (*Qual. Analysis*, 119); L. KAHLBERG (*Z. physik. Chem.* 17, (1895) 577). Diese Annahme ist, wenigstens in einigen Fällen, der von NOYES u. WHITCOMB (*J. Am. Chem. Soc.* 27, (1905) 747) [s. unter  $PbSO_4$ ] auf Grund

ihrer Löslichkeitsbest. des  $\text{PbSO}_4$  aufgestellten, daß doppelte Umsetzungen mit B. von nicht ionisiertem  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  wirksam sind, vorzuziehen. KAHLBERG.

Zu S. 142, Z. 9 im 2. Absatz. — Fl.  $\text{NH}_3$  löst sehr leicht  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{PbJ}_2$ ; leicht  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ; mäßig  $\text{PbBr}_2$  und  $\text{Pb}(\text{HCO}_2)_2$ , etwas  $\text{PbCl}_2$  und [auch G. GORE (*Proc. Roy. Soc.* 21, (1873) 140)]  $\text{PbCrO}_4$ , E. C. FRANKLIN u. C. A. KRAUS (*Am. Chem. J.* 20, (1898) 828); nicht Pb, GORE,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  [auch GORE],  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{PbS}$  (natürliches),  $\text{PbSO}_4$ , FRANKLIN u. KRAUS,  $\text{PbFl}_2$ ,  $\text{Pb}(\text{JO}_3)_2$ , GORE,  $\text{PbCO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6)$ . FRANKLIN u. KRAUS.

Zu S. 142, Z. 17 im 2. Absatz. — In A. sind die Salze der gesättigten Fettsäuren weniger l. als die der ungesättigten. A. SEIDENBERG (*J. Am. Chem. Soc.* 43, (1921) 1323).

Zu S. 142, Z. 10 v. u. im 2. Absatz. — Pyridin (wasserfreies) löst  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PbBr}_2$ , sehr schwer  $\text{PbJ}_2$ ; löst nicht  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{PbFl}_2$ ,  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Pb}(\text{CN})_2$ . J. SCHROEDER (*Rkk. von Metallsalzen in Pyridin, Dissert., Gießen* 1901); A. NAUMANN mit J. SCHROEDER (*Ber.* 37, (1904) 4609).

Zu S. 142, Z. 5 v. u. im 2. Absatz. — Ueber die Löslichkeit in organischen Mitteln s. a. unter Pb und C.

C. Chemische Umsetzungen. b) Mit reduzierenden Mitteln. α) Elemente und Legierungen. — So lies auf S. 143, Z. 1 im 2. Absatz.

Zu S. 143, Z. 8 im 2. Absatz. — Elementarer H scheidet aus 0.1 n.  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  bei 240° unter einem von 150 bis 240 Atm. steigenden Druck in 18 Stdn. das Pb vollständig in Kristallen ab. Bei niedrigerer Temp. (160° bei  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ , 209° bei  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) fällt basisches Salz. [Bei gewöhnlicher scheint keine Einw. stattzufinden.] W. IPATJEW u. W. WERCHOWSKI (*Ber.* 42, (1909) 2085, 2081; *J. russ. phys. Ges.* 41, (1909) 769).

Zu S. 143, Z. 8 im 2. Absatz. — Ueber die Einw. von Metallen s. a. S. 27 u. 799, 56 u. 808, 139 u. 832, sowie bei den Nitriten, Nitraten und bei  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ .

Zu S. 143, Z. 14 im 2. Absatz. — Statt „1356“ lies „556“.

Zu S. 143, Z. 17 im 2. Absatz. — W und Mo wirken nicht auf neutrale, alkal. und saure  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. E. F. SMITH (*Z. anorg. Chem.* 1, (1892) 362).

Zu S. 143, Z. 14 v. u. — Für 1 Aeq. Pb, das aus verd.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. abgeschieden wird, gehen 3 Aeq. Zn in Lsg. BERGMANN; LAVOISIER; J. B. SENDEREENS (*Compt. rend.* 104, (1887) 504).

Zu S. 143, Z. 4 v. u. — Hinter SACKUR füge ein: (*Arb. Kais. Ges.-Amt* 22, (1904) 187).

Zu S. 144, Z. 5 v. u. im 1. Absatz. — Fe fällt aus  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsgg. ( $\frac{1}{40}$  bis 1 Mol./l, bei gewöhnlicher Temp. oder 100°, neutral oder sauer) kein Blei. J. B. SENDEREENS (*Bull. soc. chim.* [3] 15, (1896) 699). — Ni und Cu fallen Pb aus seinen Lsgg. ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ) nicht. L. NOWACK (*Z. anorg. Chem.* 113, (1920) 8).

Zu S. 144, hinter dem 1. Absatz. — Aus gesättigter  $\text{PbCl}_2$ -Lsg. fällt Fe-V Blei anscheinend nur bis 0.21 Mol. V; Fe-Si nur bei 0 bis 0.25 Mol. Si (blaugraue Schicht gegenüber dem graugelben Fe-Si), Zn-Ag bei 0.16 bis 0.29 Mol. Ag; Mn-Ag nach P. SIEBE bei 0.26 und 0.28 Mn (nicht bei 0.22 und 0.24), Mg-Ag mit 0.40 und 0.60 Mg (0.20 und 0.28 nicht); Cu-Zn mit 0.38 bis 0.52 Mol. Cu langsam.  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  bleibt in der Lsg. tagelang blank. G. TAMMANN (*Z. anorg. Chem.* 107, (1919) 125, 131, 160, 170, 233, 232).

c) Andere Umsetzungen. α) Mit Basen. — Zu S. 144, Z. 3 im vorletzten Absatz. — Aus  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  fällt  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ; mit  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  entstehen basische Salze. SCHAFFNER; OGATA u. KAI'UN. [Näheres unter Pb und O sowie N.] —  $\text{KNH}_2$  fällt aus den Lsgg. von  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{PbJ}_2$  in fl.  $\text{NH}_3$  Bleimid. E. C. FRANKLIN (*Z. anorg. Chem.* 46, (1905) 6; *J. Am. Chem. Soc.* 27, (1905) 820). [S. a. S. 239.]

Zu S. 144, Z. 3 v. u. — Frisch gefälltes  $\text{MnCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  scheidet  $\text{PbCO}_3$  ab. A. BACOVESCU u. E. VLAHUTA (*Ber.* 42, (1909) 2639). —  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  wirkt bei  $\frac{1}{4}$ stündigem Kochen auf Bleislgg. nicht, LEBAIGUE (*J. Phys.* [3] 39, 51), fällt sie in 1 Stde. teilweise, wenn es frisch abgeschieden, langsamer, wenn es wasserfrei ist. J. ALOY (*Bull. soc. chim.* [3] 27, (1902) 136).

β) *Mit Schwefel, Schwefelwasserstoff, Sulfiden, Selen und Seleniden.* — So lies auf S. 144, Z. 2 v. u. und füge gleich an: — S zers. beim Kochen mit W.  $\text{PbO}$ ,  $\text{Pb(OH)}_2$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{PbO}_2$ , leichter noch  $\text{PbCO}_3$ , auch  $\text{Pb(C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  unter B. von  $\text{PbS}$  und  $\text{PbSO}_4$ ;  $\text{Pb(NO}_3)_2$ ,  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{PbCrO}_4$  nicht. J. B. SENDEBERENS (*Bull. soc. chim.* [3] 6, (1891) 802, 804, 805).

Auf S. 145, Z. 3 v. o. lies: — [S. a. „Analytisches“ und bei  $\text{PbS}$ .]

Zu S. 145, Z. 5 v. u. im 1. Absatz. — Se fällt sd.  $\text{Pb(NO}_3)_2$ -Lsg. nicht. (Unterschied von  $\text{Ag NO}_3$ .) F. GARELLI u. A. ANGELITTI (*Atti dei Linc.* [5] 31, (1923) II, 440).

γ) *Mit Sauerstoffsäuren des Schwefels.* — Auf S. 146, Z. 2 und 1 v. u. im ersten Absatz lies: — Die Lsg. von Nitrosodisulfonsäure ( $\text{NO}_2\text{HSO}_3$ ) in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  liefert mit  $\text{PbO}$ ,  $\text{Pb(OH)}_2$  und  $\text{PbCO}_3$  unter lebhafter Einw.  $\text{PbSO}_4$ ; die von Nitroschwefelsäure ( $\text{NO}_2\text{HSO}_3$ ) wird durch  $\text{PbS}$  schwierig gebläut (B. von  $\text{NO}_2\text{HSO}_3$ ). P. SABATIER (*Compt. rend.* 122, (1896) 1537; *Bull. soc. chim.* [3] 17, (1897) 786, 788).

ε) *Mit Phosphor- und Borverbindungen.* — Zu S. 147, Z. 2 im 2. Absatz. — Phosphite geben mit  $\text{Pb(NO}_3)_2$  in der Kälte sofort einen Nd.; Pyrophosphite in sehr verd. Lsg. nicht, aber beim Kochen. So wirkt auch ein Gemisch. L. AMAT (*Compt. rend.* 110, (1890) 904).

ζ) *Mit Carbonaten und Cyanverbindungen.* — Ueber die Einw. von Carbonaten auf  $\text{Pb}$ -Lsgg. s. S. 530ff. — So lies auf S. 147 zunächst im vorletzten Absatz.

ι) *Mit verschiedenen anorganischen Stoffen.* — Zu S. 148, Z. 7 im letzten Absatz. — Wss. ( $\text{HNO}_2$ ) [wohl ( $\text{KNO}_2$ )] fällt aus  $\text{Pb(NO}_3)_2$  oder  $\text{Pb(C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  weiße Flocken, die bald in einen gelben kristallinischen Nd. (l. in  $\text{HNO}_3$  und in Essigsäure) übergehen. [S. a. S. 240.] A. THUM (*Beiträge z. Kenntnis der untersalpigen Säure, Dissert., Bern* (Prag) 1893, 54).

Zu S. 149, Ende des 1. Absatzes. —  $\text{Ag}$ -Halogenide adsorbieren aus Lsgg.  $\text{Pb}$  in derselben Weise wie sein Isotopes  $\text{Tl}$  bis zu  $0.25 \times 10^{-8}$  Millimol.l, dann weniger. K. FAJANS u. K. VON BRCKERATH (*Z. physik. Chem.* 97, 478; *C.-B.* 1921, III, 281).

κ) *Mit organischen Stoffen.* — Zu S. 149, Z. 5 im 2. Absatz. — Nitrophenole geben braunorangefarbene, meist mehr oder weniger gelbe Verb. A. E. GODDARD u. J. B. WARD (*J. Chem. Soc.* 121, 262; *C.-B.* 1922, III, 355).

Zu S. 149, Z. 9 v. u. — Cochenillelsg. färbt violett. (*Maandbl. Vervalsch.* 38, (1922) 78).

Zu S. 149, Z. 5 v. u. — Einfluß von  $\text{Pb(NO}_3)_2$  auf die Phasenumkehrung der Seifen: SH. SW. BHATNAGAR (*J. Chem. Soc.* 119, (1921) 61; *C.-B.* 1922, I, 666).

Zu S. 149, Z. 2 v. u. — Lävulose-Lsg. gibt mit  $\text{Pb(NO}_3)_2$  einen braunen Nd. von  $3\text{Pb(NO}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ; mit  $\text{PbCl}_2$  auf Zusatz von A. hellbraunes  $2\text{PbCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ; mit amkal. Bleiessig in nicht zu verd. Lsg.  $2\text{Pb(OH)}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  als dunkelgelben Nd., l. in überschüssigem Bleiessig zu einer Fl., die allmählich weinrot wird; in verd. Lsg. einen weißlich gelben Nd., der in einigen Tagen rotviolett wird. H. WINTER (*Ann.* 244, (1888) 295).

#### IV. Physiologisches Verhalten. A. Giftigkeit. a) Akute Vergiftung.

α) *Auftreten; Zustandekommen.* — Zu S. 150, Z. 11 im vorletzten Absatz. — Die mindeste osmolytische Resistenz der roten Blutkörperchen wird durch  $\text{Pb(C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. anfangs gesteigert, die höchste vermindert. Später werden beide herabgesetzt, mehr mit

steigender Temp. und Konz. des Pb. Ähnliches gilt für die Hämolyse. Diese wird bei jeder Konz. in genügend langer Zeit vollständig. V. FICI (*Folia med.* 6, (1920) 587; 7, (1921) 82, 201; *C.-B.* 1922, I, 477).

Zu S. 150, Z. 2 v. u. im vorletzten Absatz. — Massenvergiftung durch Leitungswasser und durch Mehl: A. KUTSCHERA (*Wien. klin. Wchschr.* 29, 135; *C.-B.* 1916, I, 517). — Für Tauben ist die letale Dosis 0.16 g Pb auf 1 kg. Resorption 85% der zugeführten Menge. Die Vergiftungssymptome (schnelle Abnahme des Körpergew., Durchfälle, Lähmung der Extremitäten, Gleichgew.-Störungen) werden günstig beeinflusst durch NaJ, CaS, MgSO<sub>4</sub>. Weniger giftig als Pb sind PbS, PbCl<sub>2</sub>, PbJ<sub>2</sub>, Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. P. J. HANZLIK, M. MCINTYRE u. E. PRESNO (*Proc. Soc. Exp. Biol. a. Med.* 19, 192; *C.-B.* 1922, III, 1021). Bleiglanz wirkt auf viele Tiere innerhalb bestimmter Grenzen nicht, während PbO und Pb meist tödlich sind. H. HÜTTMANN (*D. tierärztl. Wchschr.* 30, 313; *C.-B.* 1922, III, 568).

Zu S. 150, Ende des vorletzten Absatzes. — (Geschosse) L. LEWIN (*Ap. Ztg.* 31, 19; *C.-B.* 1916, I, 675).

b) *Chronische Vergiftung. β) Quellen.* — Zu S. 151, Ende dieser Zeile. — Vgl. a. Abschnitt b) und c) auf S. 23, 24 und 799.

Zu S. 152, Z. 26 v. u. — Malergewerbekrankheit durch Pb, nicht durch Terpentinöl. F. HEIM, E. AGASSE-LAFONT u. A. FEIL (*Compt. rend.* 176, (1923) 270). Mindestens ebenso gesundheitsschädlich wie die Bleifarben sind die Dünste des Terpentinöls und seiner Ersatzstoffe. B. RASSOW (*Z. angew. Chem.* 34, (1921) 490). Vergiftungen durch Pb-haltige Anstriche und Tapetenfarben: E. O. RASSER (*Chem.-techn. Wchschr.* 3, (1919) 335). Vergiftungen im Malergewerbe: ST. MIALL (*J. Soc. Chem. Ind.* 40, (1921) A. 140).

Zu S. 153, Z. 10 v. u. — Glas mit 14% Pb kann an sd. Milch beim Sterilisieren in 20 Min. bis 9 mg Pb/l abgeben. GUERBET (*J. Pharm. Chim.* [7] 18, (1918) 291; *C.-B.* 1919, I, 972). — In Bleipfannen eingesottenes Natriumchlorid ist wohl nicht völlig ungiftig. A. MARTIN (*Chem. Ztg.* 45, (1921) 953).

γ) *Giftwirkung und -Verteilung.* — Zu S. 154, Z. 11 im letzten Absatz. — In sehr vielen Fällen Ulcerationen in Magen und Duodenum. A. GLASER (*Berl. klin. Wchschr.* 58, (1921) 152).

δ) *Charakter der Giftwirkung.* — Zu S. 156, Z. 4 im vorletzten Absatz. — Blutbild und Blutkrise: H. RAUCH, V. SCHILLING (*Z. ges. exp. Med.* 28, 50; 30, (1922) 446; *C.-B.* 1922, III, 940; 1923, I, 1295). Blutunters.: J. SCHOENFELD (*Z. angew. Chem.* 27, (1914) 313). Diagnosestellung durch typische Körnelungen des Bluts. G. SEIFFERT (*Münch. Med. Wchschr.* 69, (1922) 1595; *C.-B.* 1923, II, 225). Ueber die basophil gekörnten Erythrocyten s. a. R. CRAIK, F. C. EVE (*Brit. Med. J.* 1923, I, 103, 170; *C.-B.* 1923, II, 713). Ihr schneller Nachweis: L. SCHWARZ (*Med. Klinik* 17, (1921) 659; *C.-B.* 1922, II, 178); G. SEIFFERT (*Münch. Med. Wchschr.* 68, (1921) 1580); (zweckmäßiges Härten und Färben). L. SCHWARZ u. H. HEFKE (*D. Med. Wchschr.* 49, 212; *C.-B.* 1923, II, 890). Die Vermehrung der basophilen Granula spricht nicht sicher für oder gegen Pb-Vergiftung. A. SELLERS (*J. Ind. Hyg.* 2, 361; *Ber. ges. Physiol.* 7, (1921) 312). — Außer den getüpfelten Scheiben, die im Blutausschlag auf Glas bei Färbung mit Methylenblau oder Azur auftreten, zeigt Vermehrung des Hämatorporphyrins im Harn die Vergiftung schon an, ehe der Befallene die Krankheit empfindet. P. SCHMIDT (*Sprechsaal* 47, (1914) 57). Das charakteristische Hämatorporphyrin ist spektroskopisch nachzuweisen. SEIFFERT. Seine Vermehrung im Urin ist sehr wertvoll für die Erkennung der Vergiftung. SCHWARZ u. HEFKE.

Zu S. 156, Z. 5 im vorletzten Absatz. — Natur des im Harn abgeschiedenen Porphyrins (Kotporphyrins): O. SCHUMM (*Z. physiol. Chem.* 119, 139; *C.-B.* 1922, III, 303). — Rk. der Sera gegen verschiedene Organe: J. GRÖNBERG (*Finska Läkaresällskapets Handl.* 63, 429; *C.-B.* 1922, III, 201).

e) *Bekämpfung der Bleigefahr und Ersatzmittel für Bleifarben.* — [Zu S. 156, Z. 3 im letzten Absatz. — Uebersicht: E. BREZINA (*Chem. Ztg.* 45, (1921) 600, 696); TH. M. LFGGE u. K. W. GODDLY (*Bleivergiftung u. Bleiaufnahme; ihre Symptomatologie, Pathologie u. Verhütung*, mit besond. Berücksicht. ihrer gewerb. Entstehung u. Darst. der wichtigsten gefahrbring. Verrichtungen; übersetzt von H. KATZ; hrsgb. u. mit Anmerk. versehen von L. TELEKY, Berlin 1921).

Zu S. 156, Z. 4 v. u. — Merkblatt über die Entstehung und Verhütung von Bleivergiftungen beim Lötten der REICHSARBEITSGEMEINSCHAFT CHEMIE.

Zu S. 157, Z. 4 v. o. — Reinigungsmittel: A. W. ANNERT (*Am. P.* 1439596, 17. 4. 1922; *C.-B.* 1923, II, 1195).

Zu S. 157, Z. 10 v. o. — NaJ ist Vorbeugungsmittel gegen die Vergiftung, weil das wl.  $PbJ_2$  schlechter vom Darm aufgesaugt wird. R. FRANZ (*Keram. Rdsch.* 31, (1923) 219).

Zu S. 157, Z. 18 v. o. —  $BaCO_3$  als Ersatz. Zweckmäßig mit ZnO. L. BAILLARD (*Franz. P.* 523050, 25. 8. 1920). Ersatz durch Zinkweiß und Lithopon nötig. C. PEDRAZZINI (*La Chim. e la Med. mod.* 1, (1921) 5; *C.-B.* 1922, II, 444). Zur Frage des Verbots der Bleifarben: VEREIN DEUTSCHER BLEIFARBENFABRIKANTEN (*Chem. Ztg.* 45, (1921) 865). Hygienische Notwendigkeit des Ersatzes: H. PICK (*Chem. Ztg.* 45, (1921) 865).

B. *Andere physiologische Wirkungen.* — So lies auf S. 157 im 2. Absatz statt „Autolyse“ und füge am Ende an: — Pb-Hydrosol und -Acetat in nicht toxischen Mengen verstärken die Ausscheidung von N, Harnstoff und (im großen und ganzen) Harnsäure. L. PETRI (*Biochem. Z.* 21, (1909) 551). Nach innerlichem Gebrauch von wenig  $Pb(C_2H_3O_2)_2$  findet sich Pb zum geringsten Teil, aber sehr deutlich nachweisbar, im Schweiß und Urin. G. DIESSELHORST (*Berl. klin. Wchschr.* 45, (1908) 1404). —  $Pb(C_2H_3O_2)_2$  scheint sich langsam durch den ganzen Organismus zu verbreiten, wird fast nicht absorbiert; durch die Darmschleimhaut ausgeschieden. J. CARLES, FR. LEURET u. H. BLANC (*Compt. rend. Soc. Biol.* 87, (1922) 523, 521; *C.-B.* 1923, I, 118). — Tumoren, die Ratten implantiert sind, werden durch  $Pb(NO_3)_2$  rückgebildet. A. BORREL, A. DE COULON u. L. BOEZ (*Compt. rend. Soc. Biol.* 87, (1922) 1118). Kleinste Mengen von  $Pb(NO_3)_2$  wirken sicher auf Tumoren. P. GIRARD (*Compt. rend. Soc. Biol.* 88, (1923) 487).

C. *Wirkung des Bleis auf Pflanzen, Fermente und Bakterien.* — Zu S. 158, Z. 6 v. o. — Lsg. von  $Pb(NO_3)_2$  und  $Pb(C_2H_3O_2)_2$  töten Pflanzen durch Herabsetzung der Atmung und starke Verzögerung des Wurzelwachstums, umso leichter, je jünger die Pflanzen sind. Die Entw. der Stengel wird fast völlig gehemmt. Das Pb wird von der Wurzelrinde aufgenommen, mit wachsender Verd. in abnehmendem Maße. E. BONNET (*Compt. rend.* 174, (1922) 488).

V. *Verwendung des Bleis und seiner Verbindungen.* A. *Im Laboratorium.* a) *Metall.* — Zu S. 158, Z. 7 im 3. Absatz. — Für Nutschsiebe. A. ZEHETMAYR, A. COBENZL (*Chem. Ztg.* 45, (1921) 365, 652).

Zu S. 158, Z. 6 v. u. im 3. Absatz. — Geschm. zur Best. des Werts einer Kohle für die trockene Dest. bei bestimmter Temp. THERMAL INDUSTRIAL A. CHEM. RESEARCH CO. LTD. u. J. S. MORGAN (*Engl. P.* 171282, 6. 10. 1920; *Chem. Ztg.* 46, (1922) II, 81).

Zu S. 158, Ende des 3. Absatzes. — Zu Reduktionen in der Maßanalyse. W. D. TREADWELL (*Helv. Ch. A.* 5, (1922) 806; *C.-B.* 1923, II, 1235).

b) *Verbindungen.* — Zu S. 158, Z. 4 im letzten Absatz. — Zur Fl.-Best. G. STARCK (*Z. anorg. Chem.* 70, (1911) 173).

Zu S. 159, Z. 16 v. o. —  $Pb(ClO_4)_2$  in gesättigter Lsg. als Ersatz der Touletschen Lsg. A. THIEL u. L. STOLL (*Ber.* 53, (1920) 2003).

Zu S. 159, Z. 8 v. u. im 1. Absatz. —  $PbCO_3$ -Papier für das Titrieren von Zn mit  $Na_2S$ . E. OLIVIER (*Bull. soc. chim. Belg.* 31, (1922) 102).

B. *In der Metalltechnik.* a) *Metall.* — Zu S. 159, Z. 4 im vorletzten Absatz. — Zum Ausgießen des Zwischenraums zwischen der Innenwand aus Fe-Si und der Außenwand aus Gußeisen bei säurefesten Kesseln, Rohren u. dgl. FRIEDR. KRUPP A.-G. (*D. R.-P.* 348958, 18. 6. 1918).

Zu S. 159, Z. 4 v. u. im vorletzten Absatz. — Sammelbericht: CH. BASKERVILLE (*J. Ind. Eng. Chem.* 12, (1920) 152). Verbleien schützt Fe weniger als Verzinken. W. G. KNOX (*Metal Ind. N. Y.* 18, (1920) 264). Verbleiungen sind beständig gegen die Witterung, der Verzinkung in der Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und Salzlsgg. überlegen, auch in der gegen dest. W., obgleich diese verhältnismäßig klein ist. Gegen Leitungswasser sehr beständige Ueberzüge liefert die Spritzverbleiung. Sonst steht sie der galvanischen nach,

die in vielen Fällen die Feuerverbleiung ersetzen kann. W. LANGE (*Z. Met.* 13, (1921) 271). Allseitiges Verbleien von Stäben und Hohlkörpern im Schmelzbade: F. HAUG (*D. R.-P.* 364483, 19. 7. 1921; *C.-B.* 1923, II, 188). Elektrol. Nachverbleiung zur Beseitigung der Poren in der Feuerverbleiung. BERLIN-BÜRGER-EISENWERK A.-G. (*D. R.-P.* 327218, 13. 11. 1918). — Feuerverbleiung von Fe nach vorherigem Verzinken unter Zusatz von Sn-Amalgam oder ohne Verzinken unter Zusatz von Sn-Amalgam und Zn zum Bade, von andern Metallen oder Legierungen ohne Zn. J. R. SURMANN (*D. R.-P.* 305070, 16. 10. 1917; *Zusatz* 310623, 30. 5. 1918; *D. R.-P.* 305071, 16. 10. 1917). Das Fe wird vorher mit Sb überzogen, CH. BASKERVILLE (*Am. P.* 1378439, 25. 6. 1914), mit Hg elektrol. J. H. MADDY (*Am. P.* 1379998, 11. 11. 1920).

Zu S. 159, Z. 2 v. u. im vorletzten Absatz. — Ueberzüge nach dem Spritzverf.: R. HOPFELT (*Chem. Ztg.* 47, (1923) 33). S. a. LANGE, oben.

Zu S. 159, Ende des vorletzten Absatzes. — Schmelze zum Härten von Schnelldrehstahl. A. H. d'ARCAMBAL (*Chem. Met. Engng.* 25, (1921) 1151).

b) *Legierungen.* — Gleich hier hinter füge auf S. 159, Z. 6 v. u. ein: — S. a. S. 109, 828, sowie die einzelnen Legierungen.

Zu S. 160, Z. 2 v. u. im 1. Absatz. — Ueber Zusatz für Rotguß und Kanonenmetall s. S. 828.

Zu S. 160, Ende des 1. Absatzes. — Viele Legierungen, namentlich die mit Sb und Sn, dienen als Lagermetalle (häufig Cu-haltig). Lagermetall *Thermit* ist Pb mit wenig Sn und Ni sowie noch andern Elementen. G. v. HANFFSTENGEL (*Z. Ver. d. Ing.* 67, (1923) 455). Pb-Sn-Sb, häufig mit Cu, als Lagermetall; Pb mit 33% Sn, auch noch 1% Sb, als Lot. [Reichhaltige Literatur; z. B. A. H. MUNDEY, C. C. BISSETT u. J. CARLAND (*J. Inst. Met.* 28, (1922) 146, 159).] Pb-Mg als Hartbleiersatz. [Siehe S. 596.] HANEMANN u. STOCKMEYER. [S. a. die einzelnen Legierungen.]

c) *Verbindungen.* — Zu S. 160, Z. 1 im 2. Absatz. — Verbleien durch Elektrolyse s. S. 119 ff., 830 ff. Verbleien zweckmäßig aus saurer Lsg. nach Vorverbleien im alkal. Bade. M. SCHLÖTTER (*D. R.-P.* 299791, 17. 2. 1917). El. Aufbringen einer Hg-Schicht auf Fe vor dem Verbleien. J. H. MADDY (*Am. P.* 1379998, 11. 11. 1920; *Chem. Ztg.* 46, (1922) II, 10).

Zu S. 160, Z. 5 im 2. Absatz. — Verbleien durch Erwärmen von Fe in essigsaurer  $Pb(C_2H_3O_2)_2$ -Lsg. LEADIZING Co. (*Engl. P.* 181781, 19. 2. 1921).

Zu S. 160, Z. 7 im 2. Absatz. — Verbleien durch Bleitetraäthyl, das durch Wärme oder Reduktion zers. wird. A. IMHAUSEN (*D. R.-P.* 362814, 29. 9. 1921).

Zu S. 160, Ende des 2. Absatzes. — Bleifarben als Rostschutz-Anstriche. J. F. SACHER (*Z. angew. Chem.* 35, (1922) 481). Bleiphenolate sind als Anstriche von Fe, auch zum Rostschutz verwendbar. F. FISCHER u. U. EHRHARDT (*Ges. Abh. z. Kenntnis der Kohle* 4, (1919) 264; *C.-B.* 1921, II, 854). Naphthensaures Salz als Schiffsbodenanstrich. H. BURSTIN u. GALICIA NAPHTA A.-G. [*D. P.* 319199, 22. 11. 1918]; H. BURSTIN (*Chem. Ztg.* 46, (1922) 313). Zusatz zu den Platinsalzen bei Herst. von Spiegelflächen. J. RHEINBERG (*Engl. P.* 156472, 16. 9. 1920; *Chem. Ztg.* 45, (1921) II, 165).

C. *In der Elektrotechnik.* a) *Metall.* — Zu S. 160, Z. 1 im 3. Absatz. — Element aus Na und Pb mit dazwischen geschichtetem trockenem  $PbO_2$ . SH. BRDWELL (*Lum. él.* 23, (1887) 135).

Zu S. 160, Ende des 3. Absatzes. — Elektrol. niedergeschlagenes für Telephonempfängergehäuse. SH. O. COWPER-COLES (*Engl. P.* 194062, 10. 1. 1922).

c) *Verbindungen.* — Zu S. 160, Ende des 5. Absatzes. —  $Pb_2O$  [vgl. S. 838] als Füll- und Isolierstoff, auch im Gemenge mit  $CaCO_3$  und  $SiO_2$ . PETERS.

E. *In der Gummi- und Fettindustrie.* — Zu S. 161, Z. 6 im 2. Absatz. — In Ggw. von ZnO wirkt PbO in größern Mengen (18°) kräftig und dauernd,  $Pb_3O_4$  am stärksten von allen anorganischen Beschleunigern (1% in 1 Stde. Vulkanisationsoptimum). H. A. ENDRES (*Caoutch. et Guttap.* 18, (1921) 11089; *C.-B.* 1922, II, 269).

Zu S. 161, Z. 5 v. u. im 2. Absätze. — Trockenwrkg. auf Firnisse. W. FLATT (*Farbenztg.* 26, (1020/21) 1441).

F. *In der Anstrichtechnik und der Faserstoffindustrie.* — Zu S. 161, Z. 8 im letzten Absatz. — Bei der Darst. von  $PbSO_4$  + ZnO aus Erzen muß die Sulfatierung des Zn vermieden werden durch geeignete Zufuhr von O, durch richtigen S-Gehalt der Be-

schickung (Zusatz von S-reicher Blende oder  $H_2SO_4$  oder teilweises Abrösten, sowie durch schnelle Entfernung der Farbe aus dem Oxydationsraum. NEW JERSEY ZINC CO. (*Oest. P.* 88401, 7. 7. 1920, Prior. 26. 10. 1917). Ueber *sublimiertes Bleiweiß*, ein basisches etwas Zn enthaltendes Bleisulfat s. S. 291 und Nachträge dazu, sowie Nachträge zu S. 365.

Zu S. 161, Z. 14 im letzten Absatz. —  $Pb(OH)_2$ ,  $PbCl_2$ ,  $PbCO_3$  als Bleiweißersatz. S. GANELIN (*Engl. P.* 8981, 28. 4. 1896).

Zu S. 161, Z. 14 v. n. — Geschichte der rheinischen Bleiweißindustrie seit 1850. G. A. WALTER (*Farben-Z.* 27, (1922) 1307). Eigenschaften und Verw. von Bleiweiß und Mennige. J. F. SACHER (*Farbe u. Lack* 1922, 105, 124, 130). Bleiweiß zeichnet sich vor andern weißen Farben aus durch Trocken- und Deckfähigkeit sowie Dauerhaftigkeit. BOPP (*Versamml. Ver. d. Chem.; Chem. Ztg.* 46, (1922) 618). Bleiweißfarbe mit Tung- und Sojabohnenöl sowie Gummiharz und Oellack. W. G. WRIGHT (*Am. P.* 1370575, 12. 7. 1917).

Zu S. 162, Z. 3 v. o. — Als Farbe dient  $Pb_2O$  im Gemisch mit wenig  $PbO$  (Erhitzen von  $Pb$  oder des Brandelrückstandes [Gekrätz?] in  $O$  auf 327°) und einem Bindemittel. F. PETERS für O. BRANDEBERGER (*Engl. P.* 179961, 15. 5. 1922).

Zu S. 162, Z. 7 im 2. Absatz. —  $PbSO_4$  (ans  $Pb(C_2H_3O_2)_2$  und Alaun) beim Wasserdichtmachen von Geweben. A. R. PLY (*Franz. P.* 517604, 22. 6. 1920).  $Pb_2O$  [s. oben] zum Imprägnieren. PETERS.

G. In der chemischen Technik. a) *Metall und Legierungen.* — Zn S. 162, Z. 1 im vorletzten Absatz. — Zusammenfassendes über Anw. als Konstruktionsstoff bei G. B. JONES (*Chem. Age* 4, (1921) 394).

Zu S. 162, Z. 2 im vorletzten Absatz. — Eine Eindampfpfanne verlor z. B. 0.27 kg bei Durchlauf von täglich 3 t  $H_2SO_4$ . A. FRISAK (*Met. Erz* 19, (1922) 200).

Zu S. 162, Z. 3 im vorletzten Absatz. — Einfluß des Walzens sowie des Gehalts an  $PbO$  und Verunreinigungen auf die Widerstandsfähigkeit gegen  $H_2SO_4$ . TH. FRENCH (*Met. Ind. Lond.* 21, (1922) 196; *Chem. Met. Engng.* 27, (1922) 219). — Für die  $NH_3$ -Synthese Katalysator im Gemenge mit andern Stoffen. C. URFER (*Engl. P.* 199032, 7. 6. 1923, Prior. 12. 6. 1922; *C.-B.* 1923, IV, 642).  $Pb-Mg$  zur Gewinnung von  $N$  aus Luft, von  $H$  aus  $W$ . [S. 597]. ASHCROFT.

Zu S. 162, Z. 5 im vorletzten Absatz. — Eine 2- bis 3fache Erhöhung der Festigkeit und eine 4- bis 5fache der Elastizität wird (bei großen Blechen und bei Röhren) durch Einlagen aus Eisen- oder Stahlnetz oder gelochtem Blech erreicht („armiertes“ Blei, nach *Am. P.* 1280908/9). CH. BASKERVILLE u. C. M. WALES (*Chem. Met. Engng.* 22, (1920) 1081).

Zu 162, Z. 7 im vorletzten Absatz (SCHÜLER). — Auch Zusatz 295556, 7. 10. 1915; *C.-B.* 1917, I, 151.

Zu S. 162, Z. 10 im vorletzten Absatz. — Bei der Darst. von  $KNO_2$  aus  $KNO_3$  schm. der Graugnkessel durch, wenn das geschm.  $Pb$  am Boden liegen bleibt. A. LOTTERMOSEER, E. W. ALBRECHT (*Chem. Ztg.* 45, (1921) 581, 726). — Früher zu Siedepfannen für  $NaCl$ -Langen. A. MARTIN (*Chem. Ztg.* 45, (1921) 953). — Anoden aus Elektrolyt- $Pb$ . SIMONS & HALSKE A.-G. (*D. R.-P.* 364588, 12. 7. 1921; *C.-B.* 1923, II, 172).

Zu S. 162, Z. 3 v. u. im vorletzten Absatz. — Reduktion von Aceton und andern organischen Stoffen mit wagerechten oder nahezu wagerechten  $Pb$ -Kathoden, sodaß die Bleiole von der untern wirksamen Fläche leicht abfallen. FARBENFABR. VORM. FRIEDR. BAYER & Co. (*D. R.-P.* 303303, 20. 3. 1917).

Zu S. 162, Ende des vorletzten Absatzes. — Ein  $Pb-Sb$ -Ueberzug [s. Nachtrag zu S. 698] ist bei geeignetem Verf. mech. und chem. sehr widerstandsfähig. A. BENCKE (*Met.* 1921, 4). — Für Behälter usw. kann  $Pb$  durch geschm. und langsam abgekühlten Basalt ersetzt werden. L. DRIN (*Chim. et Ind.* 7, (1922) 662).

b) *Verbindungen.* — Zn S. 163, Z. 1 v. o. —  $PbO$  in Initialzündern mit Knallquecksilber. W. C. COPE für E. J. DU PONT DE NEMOURS & Co. (*Am. P.* 1399104, 8. 1. 1918).

Zu S. 163, Z. 6 v. o. —  $PbO_2$  zur Entfernung von  $Fe^{III}$  aus  $Al_2(SO_4)_3$ -Lsgg. C. FAHLBERG (*Bull. soc. chim.* [2] 38, (1882) 155).

Zu S. 163, Z. 8 v. o. — Diaphragmen aus  $PbO_2$  (auch mit Bindemitteln) bei der Elektrolyse von Eiweiß im Gemisch mit  $(NH_4)_2SO_4$  (Serumpräparat). A. NATHANSON (*D. R.-P.* 329720, 12. 10. 1920).

Zu S. 163, Z. 10 v. o. — Bleiazid für Initialzündsätze. [S. a. S. 238 n. Nachträge.] Phlegmatisieren durch Benzol. W. ESCHBACH (*D. R.-P.* 341960, 21. 6. 1918; *Chem. Ztg.* 46, (1922) II, 90). Das  $PbN_6$  wird mit Alkali- oder Erdalkalinitraten verd. und gegebenenfalls mit  $KClO_3$  vermischt. C. CLAESSEN (*D. R.-P.* 310049, 19. 3. 1918). Für Sprengkapseln mit Trinitrophenylmethylnitramin. R. M. COOK u. B. GROTTA für ATLAS POWDER CO.



(*Am. P.* 1385245, 31. 3. 1921). Initialzündsätze aus  $\text{PbN}_3$ , Nitrokörpern und indifferenten Stoffen, namentlich für mit fl. O getränkte Patronen. W. ESCHBACH (*D. R.-P.* 305100, 1. 1. 1918; *Chem. Ztg.* 45, (1921) II, 221).

Zu S. 163, Z. 6 v. u. im 1. Absatz. —  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  zum Gewinnen der Chromate und Dichromate aus Abwässern. G. GROULARD u. H. BRAIDY (*Franz. P.* 519753, 23. 12. 1919). — Bleinitrathypophosphit im Gemenge mit  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , allein oder mit  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , dem Glaspulver beigemischt werden kann, für Zündsätze. E. RITTER VON HERZ (*D. R.-P.* 289016, 25. 7. 1913).

Zu S. 163, Ende des ersten Absatzes. — Bleitritnitroresorcinat für oder in Initialzündsätzen, RHEIN-WESTFÄL. SPRENGSTOFF-A.-G. (*D. R.-P.* 309210, 1. 5. 1918; *C.-B.* 1922, II, 1194); mit Paraffin o. ä., E. RITTER VON HERZ (*D. R.-P.* 289017, 30. 7. 1913; *Norw. P.* 31685, 11. 2. 1919; *Chem. Ztg.* 45, (1921) II, 221); als Zünder für Sprengluftpatronen, auch mit  $\text{PbN}_3$ , andern Sprengstoffen und den üblichen Bestandteilen, W. FRIEDERICH (*D. R.-P.* 339202, 26. 10. 1918); in Initialzündsätzen für Handwaffenmunition, im Gemenge mit Glaspulver oder auch noch mit  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  +  $\text{KClO}_3$ , oder mit Rhodaniden des Pb, Ba, Cu, Holzkohle, S, Nitraten und Chloraten des Ba und Sr, Peroxyden. H. T. PECK für PETERS CARTRIDGE Co. (*Engl. P.* 165069, 3. 2. 1921).

H. Verschiedenes. — a) *In der Land- und Gartenwirtschaft.* — Zu S. 163, Ende des 2. Absatzes. — Vereinzelte Vergiftungen durch Bleiarsenat: A. HAMILTON (*Chem. Trad. P.* 65, (1919) 365). Die Pb-haltigen Mittel (*Zabulon*) sind, obgleich weniger Pb auf die verschiedenen Teile der Reben und in den Wein übergeht, schädlicher als die nur As enthaltenden (Uraniagrün) wegen der schleichenden Wrkg. des Pb-Gifts. CHR. SCHÄTZLEIN (*Weinbau der Rheinpfalz* 9, 212; *C.-B.* 1921, III, 974).

c) *Im Baugewerbe.* — Zu S. 163, Ende des vorletzten Absatzes. — J. S. S. BRAMF, F. SOUTHERDEN (*J. Soc. Chem. Ind.* 37, (1918) 39, 85; *C.-B.* 1919, II, 499, 919). Bleisilikate zum Konservieren von Holz. F. BUB (*Norw. P.* 32343, 6. 9. 1919; *Chem. Ztg.* 45, (1921) II, 335).  $\text{PbCl}_2$  als Teil eines Holzimprägnierungsmittels. F. BUB (*D. R.-P.* 289505, 10. 12. 1914).

d) *In der Photographie.* — Zu S. 163, Schluß. — Ein Gemenge von  $\text{PbSO}_4$  mit Mg gibt ein starkes Blitzlicht von besonderer photochem. Wrkg. J. D. RIEDEL A.-G. (*D. R.-P.* 362349, 29. 4. 1920).

e) *In der Heilkunde.* — Zu S. 164, Z. 4 v. o. — Beim Einreiben mit Salben nimmt die Haut von Warmblütern im Tagesdurchschnitt 0.1 bis 0.2 mg Pb/qdm auf. PH. O. SÜSSMANN (*Arch. Hyg.* 90, (1921) 175).

VI. Analytisches. A. *Erkennung und Nachweis.* a) *Flammenfärbung, Spektrum, Lötrohrreaktionen und Aehnliches.* — Zu S. 164, Z. 5 im zweiten Absatz. — Durch B. von PbO im Induktionsfunken. W. N. HARTLEY (*Proc. Roy. Soc.* 46, (1889) 88). [S. a. S. 821.]

Zu S. 164, Ende des zweiten Absatzes. — Vor H. B. CORNWALL füge ein: v. KOBELL, hinter dem Literaturnachweis: durch  $\text{AgJ}$ , schneller und deutlicher beim Mischen mit etwas C, am besten im offenen Glasrohr durch die Lötrohrflamme. P. CASAMAJOR (*J. Am. Chem. Soc.* 7, (1885) 133).

b) *Mikrochemischer Nachweis.* — Zu S. 164, Z. 3 v. u. im vorletzten Absatz. — Als aus verd.  $\text{HNO}_3$  krist.  $\text{PbCrO}_4$  (Krokoit). L. BOURGEOIS (*Compt. rend.* 104, (1887) 1303; *Bull. soc. chim.* [2] 47, (1887) 884; *Bull. soc. franç. minér.* 10, (1887) 190).

c) *Makrochemische Reaktionen in Lösungen.* — Zu S. 165, Z. 4 v. o. — Als  $\text{PO}_2$  durch 3% amkal.  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf Filtrierpapier durch Bläuung von Benzidindiacetat 1:33000 nachweisbar oder (neben Bi) mit Tetramethyldiamidodiphenylmethan. F. FEIGL u. F. NEUBER (*Z. anal. Chem.* 62, (1923) 372).

Zu S. 165, Z. 10 v. o. — Elektrol. als  $\text{PbO}_2$  bis 1:200000 nachweisbar. O. SCHUMM (*Z. physiol. Chem.* 118, 189; *C.-B.* 1922, II, 674).

Zu S. 165, Z. 13 v. o. — Das Verf. von MEILLER ist gut zum Nachweis im Harn geeignet. SCHUMM.

Zu S. 165, Z. 15 v. o. — Durch festes KJ (0,2% in 2 Min.). E. C. D. MARRIAGE (*Eng. Min. J.* 111, 1031; *C.-B.* 1921, IV, 846).

d) *Nachweis im Analysengang und in besonderen Füllen.* — Zu S. 165, Z. 3 im letzten Absatz. — In der Gruppe Ag, Pb, Hg, nach Füllen mit HCl, als  $PbJ_2$ . C. KOLLO (*Bul. soc. Rom.* 2, 95; *C.-B.* 1921, II, 1043). — Bleioxyde: Im PbO Nachweis von  $PbO_2$  durch Kochen mit Anilinchlorhydrat-Lsg. und konz. HCl. W. V. MORGAN (*J. Ind. Eng. Chem.* 11, (1919) 1055). Prüfung von  $Pb_3O_4$  durch Ameisensäure. E. K. (*Chem. Ztg.* 46, (1922) 655). — Bleierze: Unterscheidung von Endlichtit und Vanadinit. A. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* 31, 44; *C.-B.* 1908, I, 1644).

Zu S. 165, Z. 7 im letzten Absatz. — In Messing und Bronze Nachweis in den bei langsamem Abkühlen an Pb angereicherten mittleren (zuweilen auch untern) Teilen des Barrens durch Aetzen der Schliche mit 10% ig.  $Na_2S$ -Lsg., wobei Pb hell bleibt. O. A. KNIGHT (*Met. Ind. Lond.* 16, (1920) 195; *C.-B.* 1921, II, 56). [Vgl. dazu F. P. GILLIGAN u. J. J. CURRAN (*Met. Ind. Lond.* 16, (1920) 509).] Mkr. im Messing durch das Auftreten besonderer Kristalle neben  $\alpha$  und  $\beta$  in den Schliften. A. DROGSETH, H. ENGELMANN u. W. GUERTLER (*Z. Met.* 13, (1921) 238).

Zu S. 166, Z. 9 v. o. — In Firnissen. H. VOLLMANN (*Farben-Z.* 27, (1922) 1943). — In Gebrauchsgegenständen in Lsg. durch  $K_2CrO_4$ , fest durch  $(NH_4)_2S$ . J. J. HANSMA (*Pharm. Weekbl.* 59, (1922) 1314; *C.-B.* 1923, II, 508).

Zu S. 166, Z. 21 v. u. im 1. Absatz. — In Wasser. Violettfärbung mit Cochenillelsg. (*Maandbl. Vervalsch.* 38, (1922) 78). Spuren in brannen torfigen Wässern: TH. TICKLE (*Analyst* 46, 240; *C.-B.* 1921, IV, 637).

Zu S. 166, Z. 13 v. u. im 1. Absatz. — Toxikologisch. Im Blut und Urin biologisch. L. SCHWARZ u. H. HEFKE (*D. Med. Wchschr.* 49, 212; *C.-B.* 1923, II, 890). [S. a. S. 156 n. 835.]

Zu S. 166, Z. 3 v. u. im 1. Absatz. — Im Harn elektrol. als  $PbO_2$ ; Kochen mit Hühnereiweiß und KOH für Spuren ungeeignet. SCHUMM.

e) *Nachweis anderer Elemente in Bleistoffen.* — Zu S. 166, Z. 2 v. u. —  $MnO_2$  im  $PbO_2$ . L. L. DE KONINCK (*Z. angew. Chem.* 1889, 4).

B. *Quantitative Bestimmungen.* — In diesem und den Abschnitten C. und D. ist unter den folgenden Stichwörtern an den angegebenen Seiten einzufügen:

b) *Sonstige Gewichtsanalyse.* 3. *Sulfid.* — S. 167. — Einw. von Chloriden und Perchloraten. L. DEDE u. P. BONIN (*Ber.* 55, (1922) 2327; *C.-B.* 1923, II, 123).

5. *Sulfat.* — S. 168. — L. W. WINKLER (*Z. angew. Chem.* 35, (1922) 662, 715; *C.-B.* 1923, II, 380, 711). Einw. von Chloriden. DEDE u. BONIN.

11<sup>a</sup>. *Molybdat.* — S. 168. — A. B. WEISER (*J. Phys. Chem.* 20, (1916) 640; *C.-B.* 1921, IV, 892).

c) *Maßanalytische Bestimmungen.* — S. 168. — Indirekt. K. JELLINEK u. H. ENS (*Z. anorg. Chem.* 124, (1922) 185; *C.-B.* 1923, II, 161).

2. *Alkalimetrisch und acidimetrisch.* — S. 168 unten lies: — Alkalien mit Phenolphthalein und Helianthin sowie beiden. H. LESCOEUR mit DELSAUX (*Bull. soc. chim.* [3] 17, (1897) 49).

4. *Mit Kaliummono- und -dichromat.* — S. 169. — Rücktitrieren von überschüssigem  $K_2CrO_4$ . O. SASSE (*Pharm. Z.* 65, (1920) 688).

5. *Mit Ammoniummolybdat.* — S. 170. — Kleine Mengen unter Zusatz von Tannin (Umschlag nach Gelb). J. H. HASTINGS (*Eng. Min. J.* 110, (1920) 867; *C.-B.* 1921, II, 284).

6. *Mit  $K_4Fe(CN)_6$ .* — S. 170. — W. D. TREADWELL u. D. CHERVET (*Helv. Ch. A.* 5, (1922) 633; *C.-B.* 1923, II, 161).

7. *Verschiedene Verfahren.* — S. 171. — Oxalat-Verf. nach elektrol. Abscheidung als  $PbO_2$ . D. A. MACINNES u. E. B. TOWNSEND (*J. Ind. Eng. Chem.* 14, 420; *C.-B.* 1922, IV, 405). — Elektrometrisch mit  $Li_2SO_4$ , I. M. KOLTHOFF (*Z. anal. Chem.* 62, 1; *C.-B.* 1923, II, 380); mit  $K_4Fe(CN)_6$  (auch neben Zn). E. MÜLLER u. K. GÄBLER (*Z. anal. Chem.* 62, 29; *C.-B.* 1923, II, 295).

d) *Kolorimetrisch.* — S. 170. — Durch  $H_2S$  einige mg Pb/l, G. A. STUTTERHEIM (*Pharm. Weckbl.* 57, 530; C.-B. 1920, IV, 171); mit Bromphenolblau als Indikator. N. EVERS (*Pharm. J.* 105, (1920) 85; C.-B. 1921, II, 56).

C. *Trennungen.* — Von — p) *Silber.* — S. 172. — Durch dessen Reduktion mit  $H_3PO_2$ . L. MOSER u. TH. KITTL (*Z. anal. Chem.* 60, 145; C.-B. IV, 492).

D. *Analyse bestimmter Stoffe.* a) *Metallisches Blei.* — S. 173. — Werkblei: Vollständige Analyse. W. STAHL (*Chem. Ztg.* 46, 409; C.-B. 1922, IV, 300; *Metallbörse* 13, 318, 366, 414; C.-B. 1923, II, 1074); (As, Sb, Sn, Al, Bi, Zn, Fe, Ni). C. C. D. (*Met. Ind. Lond.* 20, (1922) 461). Als  $PbSO_4$ . L. W. WINKLER (*Z. angew. Chem.* 35, (1922) 663). [Im Hartblei s. a. unter d, 2.)] Raff. Weichblei: Vollständige Analyse. W. STAHL (*Metallbörse* 13, 462, 510; C.-B. 1923, II, 1075). Im sublimierten Weichblei (Schnellanalyse; graphische Ermittlung). B. PAXTON (*Chem. Met. Engng.* 26, 989; C.-B. 1922, IV, 528). — Rückstände (als  $PbCl_2$ ). A. CRAIG (*Met. Ind. N. Y.* 20, (1922) 338).

b) *Bleierze und Hüttenerzeugnisse.* 1. *Trockne Proben.* γ) *Andere.* — S. 174. — HBr-Gas ist zur Best. des Sb im Bleiglanz geeignet. E. A. ATKINSON (*J. Am. Chem. Soc.* 20, (1898) 809).

2. *Nasse Proben.* — S. 174. — Als  $PbSO_4$ . MARCUS (*Met. Erz* 17, (1920) 454; C.-B. 1921, II, 920). In Konzentrat; Probieren, Titrieren mit  $NH_4$ -Molybdat. A. FIÉVET (*Bull. soc. chim. Belg.* 28, (1919) 351; C.-B. 1922, IV, 656). Vanadinit und Endlicht. P. JANNASCH u. H. E. HARWOOD (*J. prakt. Chem.* [2] 97, 93; C.-B. 1918, II, 991).

3. *Zwischenerzeugnisse und Abgänge.* — S. 174/75. — Vollständige Analyse oxydischer Zwischenprod. W. STAHL (*Chem. Ztg.* 46, 409; C.-B. 1922, IV, 300). Schlacken (auch Bleiglanz). J. H. WALTON JR. u. H. A. SCHOLZ (*Am. Chem. J.* 39, (1908) 779). Analyse des Abzugs und Abstrichs der Hütten (im wesentlichen Arsenat und Antimonat). W. STAHL (*Chem. Ztg.* 44, 649; C.-B. 1920, IV, 579). Im Zinkreichschaum. W. STAHL (*Metallbörse* 13, 702; C.-B. 1923, IV, 787).

c) *Bleibestimmung in anderen Metallen und Erzen.* 3<sup>a</sup>. *Vanadiumerze.* — S. 175. — Im Vanadinit. P. JANNASCH u. H. E. HARWOOD (*J. prakt. Chem.* [2] 97, (1918) 93).

4. *Zink.* — S. 175. — Im Zn und Cd. L. W. WINKLER (*Z. angew. Chem.* 35, (1922) 716). In hochwertigem Rohzink ( $PbS$ , Lösen in  $HNO_3$ , Kochen mit  $NH_3$ , Behandeln mit  $H_2O_2$ , Titrieren mit  $KMnO_4$ ). H. F. BRADLEY (*Chemist-Anal.* 1922, 4; C.-B. 1922, IV, 692). Im Handels-Zn elektrol. oder besser kolorimetrisch in amkal. Tartratlg. durch  $Na_2S$ . E. OLIVIER (*Ann. chim. anal. appl.* [2] 2, (1920) 199). Im Rohzink. W. STAHL (*Metallbörse* 13, (1923) 941).

d) *Analyse von Legierungen.* 2. *Antimon-Legierungen.* — Einschließlich Hartblei. — S. 175. — G. M. HOWARD (*J. Am. Chem. Soc.* 30, (1908) 378, 1789; C.-B. 1908, I, 1489; 1909, I, 580). (Hartblei mit 10% Sb + Sn), DEMOREST, C. R. McCABE (*J. Ind. Eng. Chem.* 5, 842, 9, (1917) 42; C.-B. 1913, II, 1895; 1918, I, 302); (Sb durch Titrieren mit  $KMnO_4$  oder  $KBrO_3$ ). L. BERTLAUX (*Ann. chim. anal. appl.* [2] 2, (1920) 273; *Bull. soc. chim.* [4] 27, (1920) 769; *Chim. Ind.* 4, (1920) 467; C.-B. 1920, IV, 635; 1921, II, 339). (In Geschosmetallen als  $PbCrO_4$ ). C. G. HODGSON (*Chem. N.* 118, 37; C.-B. 1919, IV, 347).

3. *Zinn-Legierungen.* — S. 176 oben. — Schnell in Lötungen jodometrisch. VAN AERDE (*J. Pharm. Belg.* 4, (1922) 909; C.-B. 1923, II, 222).

8. *Kupfer-Legierungen.* — S. 176. — Im Messing. L. W. WINKLER (*Z. angew. Chem.* 35, (1922) 716); (elektrol.). F. W. GLAZE (*J. Ind. Eng. Chem.* 13, 553; C.-B. 1921, IV, 686). — Weißmetall. [S. a. S. 175 unter d, 2.)] P. DRAWE (*Z. angew. Chem.* 31, 88; C.-B. 1918, II, 220); J. C. BENEKER (*J. Ind. Eng. Chem.* 3, (1911) 637; C.-B. 1912, I, 94); I. COMPAGNO (*Atti dei Linc.* [5] 21, I, 473; 22, II, 221; C.-B. 1912, II, 148; 1913, II, 1703); A. KLING u. A. LASSEUR (*Compt. rend.* 173, (1921) 1081; C.-B. 1922, II, 424); C. C. BISSETT (*Met. Ind. Lond.* 18, 381, 401; C.-B. 1921, IV, 492); (in Rückständen als  $PbCl_2$ ). A. CRAIG (*Met. Ind. N. Y.* 20, (1922) 338). Im Babbittmetall. J. C. WITT (*Philipp. J. Sci.* [A] 11, (1916) 169).

10. *Amalgam.* — S. 176. — Als  $PbCrO_4$ . M. G. MELLON (*J. Am. Chem. Soc.* 44, (1922) 2167; C.-B. 1923, II, 222).

e) *Untersuchung von Bleiverbindungen.* 1. *Bleiglätte.* — S. 176. — L. W. WINKLER (*Z. angew. Chem.* 35, (1922) 663); (Gesamtanalyse unreiner). W. STAHL (*Chem.*

Ztg. 45, (1921) 781).  $\text{PbO}_2$  darin kolorimetrisch durch Purpurfärbung beim Kochen mit  $\text{HCl}$  und Anilinchlorhydrat. W. v. MORGAN (*Pharm. Weekbl.* 57, (1920) 540; *Chem. Ztg.* 45, (1921) II, 209).

2. *Mennige*. — S. 176/177. — WINKLER. Jodometrisch. A. BONIS (*Ann. Fals.* 15, 157; *C.-B.* 1922, IV, 500). Best. des  $\text{Pb}$ -Gehalts. G. KAIL (*Chem. Ztg.* 46, (1922) 494).

3. *Bleiperoxyd*. — S. 177. — Jodometrisch in Ggw. von  $\text{HCl}$  und  $\text{NaCl}$ , S. GLASTONE (*J. Chem. Soc.* 119, (1921) 1997; *C.-B.* 1922, II, 1099); mit  $\text{As}_2\text{O}_3$ . C. R. SOMAYAJULU (*Proc. Sci. Assoc. Maharajah's Coll.* 1922 (Dez.), 1; *C.-B.* 1923, II, 1098). Kolorimetrisch [s. unter 1.]. VON MORGAN.

6<sup>a</sup>. *Bleifluorid*. — S. 177. — Lösen in  $\text{NaOH}$ , Fälln mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . E. BRUNNER (*Helv. Ch. A.* 3, (1920) 818; *C.-B.* 1921, IV, 558).

7<sup>a</sup>. *Bleiphosphat*. — S. 177. — Verflüchtigung von  $\text{P}_2\text{O}_5$  durch  $\text{CCl}_4$ . P. JANNASCH u. R. LEISTE (*J. prakt. Chem.* [2] 88, (1913) 129).

8. *Bleiweiß*. — S. 177. — L. W. WINKLER (*Z. angew. Chem.* 35, (1922) 663); A. SALMONY (*Chem. Ztg.* 31, 955, 971; *C.-B.* 1905, II, 356); E. M. LENOBLE (*Ann. chim. anal.* 4, 118; *C.-B.* 1899, I, 1140); (elektrol.) UTZ (*Farbenztg.* 18, 18; *C.-B.* 1912, II, 1788). Roh- und Hilfsstoffe. M. LIEBIG (*Z. angew. Chem.* 17, 1671; *C.-B.* 1904, II, 1773). — Essigsäure. L. McMASTER u. A. E. GOLDSTEIN (*J. Ind. Eng. Chem.* 12, 170; *C.-B.* 1920, IV, 44).  $\text{CaO}$ . G. J. HOUGH (*J. Ind. Eng. Chem.* 11, (1919) 767; *C.-B.* 1920, II, 693).

10. *Bleisalzlösungen*. — S. 177. — In Salzen starker Säuren durch die Leitfähigkeit. I. M. KOLTHOFF (*Pharm. Weekbl.* 57, (1920) 934; *Z. anal. Chem.* 61, (1922) 369). Fälln von  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ , Oxydieren durch  $\text{Br}$ , jodometrisch. GLASTONE. In organischen Salzen. WINKLER. Jodometrisch im Bleiessig. L. CUNY (*J. Pharm. Chim.* [7] 28, 154; *C.-B.* 1923, IV, 866). In Burow's Lsg. durch  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . J. L. MAYER (*J. Am. Pharm. Assoc.* 11, (1922) 514).

11. *Bleichromat (Chromgelb)*. — S. 178. — WINKLER.

12. *Bleiarsenate*. — S. 178. — Best. von wasserlöslichem Arsen. G. P. GRAY u. A. W. CHRISTIE (*J. Ind. Eng. Chem.* 8, (1916) 1109; *C.-B.* 1918, I, 657).

f) *Bestimmung in chemischen Fremderzeugnissen. 2. Pharmaceutische Präparate*. — S. 178. — In saurem Calciumphosphat (Cream Powder). J. MILLER (*Analyst* 48, 263; *C.-B.* 1923, IV, 562).

g) *Untersuchung von Gebrauchsgegenständen. 1. Glasuren*. — S. 178. — J. H. WALTON JR. u. H. A. SCHOLZ (*Am. Chem. J.* 39, (1908) 773).

h) *Untersuchung von Getränken und Nahrungsmitteln. — 1. Wasser*. — S. 178. — F. A. GOOCH u. J. E. WHITEFIELD (*U. S. Geol. Surv.* 1888, Heft 47); (Chromat). G. K. A. NONHEBEL (*Pharm. Weekbl.* 57, 423; *Pharm. C.-H.* 61, 481; *C.-B.* 1920, IV, 35). Spuren von  $\text{Pb}$  lassen sich durch Absorption in aschereichen Filtern anreichern, sodaß darauf Essigsäure eine genügend konz. Lsg. liefert. I. M. KOLTHOFF (*Pharm. Weekbl.* 58, (1921) 233).

i) *Physiologische Untersuchungen*. — S. 179/180. — Elektrol., A. S. MINOT (*J. Biol. Chem.* 55, 1; *C.-B.* 1923, II, 607); als  $\text{PbS}$ ,  $\text{PbCrO}_4$ ; jodometrisch. L. T. FAIRMALL (*J. Ind. Hyg.* 4, 9; *Ber. ges. Phys.* 14, 198; *C.-B.* 1922, IV, 923). In Harn, Kot und Geweben jodometrisch nach elektrol. Abscheidung von  $\text{PbO}_2$ . W. DENIS u. A. S. MINOT (*J. Biol. Chem.* 38, (1919) 449; *C.-B.* 1920, III, 680).

## Blei und Wasserstoff.

*Bleihydrid*. — Zu S. 180, Z. 7 im letzten Absatz. — Die B. an einer  $\text{Pb}$ -Kathode ist bei elektrol. Reduktion organischer Verb. anzunehmen. K. KINDLER mit O. GIESE (*Ber.* 56, (1923) 2063).

Zu S. 180, Ende. — Kurze Zusammenfassung: F. PANETH (*Z. Elektrochem.* 26, (1920) 452). — Das Glycerin im Kitt begünstigt wohl die B. durch Funkenelektrolyse. — Durch Behandlung von gekörntem  $\text{Pb}$  mit  $\text{H}$  im Plücker'schen Entladungsrohr (8 mm Druck), bei schneller Abführung des Hydrids und Ggw. von organ. Katalysatoren (z. B.  $\text{CH}_4$ ). Die Reinigung von den gleichzeitig reichlich entstehenden höhern Kohlenwasserstoffen ist bisher nicht gelungen. FR. PANETH, M. MATTHIES u. E. SCHMIDT-HEBBEL (*Ber.* 55, (1922) 777.)

## Blei und Sauerstoff.

**I. Pb<sub>2</sub>O. Blei(1)-oxyd. Bleisuboxyd.** A. *Wasserfrei.* — Zu S. 182, Z. 2 v. o. — Bei der Zers. in Pb und PbO wird Wärme frei. HERSCHKOWITSCH.

**II. PbO. Blei(2)-oxyd. Bleioxyd. Plumbooxyd.** — A. *Wasserfrei.*  
 b) *Bildung und Darstellung.* — Zu S. 182, Z. 2 v. u. im vorletzten Absatz. — B.-Wärme + 49.19 WE., M. HERSCHKOWITSCH (*Z. anorg. Chem.* 115, (1921) 159); 49.16. Dieser elektrochemische Wert ist wahrscheinlich genauer als die thermochemischen [S. 182]. S. GLASSTONE (*J. Chem. Soc.* 119, (1921) 1926 [I]).

b<sup>1</sup>) *Bildung und Darstellung im Kleinen.* α) *Amorph.* — Zu S. 182, Z. 3 im letzten Absatz. — Man verdampft Pb als Elektrode im Lichtbogen, verbläst, oxydiert den aus der regelrecht sd. Schmelze entwickelten Dampf und schlägt PbO aus dem Rauch durch Koronaentladung (12 000 bis 15 000 Volt) nieder. Enthält 0.2 bis 1% PbO<sub>2</sub>. V. KOHLSCHÜTTER u. J. L. TUSCHER (*Z. Elektrochem.* 27, (1921) 256, 243). So wird ein hoch disperses hellgelbes PbO erhalten, das Kristallformen nicht erkennen läßt. KOHLSCHÜTTER u. ROESTI (288). Beim Verdampfen von 3PbO im Induktionsfunken. HARTLEY. [Vgl. S. 821.]

Zu S. 183, Z. 26 v. o. (Darst. 7.) — Die Darst. größerer Mengen im Laboratorium ist schwierig. Beim Glühen in mäßiger Temp. bildet sich etwas Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Wird dieses durch stärkeres Glühen zers., so schm. ein Teil des PbO. J. F. SACHER (*Chem. Ztg.* 34, (1910) 1262). — Kristalle von 3PbO, H<sub>2</sub>O werden beim Erhitzen unter Beibehaltung ihrer Form gelb; ihr Pulver liefert rötlich braunes PbO. GLASSTONE (I, 1922).

Zu S. 183, Z. 7 v. u. (Darst. 11.). — Umschm. von elektrol. PbO<sub>2</sub>. V. A. KROLL (*Z. anorg. Chem.* 78, (1912) 100).

Zu S. 183, Z. 3 v. u. (Darst. 12.). — Man glüht umkrist. Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> zunächst gelinde, dann etwas stärker, aber nicht bis zum Schmelzen. C. R. A. WRIGHT u. A. P. LUFF (*J. Chem. Soc.* 33, (1878) 527). — 12<sup>a</sup>. PbCl<sub>2</sub> wird mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in Ggw. von überschüssigem CO<sub>2</sub> behandelt und PbCO<sub>3</sub> bei 300° durch überschüssigen W.-Dampf zers. W. DOMINIK (*Przemysł Chemiczny* 6, 25; C.-B. 1922, III, 237).

Zu S. 184, Z. 3 v. o. — Ueber die Darst. aus PbCO<sub>3</sub> s. Darst. 12<sup>a</sup>.

β) *Kristallinisch.* — Zu S. 184, Z. 6 im 2. Absatz (Darst. 1.). — S. a. S. 95. Es entstehen bei sorgfältigem Abhalten von CO<sub>2</sub> (Beobachtung u. Mk. an frisch gegossenen Pb-Platten, die mit HNO<sub>3</sub> angeätzt sein können) aus zunächst gebildetem PbO, 3H<sub>2</sub>O gelbe, grünlich schimmernde Kriställchen (oder Tafeln oder Häufungen) neben einer geringen Menge mennigefarbenen fein körnigen Belags, der nur an der Pb-Oberfläche auftritt. An den Ecken und Kanten der gelben Form sitzen weiße Flocken von Hydroxyd. V. KOHLSCHÜTTER u. H. ROESTI (*Ber.* 56, (1923) 285).

Zu S. 184, Z. 22 im 2. Absatz. — 4<sup>a</sup>. Hierher Darst. 8. von S. 186. Aus krist. 3PbO, H<sub>2</sub>O durch Erhitzen. [S. a. Darst. (7) unter α) auf S. 183 und oben.] Bei 110° entsteht leicht und vollständig rotes PbO in Pseudomorphosen nach 3PbO, H<sub>2</sub>O, die bei 650° unter Sinterung in pseudomorphes gelbes übergehen. [Bild im Original.] KOHLSCHÜTTER u. ROESTI (288).

Zu S. 184, Z. 2 v. u. (Darst. 5.). — Gelbgrün glänzende Kristalle nach einiger Zeit aus der Lsg. von überschüssigem 3PbO, H<sub>2</sub>O in 8 n. bis 12 n. KOH. G. GRUBE (*Z. Elektrochem.* 28, (1922) 278). Kochen von 3PbO, H<sub>2</sub>O mit überschüssiger konz. NaOH [s. a. S. 185, unten], GEUTHNER; mit so viel, daß sich eben das Hydroxyd völlig löst. Plötzliches Abkühlen gibt dann einen weißen Nd., der sofort rot (oder hell bis sehr dunkel) wird. KOHLSCHÜTTER u. ROESTI (283).

Zu S. 185, Z. 19 v. o. (Ende von Darst. 5). — Die freie Energie von  $\text{PbO} \cdot x\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PbO} + x\text{H}_2\text{O}$  (W. beim Dampfdruck von n. NaOH bei 20°) ist  $0.005 \times 2 \times 96540$  Joule. S. GLASSTONE (*J. Chem. Soc.* 121, (1922) 64 [II]).

Zu S. 185, Z. 13 v. u. (Darst. 7.). — S. a. unter c<sup>1</sup>) und c<sup>2</sup>). — Damit die B. basischen Salzes möglichst vermieden wird, gibt man die Pb-Lsg. in das  $\text{NH}_3$ . Bei Zufügen von  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  zu h.  $\text{NH}_3$ - und verd. NaOH-Lsg. krist. langsam aus der zunächst klar bleibenden Fl. nur gelbes  $\text{PbO}$ . Versetzt man je 100 ccm 3 oder 2 n.  $\text{NH}_3$  mit je 2 ccm 2 n.  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  bei 15°, so kristallisieren aus der kolloiden sich bald zu weißen Flocken ballenden Trübung an den Wandungen z. T. gelbe Flitter in fächerförmiger Gruppierung. In geringerer Menge durch 4 und 5 n.  $\text{NH}_3$ . U. Mk. blaßgelbe durchsichtige rhombische Gruppen, teilweise in charakteristischen Zwillingverwachsungen neben wenigen zinnberroten isotropen Kugeln von  $\text{PbO}$ , büschelförmig angeordneten Nadeln von  $3\text{PbO} \cdot \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und überwiegenden kreuzartigen Zwillingen des  $3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Seine Menge wird mit abnehmender  $\text{NH}_3$ -Konz. kleiner zugunsten des basischen Acetats und namentlich des gelben  $\text{PbO}$ . Die des roten bleibt annähernd gleich. Größere Mengen von rotem  $\text{PbO}$  bilden sich (nach der flockigen Zusammenballung des Hydroxyds) bei Ggw. beschränkter Mengen NaOH (z. B. 2 ccm 2 n. NaOH auf 100 ccm 2 n.  $\text{NH}_3$  und 2 ccm 2 n.  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ). Bei 1 und 2 ccm NaOH ist noch basisches Acetat vorhanden, bei 4 ccm nur  $3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Die Menge des gelben  $\text{PbO}$  nimmt mit wachsendem NaOH-Gehalt ab. Auch 5 n.  $\text{NH}_3$  mit wenig NaOH zeigt noch den Umschlag weiß  $\rightarrow$  rot; 6 n. gibt nur weiße Ndd. Bei 0.5 bis 1.5 ccm  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  (1 Stde.) ist rotes  $\text{PbO}$  in dem ungleichmäßigen gelblichen Ndd. mkr. nicht nachweisbar; bei 5 ccm entsteht ein einheitlicher weißer Nd. Dazwischen bildet sich rotes  $\text{PbO}$  im Gemenge mit weißen Prodd. Man entfernt die Beimengungen durch kurze Behandlung mit amkal. 0.2 n. Weinsäure, wäscht durch Dekantieren und trocknet in der Leere. [Mkr. Bild a. a. O.] KOHLSCHÜTTER u. ROESTI (284, 280).

Zu S. 185, Z. 11 v. u. (Darst. 7.). — a) Rötlichbraun durch allmählichen Zusatz der sd. Lsg. von 60 g Bleiacetat in 400 ccm. W. zu der sd. Lsg. von 20 g NaOH in 400 ccm W. b) Grünlich gelb durch fortgesetztes Kochen des bei 90° bereiteten Gemischs von 30 g NaOH in 200 ccm W. mit der allmählich zugefügten Lsg. von 35 g Bleiacetat in 150 ccm W. c) Rot durch 1stündiges Kochen der h. Lsg. von 120 g NaOH in 180 ccm W. mit der von 100 g Bleiacetat in 150 ccm W. unter sehr häufigem Rühren und Ersetzen des verdampfenden W. d) Rötlichbraun nach b), wenn KOH statt NaOH und unter Kochen beim Mischen. e) Gelblich grün, wenn man die Lsgg. nach d) unter dem Sdp. mischt und dann nach b) kocht. GLASSTONE (I, 1690).

Zu S. 186, Z. 2 v. o. — Neben den silberglänzenden Schuppen des gelben  $\text{PbO}$  erscheinen u. Mk. sehr wenige Kriställchen des roten, die sich optisch wie reguläre verhalten und offenbar nur Pseudomorphosen nach  $3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  sind. KOHLSCHÜTTER u. ROESTI (283).

Zu S. 186, Z. 12 v. o. — Aus  $\text{PbSO}_4$ . [Hierher S. 185, Z. 11 bis 8 v. u.]  $\text{PbSO}_4$  geht bei gewöhnlicher Temp. durch 10 n. NaOH restlos in rhombische Kristalle von gelbem  $\text{PbO}$  über, nachdem schnell vorübergehend sich  $\text{PbSO}_4$  gel. hat. KOHLSCHÜTTER u. ROESTI (287). [S. a. unter  $\text{PbSO}_4$ .]

Zu S. 186, Z. 4 v. u. im 1. Absatz. — 8.<sup>a</sup> Aus  $\text{PbCl}_2$  durch 10 n. NaOH bei gewöhnlicher Temp. fast sofort, durch 5 n. nach 1 Stde. Die Kristallform des  $\text{PbCl}_2$  bleibt erhalten. KOHLSCHÜTTER u. ROESTI (287). [S. a. unter  $\text{PbCl}_2$ .]

Zu S. 186, Ende des 1. Absatzes. — 10. Erhitzen dünner Schichten von mikrokristallinem  $\text{PbCO}_3$  auf einer Al-Platte an der Luft auf etwa 400°, von diesem und undeutlich krist. basischem Carbonat im N-Strom auf 450° liefert ohne Formänderung rotes  $\text{PbO}$ , das bei 650° in citronengelbes übergeht. KOHLSCHÜTTER u. ROESTI (288). — 11. Aus  $\text{PbCrO}_4$  durch sd. 45% ig. KOH (D. 1.47) in grünlichgrauen Flittern, D. 9.55. LACHAUD u. C. LÉPIERRE (*Bull. soc. chim.* [3] 6, (1891) 231).

b<sup>2</sup>) *Darstellung im Großen.* a) *Auf trockenem Wege.* — Zu S. 186, Z. 9 im 2. Absatz (Darst. 1.). — Das Pb wird in oxydierendem Gas bei einer Temp. vorbehandelt, bei der es von Krätze befreit werden kann. H. M. GABEL (*Am. P.* 1382282, 6. 12. 1919).

Zu S. 186, Z. 8 v. u. (Darst. 3.). — Man spritzt geschm. Pb durch feine Oeffnungen und oxydiert diese kleinsten Teilchen im Augenblick des Entstehens durch große Mengen im rechten Winkel zugeführter h. Luft (auch im Gemisch mit W.-Dampf). So völlig frei von unverändertem Blei. W. PH. THOMPSON (*D. R.-P.* 328044, 3. 2. 1916). Oxydieren von fein verteiltem Pb unter dem Schmp. mit Luft. G. SHIMADZU (*Engl. P.* 529369, 4. 1. 1921). Man oxydiert Pb-Kugeln in einer Drehtrommel durch Wärme oder Feuchtigkeit an und erhitzt dann auf weniger als 500°. G. SHIMADZU (*Engl. P.* 176924, 30. 12. 1920). Anw. von Druckluft. L. KÜBLER (*D. R.-P.* 351328, 16. 11. 1920). Zur Oxydation dient ein Gemisch von überschüssiger Luft und CO, auch in Ggw. von überhitztem Wasserdampf. L. KÜBLER (*D. R.-P.* 355649, 16. 11. 1920).

Zu S. 187, Z. 18 v. o. (Darst. 7.). — Man verflüchtigt PbS, PbCO<sub>3</sub>, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oder Pb und oxydiert. TH. GOLDSCHMIDT A.-G. (*Engl. P.* 189132, 15. 11. 1922).

Zu S. 187, Z. 3 v. u. im 1. Absatz. — 10<sup>a</sup>. Man erhitzt gekörntes trocknes basisches PbCO<sub>3</sub> in einer Drehtrommel im el. Ofen in Ggw. von Luft auf 310° zur Zerstörung organischer Beimengungen und dann unter Luftabschluß auf 600° bis 650°. H. S. REED u. H. L. PUBLow (*Am. P.* 1376581, 17. 9. 1920). [Darst. aus PbCO<sub>3</sub> s. vorher.]

c) *Eigenschaften.* c<sup>1</sup>) Arten. — Zu S. 188, Z. 1 im 2. Absatz. — S. dazu die Angaben unter b), namentlich b<sup>1</sup>, β). — Ist polymerisiert (s. Reduktion). H. HÉLIER (*Bull. soc. chim.* [3] 21, (1899) 43).

Zu S. 188, Z. 3 im 2. Absatz. — Das gelbe und das rote sind bis auf weiteres als polymorph zu betrachten, V. KOHLSCHÜTTER u. H. ROESTI (*Ber.* 56, (1923) 277); nur als verschiedene Aggregate derselben Teilchen. S. GLASSTONE (*J. Chem. Soc.* 119, (1921) 1689, 1914 [I]). Die innerhalb beider Modifikationen vorhandenen zahlreichen typischen Formen von verschiedenem Aussehen und Verhalten, die durch bestimmte Darstt. völlig reproduzierbar sind, stellen nur Bildungsformen dar mit Besonderheiten im Grad der Zerteilung und in der Art der Zusammenfassung des zerteilten Stoffs zum Körper. KOHLSCHÜTTER u. ROESTI (276).

Zu S. 188, Z. 10 im 2. Absatz. — Zwei enantiotrope Formen bestehen nach den Potentialen nicht. Die Farbe hängt nur von dem Grade der phys. Verteilung ab. Rotes gibt beim Mahlen bräunlich-gelbes; gelbes oder grünlich-gelbes bei gelindem Zerdrücken braunes. S. a. Darst. aus 3PbO, H<sub>2</sub>O [S. 843]. GLASSTONE (I, 1922).

Zu S. 188, Z. 22 des 2. Absatzes. — Gelbes entsteht (ähnlich wie durch Oxydation von Pb-Dampf) bei unmittelbarer B. aus mol. Lsg. [nach 7. unter b<sup>1</sup>, β)], rotes mit 3PbO, H<sub>2</sub>O als Zwischenverb., das nicht in erkennbaren Kristallen vorliegen darf, sondern eine bestimmte Zerteilung, zweckmäßig mit gewisser räumlicher Zusammendrängung, haben muß. Im roten sind also mehrere Mol. (3) zusammengeschlossen. Die großen Unterschiede in den Bildungsformen des PbO beruhen vielleicht auf chem. Ursachen, indem die Kondensationsprod. sich schließlich bis zu kolloiden Teilen entwickeln. Die topochem. Bedingungen der Rk. bewirken, daß bei der spontanen Umwandlung von festem Hydroxyd die B. der nach der Stufenregel zunächst zu erwartenden gelben Zwischenstufe überschlagen wird. KOHLSCHÜTTER u. ROESTI (278).

Zu S. 188, Z. 22 im zweiten Absatz. — Nach (5) unter b<sup>1</sup>, β) [S. 184] krist., nachdem reichlich Pb(OH)<sub>2</sub> nahe dem Sdp. in Lsg. gegangen ist, beim langsamen Erkalten aus 10 n. KOH gelbes PbO, aus 15 n. KOH rotes, bei dazwischen liegenden Konz. ein Gemenge, aus 3 n. KOH schwarzes oder

*stahlgraus.* Letzteres ist entweder eine dritte Abart oder oberflächlich reduziertes gelbes. M. P. APPLEBEY u. R. D. REID (*J. Chem. Soc.* 121, (1922) 2130). Nach (5) unter  $\beta^1$ ,  $\beta$ ) durch sd. Alkali gelbes oder gelblichgrünes. Nach (7) s. oben. GLASSTONE (I, 1690).

Zu S. 188, Z. 17 v. u. — Das gelbe liefert beim Zerreiben im Mörser ein bräunlichrotes Pulver durch Übergang in die rote beständige Form. APPLEBEY u. REID (2132).

Zu S. 188, Z. 13 v. u. — Von den zwei enantiotropen Modifikationen ist das rote tetragonale unter  $587^\circ$ , das gelbe rhombische über  $587^\circ$  die beständige Phase. Die Umwandlung verläuft langsam und mit starken Verzögerungen. H. C. GERMS (*Dissert., Groningen 1917*); F. M. JAEGER u. H. C. GERMS (*Z. anorg. Chem.* 119, (1921) 147). Enantiotropie besteht nicht. Die verschiedenen Eigenschaften der einzelnen Formen erklären sich durch Unterschiede in den Teilchengrößen oder durch mehr oder minder große Zusammenhäufungen. Die rote Form ändert die Farbe erst nach Erhitzen auf über  $540^\circ$ , hat aber keine bestimmte Umwandlungstemp., sondern diese liegt je nach der Verteilung bis  $650^\circ$ . GLASSTONE (I, 1914, 1920). Die Grundform ist ein braunes Pulver, dessen Teilchen von ziemlich gleichförmig  $0.7 \mu$  Dm. das letzte Prod. des Zerreibens aller Formen sind. Die gelbe Form besteht (auch nach der Löslichkeit in NaOH) lediglich aus Zusammenhäufungen (10 bis  $20 \mu$  Dm.) dieser kleinen Teilchen, die nahezu dieselben wie die der fein verteilten roten Form sind und sich beim Erhitzen auf  $700^\circ$  und nachherigen Abkühlen aus der gröbern roten Form (3 bis  $5 \mu$ ) zusammenballen. Letztere zerfallen durch gelinden Druck leicht in feinere Teilchen ( $0.7$  bis  $1.5 \mu$ ), aus denen auch die rötlichbraune Form und wahrscheinlich das braune Pulver besteht, das beim Zerdrücken der gelben Form zwischen Papier oder im Mörser erhalten wird. Alle Proben enthalten vielleicht kleinere Teilchen als  $0.7 \mu$ . Den verschiedenen Teilchengrößen entsprechen die Löslichkeiten in NaOH [s. weiter unten]. GLASSTONE (I, 1691). Die rote Form hat die kleinsten Teilchen. APPLEBEY u. REID (2132).

Zu S. 188, Z. 10 v. u. — Gelbes wird in schm.  $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$  rot infolge Aenderung seiner Kristallform.  $\text{Pb}_2\text{O}_4$  entsteht nicht. J. F. G. HICKS (*J. Phys. Chem.* 25, (1921) 545).

Zu S. 188, Z. 7 v. u. — Der Farbe des braunroten (Farbkörper 10 g a), das durch Verreiben von sehr feinem gelbem erhalten wird, entspricht die (Farbkörper 10 g b) des nach (1<sup>a</sup>) unter a) entstehenden. Es ist außerordentlich fein verteilt und von sehr großer zugänglicher Oberfläche, das anodisch erzeugte voluminöser (1 ccm =  $0.8326$  g) als das kathodische (1 ccm =  $0.5610$  oder  $0.4641$  g). Verblasen mit  $\text{CO}_2$  statt mit Luft liefert aus einem feinem Rauch ein helleres Prod. von großem Pulvervol. (1 ccm =  $0.335$  g), das durch die l. Gasabsorptionsschicht sehr viel leichter benetzbar und weniger lichtempfindlich ist. Verblasen mit O bewirkt keine auffallende Aenderung und keine Steigerung des Gehalt an  $\text{PbO}_2$ . Das mit  $\text{NH}_3$  liefert ein tief graues viel leicht oxydierbares Pb enthaltendes Prod. KOMLSCHÜTTER u. TUSCHER (243).

Zu S. 188, Z. 4 v. u. — Die rote Farbe geht leicht in braun und hellgelb über. APPLEBEY u. REID.

Zu S. 189, Ende des ersten Absatzes. — Ueber Umwandlung des roten s. oben. Das durch feines Mahlen von gelbem erhaltene *braune* wird gelb nach Erhitzen auf  $540^\circ$ . Umwandlungspunkte zwischen  $500^\circ$  und  $600^\circ$  sowie bei  $350^\circ$  scheinen nicht zu bestehen. Die Farbenänderung beruht nicht auf der Zwischen-B. von  $\text{Pb}_2\text{O}_4$ . GLASSTONE (I, 1920). Das *schwarze* wird beim Zerreiben im Mörser gelb, dann rötlichbraun, schließlich von hellroten Streifen



durchzogen. Eine gleichmäßige rote M. konnte nicht erhalten werden, setzt sich aber nach dem Schütteln mit W. als obere Schicht ab. APPLEBEY u. REID (2132).

c<sup>2</sup>) *Physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 189, Z. 2 im 2. Absatz. — Nach J. E. BARNARD scheint der Grundkristall aller Arten immer tetragonal zu sein. Die gelben und gelblich grünen Formen sind Häufungen. GLASSTONE (1922).

Zu S. 189, Z. 14 im 2. Absatz. — Zusammenhang zwischen Symmetriegröße der Kristalle und chem. Zus. (Komplexsymbol): E. v. FEDOROW (*Z. Kryst.* 53, (1914) 361). — Das gelbe bildet nach T. V. BARKER lange stark doppelbrechende und gerade auslöschende Tafeln. System noch zweifelhaft. APPLEBEY u. REID (2132). Die gelben rhombischen Tafeln sind polychroitisch (blaußgrau, hellgelb), sehr stark doppelbrechend; lagern sich zu je zweien unter 90°, noch häufiger unter 60° (in Form des Andreaskreuzes) oder zu noch mehreren aneinander. P. TERMIER (*Bull. soc. franç. minér.* 18, (1895) 378).

Zu S. 189, Z. 18 im zweiten Absatz. — Das rote tetragonale bildet sehr schwach doppelbrechende kleine basische Oktaeder, die sich zu Kränzen oder Spielern aneinander lagern. Im Anfange der Kristallisation Sterne oder quadratische hohle Zellen. TERMIER (377). Die viereckigen in Berührung mit der Mutterlauge schön irisierenden Platten des roten, das auch alle Uebergänge über Braun nach Gelb zeigen kann, sind wahrscheinlich tetragonal. BARKER bei APPLEBEY u. REID (2132). Das rote erscheint beim Kochen von  $Pb(C_2H_3O_2)_2$  mit  $Ba(OH)_2$  oder von  $3PbO, H_2O$  mit konz. NaOH in Pseudomorphosen nach  $3PbO, H_2O$ , d. h. in Durchkreuzungszwillingen, die bei weiterer Einw. der NaOH die Umrisse quadratischer Tafeln annehmen können. Diese zeigen zwischen gekreuzten Nicols keine Auslöschungsmaxima, im konvergent polarisierten Licht das Interferenzbild optisch einachsiger Kristalle. Letzteres braucht nicht notwendigerweise auf Zugehörigkeit zum tetragonalen System zu weisen, sondern kann auf Aggregatpolarisation beruhen, wie sie sich auch sonst bei dispersen Gebilden findet. KOHLSCHÜTTER u. ROESTI (283). Nach ( $\alpha^a$ ) unter  $b^1, \beta$ ) in Pseudomorphosen nach  $PbCl_2$ . KOHLSCHÜTTER u. ROESTI (287).

Zu S. 189, Z. 19 im 2. Absatz. — Kontraktion bei B. aus den Elementen 31%. N. BEKETOW (*J. russ. phys. Ges.; Ber.* 20, (1887) Ref., 189). Die D. hängt, ohne erkennbare Gesetzmäßigkeiten, von der Darst. ab; z. B. D.<sub>4</sub><sup>20</sup> für rotes, durch Kochen der h. Mischung von NaOH- und  $Pb(C_2H_3O_2)_2$ -Lsg. erhaltenes 9.28; für rötlich-braunes gefälltes 9.20, durch Mahlen des gelben erhaltenes 9.33; für gelbes, beim Erhitzen von rotem entstandenes 9.53; beim Erhitzen von käuflichem gebildetes 9.20. GLASSTONE (I, 1920).

Zu S. 189, Z. 21 im zweiten Absatz. — D. des gelben 8.70, des roten 9.27 (beide naß dargest.). APPLEBEY u. REID (2132). D. [des gelben] 9.375; Aeq.-Vol. 23.8. P. NIGGLI (*Z. Kryst.* 56, (1921/22) 42). Daß [nach dieser Angabe und nach anderen] das gelbe eine höhere D. als das rote hat, ist an sich nicht wahrscheinlich. Sie dürfte durch Sinterung bedingt sein. KOHLSCHÜTTER u. ROESTI (288).

Zu S. 189, Z. 19 v. u. — Durch Zermahlen nimmt die scheinbare D. der schweren kristallinischen Bleioxyde zunächst ab, dann (anfänglich schnell, später langsamer) zu, bis ein Grenzwert erreicht ist; die der leichten amorphen Oxyde von Anfang an zu. O. W. BROWN, S. V. COOK u. J. C. WARNER (*J. Phys. Chem.* 26, (1922) 477). — Erhitzen auf 500° ändert das Vol. von gewöhnlichem Massicot nicht, sintert das nach (1<sup>a</sup>) erhaltene zu 43.5%. KOHLSCHÜTTER u. TUSCHER (244).

Zu S. 189, Z. 12 v. u. — Ballt bei 410° zusammen. G. TAMMANN u. Q. A. MANSURI (*Z. anorg. Chem.* 126, (1923) 121).

Zu S. 189, Z. 8 v. u. — Spez. Wärme (und Mol.-Wärme) von geschm. Bleiglätte 0.0509 (11.4), REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 1, (1841) 129); von krist. pulveriger 0.0512 (11.4), REGNAULT, 0.0553 (12.3) (19° bis 51°). H. KOPP (*Ann., Suppl.* 3, (1864/5) 80, 294).

Zu S. 189, Z. 2 v. u. — Spez. und Mol.-Wärme bei den abs. Temp. T° nach SCHWERS bei W. NERNST u. F. SCHWERS (*Ber. Berl. Akad.* 1914, 368):

|    |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| T° | 21.3  | 25.0  | 30.5  | 37.1  | 42.1  | 52.5  | 67.0  | 79.8  | 92.7  |
| c  | 0.315 | 0.396 | 0.503 | 0.612 | 0.701 | 0.847 | 1.012 | 1.170 | 1.305 |
| C  | 1.55  | 1.95  | 2.47  | 3.01  | 3.45  | 4.17  | 4.98  | 5.76  | 6.42  |

Zu S. 189, Z. 1 v. u. — Bildungswärme (elektrochem. bestimmt) für das rote 49.61 WE. GLASSTONE (I, 1914).

Auf S. 190, Z. 6 v. o. lies: — Schmp. des bräunlichgelben kristallinen von C. A. F. Kahlbaum, das durch geringe Mengen Pb verunreinigt ist und bei 600° 0.24% verliert, in der Hitze rot, nach dem Erkalten hellgelb und ohne Rückstand von PbO<sub>2</sub> klar l. in verd. HNO<sub>3</sub> ist, 835°, mit möglicher Unsicherheit von wenigen Graden durch die nicht zu vermeidende Verunreinigung mit SiO<sub>2</sub> aus dem Tiegel. R. RUER (*Z. anorg. Chem.* 49, (1906) 369).

Zu S. 190, Z. 13 v. o. — Schmp. (des durch Glühen aus reinem Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und des aus sd. wss. Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> durch NaOH erhaltenen) 879°. In oxydierender Atm. werden reine Pt-Tiegel nicht merklich angegriffen. Die Form der Erhitzungskurven ist stark von Verunreinigungen abhängig. Auf den Abkühlungskurven Unterkühlungen von 5 bis 20°. Schmelzwärme beträchtlich. GERMS; JAEGER u. GERMS.

Zu S. 190, Z. 14 v. o. — Schmp. 870°. L. BELLADEN (*Gazz. chim. ital.* 52, (1922) II, 160).

Zu S. 190, Z. 12 v. u. — Verdampft schwierig bei gewöhnlicher Temp. Nach 6 Monaten sind die Spitzen eines darüber hängenden Ag-Blatts [S. 820] goldfarbig durch eine (wohl infolge Dissoziation des PbO entstehende) Legierung. C. ZENGHELIS (*Z. physik. Chem.* 50, (1905) 220).

Zu S. 190, Z. 9 v. u. — Magnetisierungszahl  $\alpha \times 10^6 = -0.381$  ( $-0.449$ ), Molekularmagnetismus  $k \times 10^6 = -0.024$  (0.026) für das gewöhnliche (die schwefelgelbe Abart) bei 18° (18°), 3488 (3896) g/l, Feldstärke rd. 10 000 (c g s). ST. MEYER (*Wied. Ann.* 69, (1899) 245). — Das k. zu Stücken gepreßte leitet el. schlechter als das bei etwa 360° gepreßte (z. B. bei 108° L = unmeßbar gegen 0.031, bei 228° 0.070 gegen 0.250, bei 271° 0.299 gegen 0.818, bei 357° 5.536 gegen 9.31). Nach starkem Erhitzen leiten beide (infolge mol. Umwandlung?) besser, auch noch am nächsten Tage (z. B. bei 273° 0.695 gegen 1.381). J. ROSENTHAL (*Wied. Ann.* 43, (1891) 718, 721). Das gepreßte Pulver leitet el. nicht. F. STREINTZ (*Ann. Phys.* [4] 9, (1902) 864). — Leitet zum Teil elektrol. G. VON HEVESY (*Danske Vidensk. Medd.* 1921, III, Nr. 12).

Zu S. 190, Z. 4 v. u. — Potential der Elektrode Pb/PbO in n. NaOH 0.5594 Volt beim gelben, 0.5668 beim roten. Dissoziationskonstante des Pb(OH)<sub>2</sub> als Säure  $0.39 \times 10^{-11}$  beim gelben,  $0.33 \times 10^{-11}$  beim roten. APPLEBEY u. REID. Die Potentiale sind beim gelben, gelblich grünen, roten und rötlich braunen nahezu gleich (gef.  $-0.5598$  für das gelbe,  $-0.5621$  für das rote). Die freie Energie der Rk.  $2PbO = 2Pb + O_2$  ist also von der Art des PbO so gut wie unabhängig. Temp.-Koeffizient zwischen 0° und 25°  $-0.00034$  Volt für 1°. GLASSTONE (I, 1919). Bei 25°  $-0.539$  Volt, CUMMING (*Trans. Faraday Soc.* 2, (1907) 199), kor.  $-0.558$ . GLASSTONE (1919). EMK. der Zelle Pb/PbO-H<sub>2</sub>/Pt bei 25° gef. 0.247 Volt, ber. 0.257, bei 0° 0.265 nach anderer Methode. GLASSTONE (I, 1926). Ein Element Zn: PbO (auf Fe) in NaOH hat 0.69 Volt, nach 130stündiger Arbeit 0.61. C. M. NEWTON (*Lum. él.* 26, (1887) 434).

c<sup>3</sup>) *Chemisches Verhalten.* a) *Einwirkung von Luft, Licht und Wärme.* — So lies auf S. 191, Z. 1 v. o. und fahre auf Z. 2 fort: — An der Luft nimmt sowohl das rhombische als auch das tetragonale schnell CO<sub>2</sub> auf. TERMIER (378).

Zu S. 191, Z. 6 v. o. — Die Wrkg. des Lichts, die stärker ist als beim ZnO und andern schwer reduzierbaren Oxyden, wächst mit dem Druck bis zu einem Höchstwert (unter Rötlichfärbung) und nimmt dann ab. G. A. DIMA (*Bul. soc. Ştiinţe din Cluj* 1, (1922) 321; *C.-B.* 1923, III, 718).

Zu S. 191, Z. 8 v. o. — Sonnenlicht schwärzt und färbt bei längerer Einw. in den tiefern Schichten dunkel- bis orangebraun, während die das W. berührende Fläche weiß (durch  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  oder  $\text{PbCO}_3$ ) wird. Es ist zunächst Spaltung in Pb und O, dann Oxydation durch diesen zu  $\text{PbO}_2$ , und schließlich B. von Plumbaten anzunehmen. Letztere erfolgt nicht in dem Rückstande, der beim Kochen mit HCl [s. unter  $\text{PbCl}_2$ ] bleibt und die gegen Licht unbeständige Teile des PbO darstellt. Verd.  $\text{HNO}_3$  löst das dissoziierte Pb unter Entw. von H und hinterläßt etwas dunkelbraunes  $\text{PbO}_2$ . C. RENZ (*Z. anorg. Chem.* **116**, (1921) 62). Das stahlgraue bildet sich aus dem gelben durch Sonnenlicht (9 Monate) sowohl in der Leere als an der Luft, sodaß deren O keine Rolle spielt. Rotes entsteht nicht. APPELBEY u. REID (231).

Zu S. 191, Ende des 1. Absatzes. — Dissoziiert vollständig bei  $2600^\circ$  abs. bzw.  $2860^\circ$  abs. GLASSTONE (I, 1925).

$\beta$ ) *Oxydation*. — Zu S. 191, Z. 4 im 2. Absatz. — Bei  $17^\circ$  ist die freie Energie der Rk.  $3\text{PbO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{Pb}_3\text{O}_4 = 12350$  cal., die gesamte 16750. S. GLASSTONE (*J. Chem. Soc.* **121**, (1922) 1460).

Zu S. 191, Ende. — Oxydation durch NO siehe S. 850.

$\gamma$ ) *Reduktion*. — Zu S. 192, Z. 8 v. o. — Die Red. durch H beginnt bei  $190^\circ$  bis  $195^\circ$ . WRIGHT u. LUFF (529). PbO wird bei  $350^\circ$  im H-Strom braun, behält einen Teil des O (dagegen  $\text{PbCO}_3$  bei  $325^\circ$  vollständig red.), der erst bei höherer Temp. vollständig fortgeht. H. HÉLIER (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 43). Messungen über den Austausch von O gegen H' an der Oberfläche: G. TAMMANN (*Z. anorg. Chem.* **113**, (1920) 149).

Zu S. 192, Z. 9 v. o. — H unter Druck reduziert das mit W. bedeckte sehr schwierig bei höherer Temp. zu Pb in sehr geringer Menge. W. IPATJEW u. W. WERCHOWSKI (*Ber.* **42**, (1909) 2088; *J. russ. phys. Ges.* **41**, (1909) 484).

Auf S. 192, Z. 25 v. o. lies: — Die Red. beginnt mit sehr porösem C (aus CO und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) bei  $415^\circ$ , mit dichter Zuckerkohle bei  $435^\circ$ . WRIGHT u. LUFF (529).

Zu S. 192, Z. 20 v. u. — CO reduziert bei  $240^\circ$  bis  $300^\circ$  äußerst langsam. L. PEETZ (*Metall.* **1**, (1904) 296).

Zu S. 192, Z. 17 v. u. — KH reduziert zu Pb bei gelindem Erhitzen. H. MOISSAN (*Bull. soc. chim.* [3] **27**, (1902) 1143; *Ann. Chim. Phys.* [7] **27**, (1902) 354).

Zu S. 192, Z. 12 v. u. — Ueber Einw. von Ca und  $\text{CaH}_2$  s. bei der Darst. von Pb [S. 799].

Zu S. 193, Ende des 1. Absatzes. — Die Dämpfe primärer Alkohole reduzieren über  $260^\circ$  langsam unter B. von  $\text{CO}_2$  und Aldehyd, schneller über  $325^\circ$  unter teilweiser Oxydation der Aldehyde zu den Säuren. Ein Teil von diesen bildet krist. Salze, die ihrerseits wieder teilweise zers. werden zu symmetrischen Ketonen. Das Pb katalysiert die H-Entziehung. P. SABATIER u. A. MAILHE (*Ann. Chim. Phys.* [8] **20**, (1910) 322).

$\delta$ ) *Löslichkeit*. — Zu S. 193, Z. 3 im 2. Absatz. — In Wasser bei  $25^\circ$   $3.8 \times 10^{-6}$  g-Mol./l (nach der EMK. 0.614 Volt gegen die HgCl-Elektrode). A. CH. CUMMING (*Trans. Faraday Soc.* **2**, (1907) 211). — Die Lsg. in W. ist die hypothetische Säure  $\text{H} \cdot \text{HPbO}_2$  mit dem *Plumbit*-Anion [ $\text{HPbO}_2$ ]. [S. a. S. 201.] GLASSTONE.

Zu S. 193, Z. 11 im 2. Absatz. — Dissoziationskonstante der Säure  $\text{H} \cdot \text{HPbO}_2$  bei  $25^\circ$   $1.32 \times 10^{-12}$ . GLASSTONE (I, 1697).

Zu S. 193, Z. 7 v. u. im 2. Absatz. — Löslichkeitsprod. des roten bei  $25^\circ$   $L = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 1.17 \times 10^{-16}$ , woraus Löslichkeit etwa  $0.26 \times 10^{-3}$  g-Mol./l. GLASSTONE (I, 1924).

Zu S. 193, Ende des 2. Absatzes. — Sehr verd. Essigsäure oder 0.2 n. amkal. Weinsäure löst das gelbe schneller als das rote. KOHLSCHÜTTER u. ROESTI (285).

Zu S. 193, Z. 2 v. n. — n. NaOH löst bei 25° 0.0576 g-Mol./l, 0.100 n. 0.0089 zu  $\text{NaPb}(\text{OH})_3$ , CUMMING (210); n. NaOH bei 20° etwa 1.8 mal so viel gelbes wie rotes. 1 l enthält  $1.80 \times 10^{-15}$  g Pb<sup>++</sup> vom gelben,  $0.90 \times 10^{-15}$  vom roten. Löslichkeitsprod.  $[\text{Pb}^{++}] [\text{OH}^-]_3$  für das gelbe 0.91, das rote  $0.47 \times 10^{-15}$ . APPELBEY u. REID (2133, 2136). Löslichkeit in n. NaOH von 20° ohne Schütteln der meisten Teile des rötlich-braunen und gelben 0.039 g-Mol./l, des roten 0.035; unter gelindem Schütteln, wobei kleine Teilchen abgerieben werden, des rötlich-braunen 0.049, des roten 0.029, des gelben und gelblich-grünen 0.047 bis 0.049, des durch Zerreiben des roten erhaltenen bräunlich-gelben 0.040. In alkal. Lsg. besteht das Bestreben, in  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  überzugehen, falls noch  $\text{PbO}_2$  vorhanden ist. GLASSTONE (I, 1692).

Zu S. 194, Ende des vorletzten Absatzes. — L. in der Lsg. von  $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$  in fl.  $\text{NH}_3$ . DIVERS; E. C. FRANKLIN (*Z. anorg. Chem.* 46, (1905) 4; *J. Am. Chem. Soc.* 27, (1905) 820).

Anf S. 194, Z. 1 im letzten Absatz lies: — In Erdalkali- und Erdmetallverbindungen. — L. in  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (Unterschied von ZnO). H. PAPE (*D. R.-P.* 354 096, 16. 1. 1917).

Zu S. 194, Z. 5 im letzten Absatz. — Die h. konz. Lsg. in  $\text{MgCl}_2$  läßt beim Eingießen in stark überschüssiges k. W.  $3\text{PbO}, \text{PbCl}_2, 3\text{H}_2\text{O}$  fallen. G. ANDRÉ (*Compt. rend.* 104, (1887) 360).

Zu S. 194, Z. 9 v. n. — H. HOF (*Z. anorg. Chem.* 81, (1913) 40); entgegen ANDRÉ. — S. a. HOF auf S. 352, bei den Nachträgen dazu und zu S. 349.

Anf S. 195, Z. 3 u. 4 im 3. Absatz lies: — Geschm. NaCl nimmt nur wenig PbO (als solches) auf. O. SCHOTT (*Beiträge z. Kenntn. d. unorg. Schmelzverbb.*, Braunschw. 1880, 16).

Zu S. 195, Ende des 3. Absatzes. — Die Solvolyse in geschm. NaCl ist bei 850° bis 870° praktisch vollständig. J. F. G. HICKS mit W. A. CRAIG (*J. Phys. Chem.* 26, (1922) 563).

e) *Sonstiges Verhalten.* — Zu S. 195, Z. 1 des vorletzten Absatzes. — Gegen Stickstoffverbindungen. — NO wird bei 650° zu 1.7% zers. E. MÜLLER u. H. BARCK (*Z. anorg. Chem.* 129, (1923) 314).

Schwefel und Verbindungen. — Zu S. 195, Z. 8 im vorletzten Absatz. —  $\text{CS}_2$ -Dampf liefert krist. PbS [s. 277] und daneben  $\text{SO}_2$  und  $\text{CO}_2$ , nicht COS. A. GAUTIER (*Compt. rend.* 109, (1888) 913).

Zu S. 195, Z. 11 v. n. im vorletzten Absatz. —  $\text{SnS}_2$  gibt beim Erhitzen Pb und  $\text{SnO}_2$ . H. ROSE (*Pogg.* 91, (1853) 104).

Zu S. 195, Z. 2 v. n. im vorletzten Absatz. — Einw. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  s. bei  $5\text{PbO}, 3\text{SO}_3$  [s. 873].

Halogene und Verbindungen. — Zu S. 195, Z. 6 v. n. — F1 wirkt in der Kälte nicht, liefert in der Wärme eine gelbliche Verb. (wahrscheinlich ein Oxyfluorid). H. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [6] 24, (1891) 261).

Zu S. 196, Z. 5 v. o. — HCl-Gas führt bei gewöhnlicher Temp. vollständig in  $\text{PbCl}_2$  über, J. B. MOYER (*J. Am. Chem. Soc.* 18, (1896) 1032); HBr-Gas in der Hitze wahrscheinlich in  $\text{PbO}, 5\text{PbBr}_2$ . E. A. ATKINSON (*J. Am. Chem. Soc.* 20, (1898) 800).

Zu S. 196, Z. 7 v. n. im 1. Absatz. — Bei der Umsetzung mit KCl erfordert die Erzeugung von 1 g KOH praktisch etwa 16 g PbO. Als höchste Konz. kann 112 g KOH/l erreicht werden. Zum Wiedergewinnen des PbO aus dem  $\text{PbCl}_2$  [s. oben] ist  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  geeignet.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  führen nicht zum Ziel. DOMINIK.

Zu S. 196, Z. 3 v. n. im 1. Absatz. — Geschm.  $\text{ZnCl}_2$  setzt zu  $\text{PbCl}_2$  um. F. RODERBOURG (*D. R.-P.* 241 483, 24. 5. 1910).

Zu S. 196, Ende des 1. Absatzes. — Die O-Entw. aus geschm.  $\text{KClO}_3$  wird

vermehrt und Cl gebildet. HODGKINSON u. F. K. LOWNDES (*Chem. N.* 58, (1888) 309).

Bor- und Kohlenstoffverbindungen. — Zu S. 196, Z. 3 v. u. im 2. Absatz. —  $\text{CaB}_6$  wird bei Rotglut heftig oxydiert. MOISSAN u. P. WILLIAM (*Bull. soc. chim.* [3] 17, (1897) 1018). — CO führt bei  $200^\circ$  im geschlossenen Rohr teilweise in  $\text{PbCO}_3$  über. WRIGHT u. LUFF. [S. a. bei  $\text{PbCO}_3$ .]

Metallverbindungen. — Auf S. 196, Z. 3 im letzten Absatz füge zu HOHNEL zu: — TH. POLACK (*Ber.* 27, (1894) 1053).

Zu S. 196, nach Z. 3 im letzten Abschnitt. —  $\text{BaO}_2$  (1 und 2 Mol.) liefert unter etwa  $450^\circ$  ein hellbraunes unbekanntes höheres Oxyd des Pb (nicht  $\text{PbO}_2$ ), wobei sich O wenig oder sehr schwach entwickelt, über  $500^\circ$  unter deutlicher Abgabe von O schwarzes  $\text{Ba}_2\text{PbO}_4$  [s. dieses]. Die braunen Prodd. sind l. in verd.  $\text{HNO}_3$  und geben mit sd. W. oder  $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$  einen roten Körper, der Ba-frei erhalten werden kann, nicht Mennige ist (unl. in verd.  $\text{HNO}_3$ , die ein braunes Pulver, vermutlich  $\text{PbO}_2$ ) hinterläßt; durch längeres Kochen mit  $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$  bräunlich). J. A. HEDVALL u. N. v. ZWEIFBERGK (*Z. anorg. Chem.* 108, (1919) 127).

Zu S. 197, Z. 3 v. u. im 1. Absatz. — Wird unter  $\text{AgNO}_3$ - oder  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ -Lsg. schon im Halbdunkel, viel schneller im Sonnenlicht schwarz durch Ausscheidung von  $\text{Ag}_2\text{O}$ . G. TAMMANN (*Z. anorg. Chem.* 114, (1920) 151).

Organische Stoffe. — Zu S. 198, Z. 3 v. o. — Erhöht die kritische Temp. des Vulkanisationsbeschleunigers Piperidylthiocarbaminsaures Piperidin. P. L. BEAN (*Ind. Rubber J.* 64, (1922) 1051; *C.-B.* 1923, I, 755).

Zu S. 198, Z. 18 v. o. — Wss. Pyridinnitrat und -chlorhydrat lösen leicht. [Siehe S. 503 u. 504.] PINCUSOHN (I, 34).

c<sup>4</sup>) *Zusammensetzung.* — Zu S. 198, Z. 7 im 2. Absatz. — Gef. nach (12) unter b<sup>4</sup>, a) 92.77% Pb (ber. 92.83). WRIGHT u. LUFF (527).

Zu S. 198, Z. 5 im vorletzten Absatz. — Mit  $\text{PbO}_2$  verunreinigtes färbt beim Kochen mit konz. HCl Anilinchlorhydrat purpurn. W. V. MORGAN (*J. Ind. Eng. Chem.* 11, (1919) 1055).

Zu S. 198, Z. 5 v. u. im vorletzten Absatz. — Bleiglätte kann neben PbO enthalten  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  und  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  in ganz geringen Mengen, Pb,  $\text{Ag}_2\text{O}$ , Ag, CuO,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , CdO,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SnO}_2$ , ZnO, NiO (Spur  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MgO, CaO,  $\text{SiO}_2$  sowie  $\text{SO}_2$  und  $\text{CO}_2$  in geringen Mengen. W. STAHL (*Chem. Ztg.* 45, (1921) 781).

B. Wasserhaltig. a) *Allgemeines.* α) *Natur.* — So lies auf S. 198, Z. 3 v. u. und fahre gleich fort: — Viele physik. und chem. Eigenschaften des sog. Bleihydroxyds, namentlich sein äußerst geringer Dampfdruck bei gewöhnlicher Temp., sprechen für das Vorliegen eines Bleiplumbits. Die für  $3\text{PbO}\cdot\text{H}_2\text{O}$  und  $2\text{PbO}\cdot\text{H}_2\text{O}$  angegebenen Darstt. führen zu  $5\text{PbO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $8\text{PbO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , die entweder Verbb. oder feste Lsgg. zweier oder mehrerer einfacher Hydroxyde sind. Die Aenderung der durch Alkali aus Pb-Lsg. fallenden Ndd. mit der Temp. und der Konz. des Fällungsmittels beruht wahrscheinlich auf der Aenderung der adsorbierten W.-Menge. Alle Prodd. beginnen sich im Strom trockner  $\text{CO}_2$ -freier Luft bei  $105^\circ$  bis  $110^\circ$  zu zers.; wenn der  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt auf 3.08 bis 3.13% gesunken ist. Das fortgegangene W. wäre nur adsorbiert gewesen. Für  $5\text{PbO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ber. 3.18, für  $8\text{PbO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  2.94%  $\text{H}_2\text{O}$ . S. GLASSTONE (*J. Chem. Soc.* 121, (1922) 66, 61). [S. a. die  $\text{H}_2\text{O}$ -Bestt. unter c) und d.)]

β) *Darstellung und Eigenschaften.* — Es folgt der alte Abschnitt a) von S. 198/9 mit folgenden Ergänzungen:

Zu S. 198, Z. 1 des letzten Absatzes. — Durch Alkalihydroxyde aus  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ . Aus  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  fallen basische Nitrate. A. SCHAFFNER (*Ann.* 51, (1844) 175); A. OGATA u. T. KAI'UN (*J. Pharm. Soc., Japan* 1923, Nr. 492, 11). [S. a. die Literatur unter c) auf S. 199.]

Zu S. 199, Ende des 1. Absatzes. — Das Hydroxyd, das durch Digerieren des frisch gefällten mit Alkalihydroxyd, Waschen und Trocknen in der Leere entsteht, ist dasselbe

wie das gewaschene und getrocknete ursprüngliche. GLASSTONE (59). — Aus  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  und  $\text{NH}_3$  sowie aus  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  entstehen verschieden zusammengesetzte Hydroxyde, W. BÖTTGER (*Z. physik. Chem.* 46, (1903) 580); nicht diese, sondern basische Salze. GLASSTONE (59).  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  und  $\text{PbCO}_3$  bilden mit  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  (das aus basischer Bleiacetatslg. stammt) Adsorptionsverb. E. EUSTON (*J. Ind. Eng. Chem.* 6, (1914) 383).

c)  $3\text{PbO}, \text{H}_2\text{O}$ . — Zu S. 199, Z. 1 im letzten Absatz. — Kann als *Bleiplumbit*  $\text{Pb}(\text{HPbO}_2)_2$  aufgefaßt werden. GLASSTONE (65).

Zu S. 199, Z. 4 im letzten Absatz. — Etwas  $\text{NaOH}$  vermehrt die Menge des Hydroxyds und macht es dichter, während die B. von gelbem  $\text{PbO}$  [S. 843] stark herabgesetzt und die von rotem völlig unterdrückt wird. KOHLSCHÜTTER u. ROESTI (286).

Zu S. 199, Z. 6 im letzten Absatz. — Man setzt 2 n.  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  zu 50 Vol. 10 oder 12 n.  $\text{NH}_3$ . Bei geringerer  $\text{NH}_3$ -Konz. entstehen [S. 844] neben der Verb.  $\text{PbO}$  und basisches Acetat. KOHLSCHÜTTER u. ROESTI (280).

Zu S. 199, Z. 10 v. u. (Darst. 3.). —  $\text{NH}_3$  muß eine bestimmte Konz. haben. Man läßt das Gemisch von 50 ccm k. gesättigter Lsg. von basischem Bleiacetat (durch Kochen von  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. mit  $\text{PbO}$ ) mit dem von 45 ccm W. und 5 ccm  $\text{NH}_3$ , D.<sup>15</sup> 0.880, 24 Stdn. in verschlossener Flasche stehen. Stark brechende Kristalle an den Wänden und am Boden. GLASSTONE (58).

Zu S. 199, Z. 7 von u. (Darst. 4.). — Das Verf. von MULDER ist unsicher, weil leicht  $\text{PbO}$  entsteht. GLASSTONE (59).

Zu S. 199, Z. 6 v. n. — Wird der durch Alkalihydroxyd aus  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. erhaltene Nd. wiederholt mit  $\text{NaOH}$  digeriert, so kann von basischem Nitrat freies Hydroxyd entstehen. GLASSTONE (59).

Zu S. 200, Z. 5 v. o. — Aus der Lsg. von 6 g  $\text{Ba}(\text{OH})_2, 8\text{H}_2\text{O}$  in 450 ccm W. durch die von 5.97 g  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2, 3\text{H}_2\text{O}$  in 108 ccm W. in größern Kristallen als aus 3fach konzentrierteren Lsgg. KOHLSCHÜTTER u. ROESTI (287). Aus k.  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  und  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  entsteht  $5\text{PbO}, 3\text{H}_2\text{O}$ . BÖTTGER.

Zu S. 200, Z. 9 v. o. (Darst. 5.). — So bildet sich basisches Nitrat. GLASSTONE (59).

Zu S. 200, Z. 14 v. o. — 5<sup>a</sup>. Man setzt  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. zu  $\text{NaOH}$  enthaltenden  $\text{NH}_3$ . Z. B. 2 oder 5 ccm 2 n.  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ , 100 ccm 2 n.  $\text{NH}_3$ , 4 ccm 2 n.  $\text{NaOH}$ . [S. a. S. 844.] KOHLSCHÜTTER u. ROESTI (282).

Zu S. 200, Ende des 1. Absatzes (Darst. 10.). — So entsteht grünes  $\text{PbO}$ . Die kalte Lsg. setzt an der Luft langsam Kristalle ab. Vgl. LUEDEKING [unter d] auf S. 202]. GLASSTONE (59).

Zu S. 200, Z. 4 im letzten Absatz. — Kristallinischer Nd. aus kreuzartig verwachsenen Zwillingskristallen, ohne Auslöschung im polarisierten Licht. (Größere Kristalle aus verd. Lsgg. KOHLSCHÜTTER u. ROESTI (281).

Zu S. 200, Z. 7 v. u. — Verändert das Gew. im Vakuumexsikkator nicht, hat also bei gewöhnlicher Temp. keinen Dampfdruck, während sich 22 mm ber. GLASSTONE (64).

Zu S. 200, Z. 3 v. u. — Die Einw. des Lichts ist viel schwächer als beim  $\text{PbO}$  [S. 848]. DIMA.

Zu S. 200, Ende. — S. a. Darst. von rotem und gelbem  $\text{PbO}$  unter Darst. (7) auf S. 183 und (5<sup>a</sup>) auf S. 843. Erhitzen im  $\text{CO}_2$ -freien trocknen Luftstrom bewirkt bei 80° geringe Gew.-Abnahme, in 3 Stdn. (1.700 g) bei 105° eine von 0.5%, in weiteren 3 Stdn. bei 110° eine von 1.6% (ber. für B. von  $6\text{PbO}, \text{H}_2\text{O}$  1.3%) unter schwach rötlicher Färbung, weiterhin eine von 2% unter Rotfärbung. A. GEUTHER (*Ann.* 219, (1883) 67).

Zu S. 201, Z. 7 v. o. — Ist löslicher als die Hydroxyde des Zn, Cu, Al,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ; weniger l. als die des Ni, Ag,  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{II}}$ , Mg, Ca. R. C. WELLS (*U. S. Geol. Surv. Bull.* 609; C.-B. 1916, II, 840).

Zu S. 201, Z. 24 v. o. — Erhitzen mit W. bei 100° im Einschlußrohr gibt

in einigen Stunden orangefarbige Kristallfitter [rotes PbO]. PLEISSNER. Die Kristalle sind Pseudomorphosen nach  $3\text{PbO}, \text{H}_2\text{O}$ . KOHLSCHÜTTER u. ROESTI (283).

Zu S. 201, Z. 25 v. o. — Ueber Wrkg. von sd. NaOH s. a. S. 844.

Zu S. 201, Z. 30 v. o. — Bei gewöhnlicher Temp. bewirkt 2 bis 10 n. NaOH außer teilweisem Lösen zu Plumbit keine Umwandlung; 18 n. NaOH rötet. Ob durchgreifende Umwandlung zu PbO eingetreten war, konnte nicht festgestellt werden. KOHLSCHÜTTER u. ROESTI (286).

Zu S. 201, hinter Z. 26 v. u. (HERZ). — Die Löslichkeit des frisch gefällten, in KOH ist gleich der des getrockneten. Das erste erfordert auf 1 g-Mol. 14.8 g-A. eq. KOH. Das zweite ergibt bei 0.9985 (0.1177) n. KOH 0.0631 (0.00892) g-Mol.  $\text{PbO}, x\text{H}_2\text{O}$ /158 (13.2)  $\text{KOH}/\text{PbO}, x\text{H}_2\text{O}$ . GLASSTONE (59, 63). [Löslichkeit in NaOH s. Nachtrag zu S. 564.]

Zu S. 201, Z. 23 v. u. —  $\text{NH}_3$  (2 bis 12 n.) verändert nicht. KOHLSCHÜTTER u. ROESTI (286).

Zu S. 201, Z. 22 v. u. —  $\text{NH}_4$ - und Alkalisalze führen beim Schütteln das frisch gefällte in basische Bleisalze über, wenn diese unl. oder wl. sind. D. STRÖMHOLM (*Z. anorg. Chem.* 38, (1904) 432).

Zu S. 201, Z. 18 v. u. —  $\text{NH}_4\text{F}$ - und  $\text{KF}$ -Lsg. liefern kein basisches Bleifluorid. STRÖMHOLM (449).

Zu S. 201, Z. 14 v. u. —  $\text{KCl}$ -Lsg. (0.05 n.) liefert beim Schütteln in der Kälte  $6\text{PbO}, \text{PbCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ . STRÖMHOLM (434).

Zu S. 201, Z. 12 v. u. —  $\text{NH}_4\text{ClO}_3$  und  $\text{KClO}_3$  geben kein basisches Bleichlorat. STRÖMHOLM (449). —  $\text{KBr}$  (0.05 n.) liefert  $6\text{PbO}, \text{PbBr}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ . STRÖMHOLM (436).

Zu S. 201, Z. 11 v. u. —  $\text{KJ}$  (0.05 n.) liefert  $6\text{PbO}, \text{PbJ}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ . STRÖMHOLM (437). — Boraxlsg. scheint nicht nennenswert angegriffen zu werden. STRÖMHOLM (449).

Zu S. 201, Z. 6 v. u. —  $\text{KCN}$  wird seiner Lsg. beim Schütteln mit  $3\text{PbO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  wenig entzogen. STRÖMHOLM (449).

Zu S. 202, Z. 7 v. o. — Von Salzen organischer Säuren führt  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  (0.05 n.) in  $7\text{PbO}, 3\text{PbC}_2\text{O}_4, \text{H}_2\text{O}$ , Natriumpikrat in  $3\text{PbO}, \text{Pb}[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O}]$ ,  $2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  über. Die Lsgg. der Alkalisalze der Essig-, Methyläther-, Benzolsulfon- und Naphthalisulfonsäure werden nnr verschwindend, die der Bernstein-, Kampfer- und Phthalsäure wenig alkal. STRÖMHOLM (447, 448, 450). — Substantive Farbstoffe werden gut adsorbiert. Beim Auflösen des  $\text{Pb}_3\text{O}_4, \text{H}_2\text{O}$  entsteht entweder eine neue Adsorptionsverb. oder Spaltung. R. HALLER (*Koll. Z.* 27, (1920) 30).

Zu S. 202, nach der Tabelle. — Gef. nach (2,  $\alpha$ ) mit 10 (12) n.  $\text{NH}_3$  89.30 (89.41) % Pb, 2.75 (2.68)  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 90.39, 2.65). KOHLSCHÜTTER u. ROESTI (281). — Gef. im trocknen  $\text{CO}_2$ -freien Luftstrom bei  $105^\circ$  bis  $110^\circ$  nach (3) 3.09%  $\text{H}_2\text{O}$ , (4) Verf. PLEISSNER 3.50, (10) 3.75. GLASSTONE (60).

Auf S. 202 ist vor Abschnitt d) einzufügen:

c<sup>a</sup>)  $8\text{PbO}, 3\text{H}_2\text{O}$  (?). — S. unter a).

d)  $2\text{PbO}, \text{H}_2\text{O}$  (?) — Zu S. 202, Z. 1 in diesem Abschnitt. — Kann als basisches Bleiplumbit  $\text{Pb}(\text{OH})(\text{HPbO}_2)$  aufgefaßt werden. GLASSTONE (65).

Zu S. 202, Z. 2 im Abschnitt d) (zu Darst. 1). — KOH muß im Ueberschuß sein (a). Auch (b) aus wss.  $2\text{PbO}, \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  durch KOH. Die feinen, fast schleimigen Ndd. werden mit h. W. gewaschen und bei  $105^\circ$  getrocknet. J. LÖWE (*J. prakt. Chem.* 98, (1866) 406, 405).

Zu S. 202, Z. 5 von Abschnitt d). — LUEDERING auch *Compt. rend.* 114, (1892) 544. Zu S. 202, Ende von Abschnitt d). — Gef. nach (1, a) 96.50% PbO, nach (1, b) 96.62, 96.63, 96.58, 96.70. LÖWE. — Gef. nach (1) 3.09 bis 3.96%  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 3.88), umso mehr, je höher die Temp. und die Verdünnung; nach (2) 3.10%. GLASSTONE (60).

Auf S. 202 ist hinter Abschnitt d) einzufügen:

d<sup>a</sup>)  $5\text{PbO}, 3\text{H}_2\text{O} (?)$ . — S. unter c), Darst. 4.

d<sup>b</sup>)  $5\text{PbO}, 2\text{H}_2\text{O} (?)$ . — S. unter a).

e)  $\text{PbO}, \text{H}_2\text{O}$ . *Bzw.*  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ . — Zu S. 202, Z. 1 im vorletzten Absatz. — Ist  $\text{H. HPO}_2$ . — Lösen des  $\text{PbO}$  oder des gewässerten in W. — Dissoziationskonstante bei  $25^\circ$   $1.35 \times 10^{-12}$ . GLASSTONE (63).

f) *Wäßrige Lösungen und kolloides Bleihydroxyd*. — Zu S. 202, Z. 1 im letzten Absatz. — S. a. S. 94, 201, 810, 826, 852.

Zu S. 202, Z. 10 v. u. —  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  geht in  $\text{KOH}$  oder  $\text{NaOH}$  zum größten Teil in kolloide Lsg. N. G. CHARTERJI u. N. R. DHAR (*Chem. N.* 121, (1920) 253).

Zu S. 202, nach Z. 9 v. u. — Beim Eingießen von  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. in  $\text{NH}_3$  zunächst [S. 844]. KOHLSCHÜTTER u. ROESTI (281).

Zu S. 202, Z. 8 v. u. — Auf Rotglut erhitztes  $\text{Pb}$  wird in k. W. getaucht. M. KIMURA (*Mem. Coll. Kyoto* 5, (1913), 211; *C.-B.* 1914, I, 98).

### III. Blei(2)(4)-oxyde. — Auf S. 203 ist nach dem 1. Absatz einzufügen:

A<sup>a</sup>.  $\text{Pb}_5\text{O}_6$ . [?] — Die nach dieser Formel zusammengesetzte Mennige des Handels ist als bestimmte Verb. aufzufassen, weil, wenn sie ein Gemenge von  $2\text{PbO}$  und  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  wäre, beim Erhitzen mit  $\text{CO}_2$  im geschlossenen Rohr auf  $200^\circ$  dieses aufgenommen werden müßte. C. R. A. WRIGHT u. A. P. LUFF (*J. Chem. Soc.* 33, (1878) 543).

C.  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ . — Zu S. 203, Ende des 3. Absatzes. — Für die Auffassung als Bleiorthoplumbat [Salz von  $\text{H}_4\text{PbO}_4$ , S. 226] spricht auch ihr Auftreten in stark alkal.  $\text{K}_2\text{PbO}_2$ - $\text{K}_2\text{PbO}_3$ -Lsgg. [s. Darst. (12<sup>a</sup>)]. GRUBE (287). Ist wahrscheinlich  $\text{Pb}_2\text{PbO}_4$ , weil  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  in alkal. Lsg.  $\text{Pb}$ -Ionen abspaltet (nur das Potential der Elektrode  $\text{Pt}/\text{Pb}_2\text{O}_3 + \text{PbO}_2$  ist konstant und reproduzierbar: 0.325 Volt bei  $17^\circ$  ( $\text{H}^\circ$ )), und weil das Potential  $\text{Pb}/\text{Pb}_3\text{O}_4$  in 20% ig. Alkalihydroxyd bei Zimmertemp. konstant  $-0.610$  Volt (ber.  $-0.617$ ) ist. S. GLASSTONE (*J. Chem. Soc.* 121, (1922) 1457).

b) *Bildung und Darstellung*. — b<sup>1</sup>) *Im Kleinen*. — Zu S. 204, Z. 13 im 2. Absatz (Darst. 6.). — Vielleicht spielen bei der Umwandlung  $\text{Pb}$ -Isotope [vgl. S. 849] eine Rolle. RENZ.

Zu S. 204, Z. 15 im 2. Absatz. — Freie Energie der Rk.  $3\text{PbO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{Pb}_3\text{O}_4$   $0.536 \times 96540$  Joule = 12350 cal. bei  $17^\circ$ ; Gesamtenergie 16750 cal. GLASSTONE (1460).

Zu S. 206, Z. 8 v. o. — 12<sup>a</sup>. Aus Gemengen von 2 Mol.  $\text{K}_2\text{PbO}_2$  mit 1 Mol.  $\text{K}_2\text{PbO}_3$  in 12.5 n. bis 6.9 n.  $\text{KOH}$  beim Stehen. Dekantieren, Absaugen, Fortwaschen des  $\text{KOH}$  mit abs. A., Trocknen über  $\text{KOH}$  in der Leere. G. GRUBE (Verss. von E. FROMM, G. KRÖNER, G. MOTZ und E. PFUNDRER) (*Z. Elektrochem.* 28, (1922) 286). [S. a. unter  $\text{K}_2\text{PbO}_3$ .]

Zu S. 206, Z. 13 v. o. (Darst. 13.). — 13<sup>a</sup>. Aus  $\text{PbO}_2$  im Gemenge mit  $\text{Pb}$ -Schwamm in 15% ig.  $\text{NaOH}$  in einigen Monaten. Potentialmessungen an einer  $\text{Pb}/\text{PbO}_2$ -Elektrode in n.  $\text{NaOH}$  zeigen, daß nach einander die Rkk.  $\text{PbO}_2 + \text{Pb} \rightarrow 2\text{PbO}$ ,  $\text{PbO} + \text{PbO}_2 \rightarrow \text{Pb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO} + \text{Pb}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Pb}_3\text{O}_4$  verlaufen. GLASSTONE (1470).

Zu S. 206, Z. 9 v. u. (Darst. 15.) — Auch in Ggw. von n.  $\text{NaOH}$  vereinigen sich  $\text{PbO}$  und  $\text{PbO}_2$ . Zwischenstufe ist wahrscheinlich  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ . GLASSTONE (1468). Den Uebergang des Gemengens von  $\text{PbO}$  und  $\text{PbO}_2$  bei Ggw. von n.  $\text{NaOH}$  in  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  zeigt auch der Verlauf der Potentiale. GLASSTONE (1471).

b<sup>2</sup>) *Darstellung im Großen*. —  $\alpha$ ) *Kristallmennige*. — Zu S. 207, Z. 12 v. u. — Erhitzen im sich drehenden Druckgefäß mit Luft, O und Wasserdampf unter dem Schmp. des  $\text{Pb}$  und der Oxyde. J. A. THIBAUT (*Holl. P.* 6770, 30. 12. 1919).



c) *Eigenschaften.* — Zu S. 208, Z. 8 im letzten Absatz. — Verfärbung des Pulvers (natürlich) bei  $-190^{\circ}$ : M. BAMBERGER u. R. GRENGG (*C.-B. Miner.* 1921, 65).

Zu S. 208, Z. 15 im letzten Absatz. — Die D. von Mennige und Orangemennige wechselt mit der Art der Darst. G. HAUSER (*Farbenztg.* 26, (1921) 2914). — Druck schweift feuchtes so weit zusammen, daß wenigstens die Oberfläche und die Ränder glasig durchsichtig als deutliches Zeichen beginnender Verflüssigung werden. W. SPRING (*Z. physik. Chem.* 2, (1888) 535). — Magnetisierungszahl  $\kappa \times 10^6 = -0.478$ , Molekularmagnetismus  $k \times 10^6 = -0.114$  (2882 g/l,  $18^{\circ}$ , Feldstärke rd. 10000). ST. MEYER (*Wied. Ann.* 69, (1899) 245).

Zu S. 203, Z. 17 v. n. — Potential bei  $17^{\circ}$  Pb/Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in n. NaOH  $-0.610$  Volt (ber.  $-0.617$ ), der Elektrode Pt/Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + PbO<sub>2</sub>  $0.325$  Volt (H<sub>2</sub> in n. H' = 0), sodaß Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in alkal. Lsg. Pb<sup>-</sup>-Ionen gibt, mit der Konz.  $2.2 \times 10^{-17}$  (PbO =  $2.2 \times 10^{-15}$ ). GLASSTONE (1458, 1457).

Zu S. 208, Z. 9 v. u. — Zerfällt bei  $510^{\circ}$  bis  $640^{\circ}$  in PbO und O. SCHUBERT (*Dissert., Dresden* 1910, 31) bei W. STAHL (*Chem. Ztg.* 45, (1921) 781).

Zu S. 208, Z. 2 v. u. — Der Dissoziationsdruck des O wird gleich dem Teildruck des O in der Luft bei ber.  $573$  ( $570^{\circ}$ ). GLASSTONE (1460).

Zu S. 209, Z. 3 v. o. — Dissoziationsdruck bei  $858^{\circ}$  abs. 300 mm, bei  $905^{\circ}$  abs. 700 mm. Verhältnis zu dem von NH<sub>4</sub>Cl, 3NH<sub>3</sub> bei diesen Temp. 3.4. A. BOUZAT (*Compt. rend.* 136, (1903) 1396).

Zu S. 209, Z. 11 v. o. — Dissoziationsdruck bei  $17^{\circ}$  ber.  $3.3 \times 10^{-10}$  Atm. GLASSTONE (1459).

Zu S. 209, Z. 12 v. o. — Verdampft bei gewöhnlicher Temp. lebhafter als PbO [S. 848]. ZENGHELIS (221).

Zu S. 209, Z. 14 v. o. — Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + H<sub>2</sub> = 3PbO + H<sub>2</sub>O hat bei  $17^{\circ}$  die freie Energie 1.928  $\times$  96540 Joule. GLASSTONE (1459).

Auf S. 209, Z. 15 (16) v. o. lies: — WRIGHT u. LUFF (*J. Chem. Soc.* 33, (1878) 530).

Zu S. 209, Z. 21 v. o. — Auf der B. einer Lsg. an der Oberfläche der staubförmigen Teilchen scheint das glasartige Ansehen zu beruhen, daß zusammengedrückte feuchte Mennige annimmt. W. SPRING (*Ann. soc. géol. Belg.* 15, 156; *Z. physik. Chem.* 2, (1888) 532).

Zu S. 209, Z. 24 v. o. — Konz. der Pb-Ionen in n. NaOH bei Zimmertemp.  $2.2 \times 10^{-17}$ . Daraus ergibt sich das Potential Pb/Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> =  $-0.617$  Volt (gef.  $-0.610$ ). Löslichkeit bei  $17^{\circ}$  unter der Annahme vollständiger Dissoziation  $1.1 \times 10^{-17}$  g-Mol./l. Also Löslichkeitsprod. [Pb<sup>-</sup>]<sup>2</sup> · [PbO<sub>4</sub><sup>'''</sup>] =  $5.32 \times 10^{-51}$ . GLASSTONE (1458).

Zu S. 209, Z. 26 v. o. — NO reagiert bei Zimmertemp. nicht; wird bei  $200^{\circ}$  fast völlig aufgenommen unter B. von Pb(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. E. MÜLLER u. H. BARCK (*Z. anorg. Chem.* 129, (1923) 314).

Zu S. 209, Z. 12 v. n. — Einw. von k. verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> s. unter Pb<sub>5</sub>S<sub>3</sub>O<sub>14</sub> [S. 873]. — Fl wirkt in der Kälte nicht, bildet in gelinder Wärme PbF<sub>2</sub>. H. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [6] 24, (1891) 261).

Zu S. 210, hinter Z. 2 v. o. — Erhitzen mit CO im geschlossenen Rohr auf  $200^{\circ}$  bildet PbCO<sub>3</sub> aus zunächst entstandenem PbO. CO<sub>2</sub> wirkt nicht. WRIGHT u. LUFF (542).

d) *Zusammensetzung.* — Zu S. 210, unter der Tabelle:

| Berechnet        | GRUBE,<br>Gefunden |       |       |       |       |       |       |       |
|------------------|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                  | Pb <sup>11</sup>   | 60.44 | 60.46 | 60.29 | 60.39 | 60.25 | 60.30 | 60.22 |
| Pb <sup>IV</sup> | 30.22              | 30.39 | 30.48 | 30.10 | 30.28 | 30.32 | 30.30 | 30.28 |

Die Proben wurden nach (12, a) in der angegebenen Reihenfolge erhalten aus 12.5, 11.2, 9.5, 8.5, 7.4, 7.2, 6.9 n. KOH-Lsg. GRUBE.

Zu S. 211, Z. 13 v. o. — Schön gefärbte Mennige des Handels (mit einer Spur organischen Staubes) gab 98.67 (98.35)% PbO, 1.42 (1.43) O (ber. für Pb<sub>5</sub>O<sub>6</sub> 98.59, 1.41). WRIGHT u. LUFF (530).

D.  $\text{Pb}_3\text{O}_7, 3\text{H}_2\text{O}$ . — Zu S. 211, Z. 7 v. u. im 2. Absatz. — 4. Konnte aus  $\text{K}_2\text{PbO}_2$ - $\text{K}_2\text{PbO}_2$ -Gemengen in KOH-Lsg. nicht erhalten werden. GRUBE.

E.  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ . *Bleisquioxid*. a) *Wasserfrei*. — Zu S. 211, Z. 2 im letzten Absatz. — Als  $\text{PbO}, \text{PbO}_2$  schon von DEBRAY (514) betrachtet.

Zu S. 211, Z. 6 v. u. (Darst. 1). — Freie Energie der B. aus  $\text{PbO}_2$  und  $\text{PbO}$  0.068  $\times$  96540 Joule. GLASSTONE.

Zu S. 211, Z. 5 v. u. — 1<sup>a</sup>. Aus gefällttem  $\text{PbCO}_3$  oder daraus bei 350° in der Leere erhaltenem  $\text{PbO}$  im O- oder Luftstrom bei 350° in 8 Stdn. Nur 80% werden übergeführt. Bei längerer Dauer entsteht sehr langsam  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ . Das bei 440° dargestellte  $\text{PbO}$  oxydiert sich langsamer und liefert nmso weniger  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ , je länger es erhitzt worden war. Das krist.  $\text{PbO}$  gibt nur  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ . H. DEBRAY (*Compt. rend.* S6, (1878) 515). — Die nassen Verff. liefern nicht a), sondern b), außer nach dem Reinigen durch Lösen in NaOH und teilweises Füllen mit Säure, im Gemenge mit Bleihydroxyd und zuweilen  $\text{PbO}_2$ . GLASSTONE (1461).

Zn S. 212, Z. 6 v. o. — So entstehen feste Lsgg. von  $\text{PbO}$  und  $\text{PbO}_2$  von der Formel  $\text{PbO}_x$ , worin  $x=1.41$  bis 1.71, W. REINDERS u. L. HAMBURGER (*Z. anorg. Chem.* 89, (1914) 71) aus wechselnden Mengen NaClO und Natriumplumbit, so lange  $\text{PbO}_2$  nicht im Ueberschuß ist, Gemische oder feste Lsgg. von  $\text{Pb}_2\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{PbO}, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . GLASSTONE (1461).

Zu S. 212, Z. 8 v. o. — Auch NaBrO liefert kaum die reine Verb. Es gibt, selbst bei 20fachem Ueberschuß, in alkal.  $\text{PbO}$ -Lsg. znnächst langsam einen gelben Nd., der überschüssiges  $\text{PbO}$  enthält. Beim Stehen, wobei die Menge des Nd. größer und die Farbe dunkler wird, nimmt die Menge  $\text{PbO}_2$  zn, sodaß z. B.  $\text{PbO}:\text{PbO}_2$  von 1:  $\frac{1}{2}$  schließlich 1:1.2. Der Endwert hängt von der Verd. der Mischung, der Alkalimenge und dem Ueberschuß an NaBrO ab. Ist dieser groß, so nähert sich die Zns. schließlich  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ . GLASSTONE (1462).

Zn S. 212, Z. 11 v. n. im 1. Absatz. — Grünlich braunes Pulver. Geht bei 350° sehr langsam, bei 440° schnell in  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  über. DEBRAY (515).

Zu S. 212, Z. 6 v. n. im 1. Absatz. — NO wird bei 200° fast vollständig zers. E. MÜLLER u. H. BARCK (*Z. anorg. Chem.* 129, (1923) 309).

b) *Wasserhaltig*.  $\text{Pb}_2\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O}$ . *Plumbohexaoxyplumbat*.  $\text{Pb}[\text{Pb}(\text{OH})_6]$ . — Zn S. 212, Z. 2 im letzten Absatz. — Ebenfalls so von GLASSTONE (1467) betrachtet. — Ueber die nassen Verff. s. a. unter a).

Zn S. 212, Z. 4 im letzten Absatz. — Man mischt die Lsgg. gleicher Mol.  $\text{K}_2\text{PbO}_2$  und  $\text{K}_2\text{PbO}_3$  (durch allmähliches Eintragen von  $\text{PbO}$  und  $\text{PbO}_2$  in schm. KOH, Verd. mit etwas W. und Filtrieren durch Asbest erhalten), gießt die Lsg. vom Nd. ab, läßt letzteren mit mäßig verd. KOH einige Zeit stehen, gießt ab, wäscht durch Dekantieren, dann auf dem Filter mit h. W. und trocknet über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bis zum gleich bleibenden Gew. Bei anderem Verhältnis der Bestandteile entsteht die Verb. anch, aber in kleinerer Ansbeute und mit der Gefahr der Ansscheidung von  $\text{PbO}_3$ , aq. beim Waschen. O. SEIDEL (*Ueber einige Verbb. des Bleihydroxyds (der Bleisäure)*, Dissert., Breslau 1878, 24).

Zn S. 212, Z. 8 v. n. — Aus Gemengen von 2 Mol.  $\text{K}_2\text{PbO}_2$  mit 1 Mol.  $\text{K}_2\text{PbO}_3$  in 4.9 n. bis 2.3 n. KOH. [S. a. unter  $\text{K}_2\text{PbO}_3$ .] Weitere Behandlung wie bei  $\text{Pb}_2\text{O}_4$ . GRUBE.

Zu S. 212, Z. 7 v. u. — Die Darstt. bernhen darauf, daß die Gleichgewichtskonstante [s. unten] überschritten wird. GLASSTONE (1464). Aus der Lsg. von Natriumplumbat in 10% ig. NaOH fällt durch die Lsg. von  $\text{PbO}$  in 15% ig. NaOH nach einigen Minuten ein gelber Nd., der beim Stehen an Menge znnimmt und orange wird. Seine Zns. hängt von der Konz. der Lsgg. und der Zeit des Stehens ab. Sie nähert sich der von b) bei kleinem Ueberschuß von Plumbat und viel Alkali, entspricht aber in den meisten Fällen einer Mischung (oder festen Lsgg.) von b) und  $\text{PbO}$ . Zuweilen setzt sich der Nd. (auch bei den andern Verff.) an den Gefäßwänden als glänzende irisierende dünne Haut ab. — Ziemlich rein durch wiederholtes Lösen in Alkalihydroxyd und teilweises Füllen durch Säure. Man verd. 250 ccm der gesättigten Lsg. von  $\text{PbO}$  in 12% ig. NaOH auf 500 ccm, läßt mit 500 ccm gesättigtem Br-W. über Nacht

stehen, wäscht durch Digerieren mit etwas Essigsäure enthaltendem W. überschüssiges NaBrO und NaOH fort, rührt eine Paste aus dem Nd. und W. in die 50° w. Lsg. von 60 g NaOH in 300 ccm W. ein, setzt zu dem h. Filtrat 40 g Essigsäure, die mit 150 ccm W. verd. sind, langsam unter ständigem Rühren zu, wäscht den gelblich braunen gallertartigen Nd. durch Dekantieren, filtriert an der Pumpe, wiederholt, wenn der Nd. noch überschüssiges PbO enthält, das Lösen in Alkalihydroxyd und Fällern mit Säure und trocknet im Exsikkator. GLASSTONE (1463). Freie Energie der Rk.  $PbO_2 + PbO \rightarrow Pb_2O_3 = 0.068 \times 96540$  Joule. GLASSTONE (1468).

Zu S. 213, Z. 1 v. o. — Bei 200° wasserfrei unter Zerfall in PbO und PbO<sub>2</sub>. GLASSTONE (1468).

Zu S. 213, Z. 3 v. o. — Daraus, daß beim Kochen mit keinem zu großen Ueberschuß von NaOH Plumbit in Lsg. geht (viel weniger als aus Bleihydroxyd, außerordentlich langsam bei gewöhnlicher Temp.) und PbO<sub>2</sub> fällt, folgt, daß sich beim Lösen auch Plumbat bildet, und daß  $\frac{[HPbO_2'] [PbO_3'']}{[OH']^3}$  eine Konstante ist. Es ist in g-Mol./l:

| NaOH | Plumbit $\times 10^3$ | Plumbat $\times 10^3$ | $\frac{[HPbO_2'] [PbO_3'']}{[OH']^3} \times 10^6$ |
|------|-----------------------|-----------------------|---------------------------------------------------|
| 2.63 | 21.5                  | 2.65                  | 3.12                                              |
| 2.41 | 20.0                  | 1.20                  | 1.72                                              |
| 1.79 | 1.60                  | 11.50                 | 3.20                                              |
| 1.26 | 12.12                 | 0.35                  | 2.08                                              |
| 1.20 | 8.75                  | 0.412                 | 2.09                                              |

Normales Plumbat-Plumbit-Potential bei 17° 0.302 Volt. EMK. der Zelle Pt/Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3H<sub>2</sub>O + PbO<sub>2</sub>, n.NaOH, H<sub>2</sub>(1 Atm.)/Pt 1.112 Volt bei 17°. GLASSTONE (1463, 1464, 1467).

Zu S. 213, Ende des 1. Absatzes. — PbO in alkal. Lsg. führt in 6 Wochen in Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> über. Freie Energie der Rk.  $Pb_2O_3 + PbO \rightarrow Pb_3O_4 = 0.160 \times 96540$  Joule. GLASSTONE (1467).

Zu S. 213, unter der Tabelle:

|      | Berechnet | GRUBR.<br>Gefunden |       |       |       |       |       |
|------|-----------|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| PbII | 40.12     | 39.98              | 39.79 | 39.88 | 40.01 | 40.27 | 40.96 |
| PbIV | 40.12     | 40.57              | 40.35 | 39.97 | 40.23 | 40.33 | 39.62 |

Die einzelnen Proben in der angegebenen Reihenfolge aus Lsgg. mit 4,9, 4,2, 3,7, 3,1, 2,5, 2,3 n. KOH. GRUBE. — Gef. PbO : PbO<sub>2</sub> = 1 : 1, Gew.-Verlust beim Erhitzen 14,5% (ber. 13,56). GLASSTONE (1464).

#### IV. PbO<sub>2</sub>. Blei(4)-oxyd. Bleiperoxyd. a) Bildung und Darstellung.

— Zu S. 215, Z. 13 v. o. — 13<sup>a</sup>. Versetzen der wss. Aufschwemmung von (a) Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, (b) Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3H<sub>2</sub>O mit verd. HNO<sub>3</sub>. G. GRUBE (*Elektrochem.* 28, (1922) 285).

Zu S. 215, Z. 29 v. o. (Z. 2 von Darst. 16.). — Elektrolyse der alkal., neutralen oder sauren Lsgg. ergibt Prodd. von demselben elektromotorischen Verhalten. Sie enthalten Spuren eines unbeständigen höheren Oxyds (PbO<sub>3</sub>?). S. GLASSTONE (*J. Chem. Soc.* 121, (1922) 1469). Durch Elektrolyse schwach saurer Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. bis 1 cm dicke Platten. W. PALMAER (*Medd. Nobelinst.* 5, (1919) Nr. 31). Aus saurer Pb(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. H. BARDT (*Engl. P.* 194340, 10. 10. 1921). [Der Elektrolyt wird gewöhnlich (vgl. S. 46, 123) zum Niederschlagen von Pb benutzt.] Prodd. der Elektrolyse alkal. Lsgg. unter PbO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und PbO<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O [S. 860, 861].

Zu S. 216, letzte Zeile. — Man fügt zu der Lsg. von 100 g Bleiacetat in 500 ccm k. W. die von der Verreibung von 110 g Chlorkalk mit 1 l W. abgegossene Fl. Das zuerst fallende gelbe PbO wird in einigen Stunden völlig zu schwarzbraunem PbO<sub>2</sub> oxydiert. J. STRACHAN (*Chem. N.* 98, (1908) 103).

Zu S. 217, Z. 4 v. o. — Der durch Chlorkalklsg. aus sd. Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. gefällte Nd. wird mit h. verd. HNO<sub>3</sub>, dann mit W. gewaschen und getrocknet. GLASSTONE (1469).

Zu S. 217, Z. 14 v. o. (Ende von Darst. 28.). — Aus Bleioxychlorid und Chlorkalk. Man mahlt ein feuchtes Gemenge von 200 T. PbO und 100 NaCl zusammen, bis sich weißes Bleioxychlorid gebildet hat, kocht mit klarer Chlorkalklsg. bis zur Bräunung und wäscht. C. FAHLBERG (*Bull. soc. chim.* [2] 38, (1882) 154).

Zu S. 217, Ende des 1. Absatzes. — 34. Aus  $\text{PbCrO}_4$  durch schm. KOH. LACHAUD u. C. LEPIERRE (*Bull. soc. chim.* [3] 6, (1891) 231).

b) *Eigenschaften.* b<sup>1</sup>) *Konstitution.* — Zu S. 217, Z. 1 im vorletzten Absatz. — Ist  $\text{PbO} = \text{O}$ . J. F. HAYES (*Phil. Mag.* [5] 25, (1888) 221).

b<sup>2</sup>) *Physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 217, letzte Zeile. — In Leadhills (Schottland) auch in schwarzen warzenförmigen MM., D. 8.54. E. KIRCH (*Miner. Mag.* 7, (1887) 63).

Zu S. 218, Z. 8 v. o. — Nach (a) unter (13a) schwarz, metallglänzend; nach (b) mehr braun, flockig. GRUBE (286).

Zu S. 218, Z. 23 v. o. — Nach der D. 8.56 bis 8.9 Aeq.-Vol. 27 bis 28. P. NIGGLI (*Z. Kryst.* 56, (1921/2) 41). — Druck schweißt feuchtes unvollkommener zusammen als  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  [S. 855]. SPRING.

Zu S. 218, Z. 17 v. u. — Verdampft bei gewöhnlicher Temp. lebhafter als  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  und besonders PbO [S. 848, 855]. ZENGHELIS (221).

Zu S. 218, Z. 15 v. u. — Magnetisierungszahl  $\alpha \times 10^6 = + 3.02 (+ 1.05)$ , Molekularmagnetismus  $k \times 10^6 = + 0.245 (+ 0.079)$  bei 18° (19°), 2948 (3175) g/l, Feldstärke rd. 10000. ST. MEYER.

Zu S. 219, Z. 6 v. o. — Potential gegen Pt in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (HgCl-Elektrode) 1.302 Volt, gleichgültig, wie  $\text{PbO}_2$  dargestellt wurde, D. A. MACINNES, L. ADLER u. D. B. JOUBERT (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 37, (1920) 641); Pt-Elektrode mit Pt-Schwarz und  $\text{PbO}_2$  überzogen, in einer Paste von  $\text{PbSO}_4$  und  $\text{PbO}_2$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , gegen HgCl: 1.479 bei 7.45 n.- $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1.434 bei 4.82 n. A. CH. CUMMING (*Trans. Faraday Soc.* 2, (1907) 209). Potentialdifferenz gegen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  —1.3 Volt,  $\text{ZnSO}_4$  —0.97,  $\text{CuSO}_4$  —0.89. J. MIESLER (*Monatsh.* 8, (1887) 626). — Potential bei 25° in mol. KCN + 0.160 Volt, in 0.1 mol. + 0.110 bis 0.118, in 0.01 mol. — 0.062 bis + 0.070, in 0.001 mol. — 0.006. A. VON OETTINGEN (*J. South Africa, Jan. u. Febr.* 1899); bei S. B. CHRISTY (*Am. Chem. J.* 27, (1902) 369, 368).

Zu S. 219, Ende von Abschnitt b<sup>2</sup>). — Potential  $\text{Pb}^{++}/\text{Pb}^0$  in  $\text{HNO}_3$  gegen die H-Elektrode bei 25° von elektrol. dargestelltem 1.82 Volt, CUMMING (199), von chem. dargestelltem 1.75 Volt (wahrscheinlich noch zu hoch), auf Pt in n. NaOH (gleichgültig, nach welchem Verf. elektrol. abgeschieden) 0.268 Volt. Das des frisch abgeschiedenen ist viel höher (0.69 bis 0.49 Volt). Es fällt zunächst schnell, dann langsamer mit einem deutlichen Knick in der Geschwindigkeit bei 0.40 Volt, zuletzt sehr langsam in Wochen auf den n. Wert. GLASSTONE (1478, 1471). — EMK. der Zelle  $\text{Pt}/\text{PbO} + \text{PbO}_2$ , n. NaOH,  $\text{H}_2$  (1 Atm.)/Pt bei 17° 1.078 Volt (ber. 1.109). GLASSTONE (1480).

b<sup>3</sup>) *Chemisches Verhalten.*  $\alpha$ ) *Licht und Wärme.* — Auf S. 219, Z. 6 im vorletzten Absatz lies: — „CARNELLEY“ statt „CARNELLY“.

Zu S. 219, Z. 9 im vorletzten Absatz. — Zerfällt bei 290° bis 390° in  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  und O; bei 410° bis 450° entsteht  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , das bei 510° bis 640° in PbO und O dissoziiert. SCHUBERT (*Dissert., Dresden* 1910, 31) bei W. STAHL (*Chem. Ztg.* 45, (1921) 781).

Zu S. 219, Z. 5 v. u. im vorletzten Absatz. — Schon vor dem Schm. entweicht der wirksame O bis auf eine sehr geringe Menge. V. A. KROLL (*Z. anorg. Chem.* 78, (1912) 100). Dissoziationsdruck des O bei 394° 0.21 Atm.; etwa 100mal so groß bei Ggw. einer kleinen Menge PbO in fester Lsg. GLASSTONE (1480).

β) *Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Verbindungen.* — Zu S. 219, letzte Zeile. — Die Einw. beginnt bei etwa 140° und führt bei 200° bis 240° zur Abgabe fast des gesamten wirksamen O (gef. 5.27%, ber. 6.11). C. R. A. WRIGHT u. A. P. LUFF (*J. Chem. Soc.* 33, (1878) 532). [Entstehender H reduziert schon bei Zimmertemp.] Die freie Energie ist bei 17° für  $3\text{PbO}_2 + 2\text{H}_2 = \text{Pb}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 1.135 \times 96540 \times 4$  Joule, für  $\text{PbO}_2 + \text{H}_2 = \text{PbO} + \text{H}_2\text{O} = 1.078 + 96540 \times 2$ , für  $2\text{PbO}_2 + \text{H}_2 = \text{Pb}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = 1.112 \times 96540 \times 2$  Joule (aus den EMKK. der Zellen Pt/PbO + PbO<sub>2</sub>, n. NaOH, H<sub>2</sub>(1 Atm.)/Pt; Pt/Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + PbO<sub>2</sub> . . . ; Pt/Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3H<sub>2</sub>O + PbO<sub>2</sub> . . .). GLASSTONE (1459).

Zu S. 220, Z. 19 v. o. — W. erhöht die Zusammenschweißbarkeit der einzelnen Teilchen durch Druck, vielleicht infolge der B. einer Lsg. an der Oberfläche der Staubeilchen. W. SPRING (*Ann. soc. géol. Belg.* 15, 156; *Z. physik. Chem.* 2, (1888) 532). — Fast unl. in Alkalihydroxyd. Löslichkeitsprod. in n.NaOH bei 25°  $3.25 \times 10^{-66}$ . GLASSTONE (1463, 1478).

Zu S. 220, Z. 7 v. u. — NO wird schon bei Zimmertemp. vollständig absorbiert unter B. von Pb(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Bei 200° nehmen 4.5 g PbO<sub>2</sub> 158 ccm NO auf. Ueber 200° entsteht NO<sub>2</sub>. E. MÜLLER u. H. BARCK (*Z. anorg. Chem.* 129, (1923) 314).

Auf S. 221, Z. 7 v. o. lies: — „1478“ statt „1476“.

Auf S. 221, Z. 9 v. o. lies: „GRÄNACHER“ statt „GREINACHER“.

Zu S. 221, Z. 15 v. o. — Löslichkeit in HNO<sub>3</sub> bei 25° nach A. CH. CUMMING (*Trans. Faraday Soc.* 2, (1907) 202):

|                                 |       |       |       |       |       |      |      |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|
| Normalität der HNO <sub>3</sub> | 5.30  | 7.50  | 7.50  | 9.20  | 9.20  | 11.5 | 11.5 |
| mg-Mol. Pb/l                    | 0.104 | 0.419 | 0.412 | 0.836 | 0.767 | 1.51 | 1.57 |

Zu S. 221, Z. 2 v. u. im ersten Absatz. — Schwaches Erwärmen mit verd. HNO<sub>3</sub> löst bis 0.2 n. oberer Grenze das nach (a) unter (13<sup>a</sup>) erhaltene nicht, während w. 0.03 n. HNO<sub>3</sub> das nach (b) entstandene angreift. GRUBE (286).

γ) *Schwefel, Schwefel- und Selenverbindungen.* — Zu S. 221, Z. 10 im letzten Absatz. — Der Angriff erfolgt nur auf unreines (etwa 88% ig. gewöhnliches) PbO<sub>2</sub>, auf dieses noch in Verd. mit 16 T. Luft. Reinstes PbO<sub>2</sub> (98.6% ig) wird von H<sub>2</sub>S im Gemisch mit 5 T. Luft auch in der Wärme (bei verschiedenen Drucken) nicht angegriffen, sondern nur gerötet. Es bildet sich wohl eine Adsorptionsverb. M. V. NARASIMHASWAMY u. V. SIMHACHELAM (*Proc. Sci. Assoc. Maharadjah's Coll.* 1922, 17; *C.-B.* 1923, I, 1413).

Zu S. 222, Z. 5 v. o. — Vgl. a. J. MEYER (*Ber.* 34, (1901) 3606).

Zu S. 222, Z. 16 v. o. — 40% ige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wirkt nicht. Benetzt man damit und setzt H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-haltige zu, so entsteht sofort O und PbSO<sub>4</sub>. M. TRAUBE (*Ber.* 22, (1889) 1524).

δ) *Halogene und ihre Verbindungen.* — Gleich hier hinter füge auf S. 222 ein: — Fl bildet in der Kälte ein weißes Pulver von PbFl<sub>2</sub> oder Oxyfluorid. H. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [6] 24, (1891) 261).

Auf S. 223, Z. 5 v. u. im 1. Absatz lies: — „264“ statt „262“.

ε) *Phosphor und seine Verbindungen.* — Zu S. 223, Ende des zweiten Absatzes. — PSF<sub>3</sub> wird vollständig aufgenommen. T. E. THORPE u. J. W. RODGER (*J. Chem. Soc.* 53, (1888) 766).

ζ) *Kohlenstoff und seine Verbindungen.* — Zu S. 223, Z. 6 im 3. Absatz. — Beim Erhitzen von 1.2 g mit 10 ccm CO im geschlossenen Rohr auf 100° (4 Stdn.) bilden sich 2 ccm CO<sub>2</sub>, kein PbCO<sub>3</sub>. CO<sub>2</sub> reagiert nicht. WRIGHT u. LUFF (542).

Zu S. 223, Z. 9 im vorletzten Absatz. — KCN + HCN in äq. Mengen löst ebenso schwer wie H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. S. TANATAR (*Ber.* 42, (1909) 1517). — Die

Dämpfe primärer Alkohole reduzieren von  $180^\circ$  ab sehr leicht zu  $\text{PbO}$  unter B. von  $\text{CO}_2$ , Aldehyd und Säure. Ueber  $260^\circ$  wird  $\text{PbO}$  wirksam [S. 849]. P. SABATIER u. A. MAILHE (*Ann. Chim. Phys.* [8] 20, (1910) 323).

Zu S. 223, Z. 17 im vorletzten Absatz. — Formaldehyd wird nur bis zur Ameisensäure, nicht bis  $\text{CO}_2$  oxydiert (wie durch  $\text{MnO}_2$ , zum Unterschied von den wahren Peroxyden). H. GEISOW (*Ber.* 37, (1904) 517).

Zu S. 223, Z. 4 v. u. im vorletzten Absatz. — S. a. S. 165. — Anilinchlorhydrat (2 g in 10 ccm W.) wird beim Kochen in Ggw. von konz.  $\text{HCl}$  (5 ccm) purpurn. W. V. MORGAN (*J. Ind. Eng. Chem.* 11, (1919) 1055).

η) *Metalle und ihre Verbindungen.* — Zu S. 224, Z. 6 v. o. — Bei Anw. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  statt  $\text{HNO}_3$  wird die Färbung kräftiger, E. I. DYRMONT (*J. russ. phys. Ges.* 48, (1917) 1807; C.-B. 1923, I, 1483), durch längeres Kochen noch mehr, während sie in diesem Falle bei  $\text{HNO}_3$  verschwindet. N. A. WALJASCHKO (*J. russ. phys. Ges.* 48, (1917) 1815; C.-B. 1923, I, 1484).

Zu S. 224, Z. 12 v. n. im 1. Absatz. — Das System  $\text{Pb-PbO}_2$  ist sehr unbeständig. [S. a. S. 854.] GLASSTONE (1479).

Zu S. 224, Z. 8 v. u. im 1. Absatz. — Freie Energie der Rk.  $\text{PbO}_2 + \text{PbO} \rightarrow \text{Pb}_2\text{O}_3 = 0.068 \times 96540$  Joule; von  $\text{PbO}_2 + 2\text{PbO} \rightarrow \text{Pb}_3\text{O}_4 = 0.228 \times 96540$  Joule. GLASSTONE (1468).

Zn S. 224, Z. 4 v. n. im ersten Absatz. — Aus eisenhaltigen Lsgg. wird in der Kälte das Fe abgeschieden [s. a. bei den  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Salzen in IV, 3], C. FAHLBERG (*Bull. soc. chim.* [2] 38, (1882) 155); C. SEMPER u. C. FAHLBERG (*Engl. P.* 5579, 20. 12. 1881).

c) *Zusammensetzung.* — Zn S. 224, Z. 2 v. n. — Schwarze sammetglänzende kristallinische Kugeln und Warzen, D. 8.54, Härte 5, von Leadhills mit 92.45 bis 92.90%  $\text{PbO}$ . 6.11 bis 7.19 wirks. Sauerstoff. E. KINCH (*Miner. Mag.* 7, (1886/7) 63; *Z. Kryst.* 13, (1888) 307). Plattnerit aus dem Coenr d'Alène-Bezirk, Idaho, D. 9.411, mit 83.69%  $\text{Pb}$ , 96.63  $\text{PbO}_2$ , 1.12  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 1.62  $\text{SiO}_2$ , Summe 99.37. H. A. WHEELER (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 38, (1889) 79). Rötlichbraune, auf frischem Bruch eisenschwarze, diamantglänzende kryptokristallinische Knoten, D. S.56, Härte 5.5, aus dem You Like-Gang bei Mullan, Idaho, mit 83.20%  $\text{Pb}$ , (1.20  $\text{Fe} + \text{Al}$ , 0.14  $\text{Cu}$ , Spur  $\text{Ag}$ , 0.82  $\text{Unl.}$ ), 12.93  $\text{O}$ , Summe 93.29. YEATES bei W. S. YEATES u. E. F. AYRES (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 43, (1892) 407). — Aus Mennige des Handels [Zns. S. 855] durch zweitägiges Digerieren mit verd.  $\text{HNO}_3$ , Waschen und Trocknen bei  $130^\circ$  (bis  $240^\circ$  keine Abnahme des Gew.) erhaltenes gab 6.08 und 6.14% wirksamen  $\text{O}$  (ber. für  $\text{Pb}_{11}\text{O}_{21} = \text{Pb}_3\text{O}_4, 19\text{PbO}_2$  oder  $\text{PbO}, 10\text{PbO}_2$  6.12). WRIGHT u. LUFF (531). — Gef. nach (16) etwa 0.07%  $\text{H}_2\text{O}$ . PALMAER.

B. *Wasserhaltig.* a) *Verschiedenes.* — Zu S. 225, Z. 3 im zweiten Absatz. — Das  $\text{H}_2\text{O}$  wird (bei der Abscheidung aus alkal. Tartratlg.) wahrscheinlich nur adsorbiert, ohne daß ein Hydrat entsteht. GLASSTONE (1469).

d) *Mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* α)  $\text{PbO}(\text{OH})_2$  oder  $\text{H}_2\text{PbO}_3$ . *Metableisäure.* — Zu S. 226, Z. 2 im 2. Absatz. — Das Bestehen erscheint zweifelhaft. Im elektrolyt. Prod. liegt wahrscheinlich nur  $\text{PbO}_2$  vor, das etwa 3%  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbiert hat. GLASSTONE (1474).

Zn S. 226, Z. 5 im 2. Absatz. — An der Anode entsteht wahrscheinlich auch basisches Salz, immer, wenn die Stromdichte nicht sehr niedrig ist und nicht von Zeit zu Zeit gerührt wird. Zus. verschieden [s. unten]. GLASSTONE (1474).

Zu S. 226, Z. 10 im 2. Absatz. — 3. Elektrolyse von  $3\text{PbO}, \text{H}_2\text{O}$  in 8 n. bis 12 n.  $\text{KOH}$  bei  $50^\circ$  an Pt-Anode. Zns. nicht angegeben. [S. a. S. 518, 519.] G. GRUBE (*Z. Elektrochem.* 28, (1922) 280). — 4. Bildet sich auch an einer  $\text{Pb}$ - oder  $\text{PbO}_2$ -Anode bei Polarisation in n.  $\text{NaOH}$  und bei der Entladung dieser Elektroden. [Siehe S. 831 n. 832.] GLASSTONE (2094, 2097).

Zn S. 226, Z. 6 v. n. im 2. Absatz. — Nach (3) metallglänzend, blättrig, dicht, namentlich bei weniger als 2 Amp./qdm. GRUBE (280).

Zn S. 226, Z. 5 v. n. im 2. Absatz. — Verhält sich beim Laden und Entladen in n.  $\text{NaOH}$  wie  $\text{PbO}_2$  [S. 832]. GLASSTONE (2097). — Potential  $\text{Pb}/\text{H}_2\text{PbO}_3$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gegen Zn 0.96 Volt (gegen 2.41 Volt für chem. dargestelltes  $\text{PbO}_2$ ). STREINTZ u. NEUMANN (*Wied. Ann.* 41, (1890) 97). Wegen der Unbeständigkeit wurde wohl ein  $\text{Pb}^{\text{II}}$ - $\text{Pb}^{\text{IV}}$ -Potential gemessen. Das Potential der die Verb. und  $\text{PbO}$  in n.  $\text{NaOH}$  enthaltenden

Elektrode entspricht dem des elektrol. gefällten PbO<sub>2</sub> [s. a. Abschnitt V., S. 863] und sinkt von 0.6 schnell auf 0.4, dann langsam auf den beständigen Wert 0.268 Volt. GLASSTONE (1473).

Zu S. 226, Z. 4 v. u. im 2. Absatz. — Gef. nach (1) in 3 im Exsikkator getrockneten Prodd. 11.7, 10.8, 10.0% Glühverlust (ber. 13.22). GLASSTONE (1474).

e) Mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O. Pb(OH)<sub>4</sub>. *Orthobleisäure*. — Zu S. 226, Ende von Abschnitt e). — Bei der anodischen Behandlung von Pb in Alkalihydroxyd [s. a. S. 135 u. 831] bilden sich unmitttelbar oder über Pb<sup>++</sup>-Ionen hinweg Pb<sup>+++</sup>-Ionen, aus denen die starke Lauge PbO<sub>3</sub><sup>—</sup>, also Alkaliplumbat, erzeugt. Ist die Lauge im ganzen oder in der Nähe der Anode verd., so wird dieses hydrolysiert zu NaOH und Pb(OH)<sub>4</sub> oder PbO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. GRUBE (276). — Diese Formel hat vielleicht das nach (1) unter d, α) dargestellte Prod. SCHREBER (*Wied. Ann.* 36, (1889) 662).

g) Mit 4 Mol. H<sub>2</sub>O. — Zu S. 226, Z. 2 im Abschnitt g). — Auch *Hexahydroxoplumbesäure* genannt.

Zu S. 226, Ende von Abschnitt g). — Lsgg. von K<sub>2</sub>PbO<sub>3</sub> in starker KOH enthalten Ionen dieser Säure oder der Metableisäure [PbO<sub>3</sub>]<sup>—</sup>. NaPbO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O ist ein Metaplumbat, kein Salz dieser Säure. GRUBE (286). [Vgl. a. S. 521, 566.]

h) *Kolloides Bleiperoxyd*. — Auf S. 226, Z. 3 bis 6 im letzten Absatz lies: — 2. Aus verd. Lsgg. (40 ccm mit 0.2 Mol. basischem PbO in 1 l) der basischen Acetate, Formiate und Nitrate durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (7.5 ccm mit 1.12 Mol./l) in Lsg. Mit Alkaliacetat oder -nitrat versetzte basische Bleiacetatlsgg. und schwach konz. der basischen Formiate und Nitrate lassen PbO<sub>2</sub> (im Gemenge mit PbO) fallen. Beim weitem Verlauf der Rk. wirkt PbO<sub>2</sub> auf H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Die Ausbeute an PbO<sub>2</sub> ist am größten bei äquimol. Mengen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und basischem PbO, z. B. 5.42% der ber. aus 1/2-basischem Bleiacetat, 16.12% aus 2-basischem. Sie nimmt mit wachsender Temp., besonders zwischen 50° und 70°, ab; mit wachsender Verd. bis zu einem Maximum (21.49% bei 800 ccm Verd. des 2-basischen, 16.71% bei 1600 Verd. des 1-basischen Acetats) ab, das bei vollständiger elektrol. Dissoziation, also für die verschieden basischen Salze bei derselben mol. Verd. erreicht wird. Die kolloide Fl., in der wahrscheinlich PbO<sub>2</sub> in Verb. mit PbO durch Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> in Lsg. gehalten wird, verhält sich wie eine kolloide Aufschwemmung. Sie läßt in 14 Monaten kein PbO<sub>2</sub> fallen und verändert sich bei sehr langem Kochen nicht. Der braungelbe Abdampfückstand ist vollständig l. in W. [Nun folgen die Zeilen 8 bis 2 v. u. auf S. 226.] V. ZOTIER (*Bull. soc. chim.* [4] 15/16, (1914) 402).

Zu S. 227, Z. 3 v. o. — 4. Aus Na<sub>2</sub>PbO<sub>3</sub> und w. W. tief braune kolloide Lsg. G. GRUBE (*Z. Elektrochem.* 28, (1922) 277). [S. a. GRUBE sowie ZOCHER auf S. 566.]

Auf S. 227, Z. 6 v. u. im ersten Absatz füge zu: — M. WISSMÜLLER (*Zur Kenntnis des vierwert. Bleis, Dissert., Erlangen 1916*, 39).

Zu S. 227, Ende des 1. Absatzes. — Emulsionen mit Paraffinöl oder Petroleum haben den Typus W.-in-Oel. SH. SW. BHATNAGAR (*J. Chem. Soc.* 119, (1921) 1760; *C.-B.* 1922, I, 1351).

C. *Der Bleiakкумуляtor oder Bleisammler*. b) *Die Elektroden*. b<sup>2</sup>) *Gepastete Platten*. — Zu S. 231, Z. 4 im 2. Absatz. — Dem positiven Bleiträger werden Zn, W, Hg, K, Sn beigemischt, dem negativen Zn, K, Sn, Sb, W, Hg. O. u. A. NEUMANN (*Engl. P.* 191358, 15. 2. 1922 [II]). [Teilweise früher angewendet. P.] S. a. S. 563. Träger sind verflochtene oder verdrehte Pb-Drähte. E. HASLINGER (*D. R.-P.* 377127, 24. 11. 1921).

Zu S. 231, Z. 15 v. u. — Paste aus zerkleinertem Pb-Schwamm und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. C. C. CARPENTER für U. S. LIGHT & HEAT CORP. (*Am. P.* 1416787, 19. 4. 1920).

Zu S. 231, Z. 11 v. u. — Manche Zusätze bezwecken nur die Erhöhung der Porosität. Benutzt worden sind Stoffe, die später herausgel. werden und unl. inerte [s. a. S. 235]. PETERS. Ein Gemenge von amorphem PbO (durch Sublimation erhalten) mit kristallinischem (von dem dasselbe Vol.

$4\frac{1}{2}$  mal schwerer ist) wird mit W. angemacht. U. S. LIGHT AND HEAT CORP. (*D. R.-P.* 334 190, 10. 11. 1916). Zur positiven Paste wird  $Tl_2SO_4$  zur negativen  $HgSO_4$  gesetzt. NEUMANN (I). Man mengt  $PbO$  mit  $Li_2O$ , O. u. A. NEUMANN (*Engl. P.* 184 762, 23. 11. 1921 [I]); mit fein verteilter körniger Cellulose, W. H. WOOD (*Am. P.* 1432 937, 22. 1. 1920), mit etwas Holzmehl. TH. A. WILLARD für WILLARD STORAGE BATTERY Co. (*Am. P.* 1432 508, 2. 6. 1917). Der wirksamen M. werden tierische Haare (Schafwolle) beigemischt, die von den Schuppen befreit sind. H. E. SMITH (*D. R.-P.* 376 023, 31. 3. 1921). Man mischt gleiche Teile  $PbO$  und  $PbSO_4$  sowie 30% verkockte Kartoffeln, rührt mit  $H_2SO_4$  an, formt, trocknet, umgibt mit Papier und erhitzt in Ruß allmählich auf  $535^\circ$  bis  $550^\circ$ . L. DR. M. CATTLEY (*Engl. P.* 171 921, 10. 1. 1921; *D. R.-P.* 372 772, 1. 1. 1922).

Zu S. 231, Z. 10 v. u. — Zur Herst. der Paste mit W. und verd.  $H_2SO_4$  dient mit  $Pb$  und  $PbO$  gemischtes  $Pb_2O$  (erhalten durch Zerreiben von  $Pb$  in Drehtrommeln und Aussetzen der Luft). G. SHIMADZU (*Engl. P.* 198 647, 28. 2. 1923; *Prior.* 1. 6. 1922).

Zu S. 232, Z. 2v. u. — Die positive Polelektrode enthält  $Pb-O-S$ -Verbb. mit  $Ta$ ,  $Nb$ , Wolfram. W. MORRISON (*D. R.-P.* 295 276, 2. 4. 1921).

Zu S. 233, Z. 3 v. o. — Man spritzt auf die negative Polelektrode eine poröse Metallschicht. METALLATOM G. m. b. H. (*D. R.-P.* 322 250, 31. 1. 1918). — Die Träger bestehen aus Holzstreifen. H. LEITNER u. W. H. EXLEY (*D. R.-P.* 337 948, 18. 12. 1919; *C.* 1921, IV, 409).

*Auf S. 233 ist nach dem 2. Absatz einzufügen:*

b\*) *Elektrolyt.* — Ueber den beim Formieren s. S. 229 bis 231. — Beim Formieren wird die  $H_2SO_4$ , wenn sie nach Laden und Entladen die D. 1.2 hat, ersetzt durch eine Mischung aus 1 T. Wasserglas, 3 T. W. und 5 T.  $H_2SO_4$ , D. 1.4. Es entsteht eine Gallerte mit  $H_2SO_4$  von D. 1.2. H. M. WILLIAMS für ELEKTROL. MFG. Co. (*Am. P.* 1417 007, 19. 8. 1920). Man formiert in  $H_2SO_4 + KHSO_4 + (UO_2)(NO_3)_2$ , NEUMANN (II); in  $H_2SO_4 + Li_2SO_4$ , das auch nachher Elektrolyt ist. NEUMANN (I). Der Elektrolyt des fertigen Sammlers besteht aus der  $H_2SO_4$ -Lsg. der Sulfate des  $K$ ,  $Hg$  [s. a. S. 234],  $Tl$ ,  $Li$ , NEUMANN (II); aus  $Na_2SO_4$ , L. A. HENNEQUIN (*Schw. P.* 96 241, 23. 6. 1920; *Prior.* 21. 9. 1916); aus  $H_2SO_4 + Na_2SO_4$ , z. B. durch Zusetzen der Lsg. von 60 g  $NaHCO_3$  in 1 l W. zu  $H_2SO_4$  bis zur D.  $8^\circ$  Bé., G. FROMONT (*Engl. P.* 172 679, 10. 7. 1920); ans verd.  $H_2SO_4$ ,  $NaHCO_3$ , Borax und Natriumsalicylat, G. HOWARD für E. H. GEORGE, H. N. ARNOLD, O. SCHOPP u. C. C. ARNOLD (*Am. P.* 1437 343, 24. 7. 1922); aus  $H_2SO_4$  und  $Na_2HPO_4$ , F. D. CHENEY (*Am. P.* 1385 305, 21. 3. 1921); aus  $Pb(ClO_3)_2$ , das beim Laden  $PbO$  an der Anode oxydieren hilft und auf der Kathode  $Pb$  abgelagert. H. BARDT (*D. R.-P.* 329 787, 19. 11. 1919). — Scheidewände mit radioaktiven Stoffen zur Erhöhung der Leitfähigkeit des Elektrolyten. J. M. FLANNERY (*D. R.-P.* 328 697, 17. 1. 1917). [Phantastisch. PETERS.]

c) *Das Arbeiten des Akkumulators.* — Zu S. 233, Z. 8 v. u. —  $Sb$ ,  $Ag$  und  $Pt$  im Elektrolyten setzen die Klemmenspannung herab. Der Einfluß von  $Sb$  wird durch mehrmaliges Laden und Entladen aufgehoben. H. C. GILLETTE (*Chem. Met. Engng.* 26, (1922) 981).

Zu S. 235, Z. 7 v. o. —  $0.00001\%$   $Pt$  im Elektrolyten setzt die Kapazität nach 5 maligem Laden und Entladen auf 50% herab. Durch  $Ag$  kann sie auf 18% fallen. Auch  $Mn$  vermindert sie, nicht  $Sb$ ,  $As$ ,  $Cd$ ,  $Fe$ ,  $Mg$ ,  $Hg$ ,  $Ni$ ,  $Sn$ ,  $Zn$ . GILLETTE.

Zu S. 235, Z. 15 v. o. —  $0.025\%$   $Mn$  im Elektrolyten zerstört in 4 Wochen die positiven Platten. GILLETTE.

Zu S. 235, Z. 4 v. u. im 1. Absatz. — Sulfatierung der Platten: Nachweis bei G. W. VINAL u. L. M. RITCHIE (*Chem. Met. Engng.* 27, (1922) 1116). Beseitigung durch dauernd fließenden Ladestrom unter Benutzung eines Spannungsbegrenzers, A.-G. BROWN, BOVERI & CIE. (*D. R.-P.* 342 222, 25. 7. 1920; *C.-B.* 1922, II, 17); durch Laden in  $NaOH$ - oder  $Na_2O_2$ -Lsg., D. J. I. W. O. GARBUTT (*Engl. P.* 185 797, 11. 5. 1921).

Zu S. 236, Z. 3 v. u. im 1. Absatz. — Aufbewahrung der geladenen Platten, negative mit W. angefeuchtet, positive trocken, durch nasse Holzbretter getrennt. W. E. HOLLAND u. L. J. PEARSON (*D. R.-P.* 350 205, 2. 4. 1920; *Prior.* 5. 9. 1919). Die trockne  $PbO_2$ -Platte bewahrt ihre Ladung längere Zeit, wenn sie in  $H_2SO_4$  mit 5 bis 10%  $(NH_4)_2SO_4$  aufgeladen ist. A. POUCHAIN (*D. R.-P.* 354 330, 20. 5. 1920).

d) *Theorie des Akkumulators.* — Zu S. 236, Z. 10 v. u. — Die Theorie ist die



wahrscheinlichste. Sie verlangt für 96500 Coulomb den Verbrauch von 2 Aeq.  $H_2SO_4$ . Gef. wurden 1.3 bis 1.8, vielleicht weil auf der positiven Platte Gemenge von  $PbSO_4$  mit  $Pb_2O_4$  oder  $PbO$  oder basische Sulfate entstehen. D. A. MACINNES, L. ADLER u. D. B. JOUBERT (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 37, (1920) 641).

Zu S. 237, Z. 7 v. o. — Ein höheres Oxyd als  $PbO_2$  konnte nicht nachgewiesen werden. Die Menge der bei der Entladung verschwindenden freien  $H_2SO_4$  entspricht nicht der durch die Gleichung von FÉRY [auch *J. Phys.* 6, (1916) 21, 187] geforderten. MACINNES, ADLER u. JOUBERT. Aber die hohe anfängliche EMK. eines Sammlers bald nach der Ladung kann durch eine außerordentlich kleine Menge eines unbeständigen höhern Oxyds ( $PbO_3$ ?) bedingt sein. S. GLASSTONE (*J. Chem. Soc.* 121, (1922) 2098). [S. a. unten.]

**V. Höchste Bleioxyde.** — Zu S. 238, Ende des 2. Absatzes. — Schlägt man aus  $Pb(NO_3)_2$ -Lsg. das Anoden-Prod. auf Pt nieder, wäscht schnell mit W., dann mit n. NaOH, stellt in Elektrodengefäße mit  $PbO$  und n. NaOH und mißt das Potential, so sinkt dieses von etwa 0.49 bis 0.70 Volt (letzterer Wert bei hohen Stromdichten, 0.1 Amp./qcm) zunächst sehr schnell, dann langsamer mit einem deutlichen Knick bei 0.40 (auch 0.49?) Volt auf das normale Potential  $Pt/PbO + PbO_2$ , n. NaOH (0.268 Volt). GLASSTONE (1472). Der Knick wird vielleicht durch ein Oxyd des Pt verursacht. GLASSTONE (1476). [S. a. S. 831 und 832.]

A.  $Pb_2O_5$  [?] — Zu S. 238, Z. 2 v. u. im 3. Absatz. — Konnte im Akkumulator nicht erhalten werden. MACINNES, ADLER u. JOUBERT.

B.  $PbO_3$  [?]. *Blei(6)-oxyd.* a) *Wasserfrei.* — So lies auf S. 238, Z. 1 im 4. Absatz und fahre gleich fort. — Ist vielleicht in chem. nicht nachweisbaren Spuren im frisch elektr. (z. B. aus etwas  $HNO_3$  enthaltender 5% ig.  $Pb(NO_3)_2$ -Lsg.) niedergeschlagenen  $PbO_2$  [s. oben die allgemeinen Angaben unter V.] anzunehmen (in fester Lsg.), weil dessen Potential viel höher als das n. ist [vgl. S. 858]. Ist sehr unbeständig, namentlich in der Hitze und in Natriumplumbitlg., weniger in Säuren und Alkalien. Daß das hohe Anfangs-Potential von adsorbiertem O herrührt, ist nicht wahrscheinlich. GLASSTONE (1475). — Auch die schwarze Haut beim Polarisieren von  $Pb$ -Anoden in n. NaOH und der langsame Potentialabfall von  $PbO_2$ -Anoden [S. 831 u. 832] sprechen für das Bestehen der Verb. GLASSTONE (2098).

b) *Mit  $\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$ .* — Nun folgt die Angabe unter V, B. auf S. 238.

## Blei und Stickstoff.

**I. Blei und Stickstoff allein und mit Wasserstoff.** B. *Bleiazid.*  $PbN_6$ . — Zu S. 238, Z. 5 im letzten Absatz. — Durch  $NaN_3$ -Lsg. aus  $NaNO_3$  enthaltender  $Pb(C_2H_3O_2)_2$ -Lsg. oder durch  $NaN_3 + Pb(C_2H_3O_2)_2$  aus  $NaNO_3$ . A. G. LOWNDES (*Engl. P.* 160953, 6. 1. 1920).

Zu S. 238, Z. 6 v. u. — Große Kristalle bilden sich zuweilen in Initialzündern. Verhütung durch Gelatine oder Dextrin. A. G. LOWNDES (*Trans. Faraday Soc.* 16, (1921) 128).

Zu S. 238, Z. 4 v. u. — Die Kristalle werden kleiner, wenn die Konz. oder Viskosität der Lsg., aus der sie abgeschieden werden, durch einen nicht kolloiden Zusatz erhöht wird. LOWNDES.

Zu S. 238, Z. 4 v. u. — Ueber Zündsätze damit s. S. 838.

## II. Blei, Stickstoff und Sauerstoff. II<sup>a</sup>. Allein. D. *Bleinitrite.*

a) *Basisch.* — Zu S. 241, Z. 4 im Abschnitt D, a). — 1<sup>a</sup>. Ueber B. aus  $AgNO_3$  und  $Pb$  siehe S. 824.

b) *Normal.*  $Pb(NO_2)_2 \cdot xH_2O$ .  $\alphaWasserfrei. — So lies auf S. 242, Z. 1 im 2. Absatz und fahre gleich fort: — Aus NO und  $PbO_2$  bei gewöhnlicher Temp.,  $Pb_3O_4$  bei 200°. E. MÜLLER u. H. BARCK (*Z. anorg. Chem.* 129, (1923) 314).$

$\beta$ ) Mit 1 Mol.  $H_2O$ .  $\beta^1$ ) Die feste Verbindung. — So lies auf S. 242, Z. 1 dieses Abschnitts und füge vor dem letzten Absatz ein:

$\beta^2$ ) In Lösung. — Einleiten von NO in die Aufschwemmung von  $PbO_2$  in W., das durch  $H^+$  luftfrei gemacht ist. Bei zu langem Einleiten entsteht ein basisches Nitrit. [Vgl. S. 221.] — Gef. 25.0%  $N_2O_3$  [ $PbO$  wohl aus der Differenz] (ber. 25.4). P. SABATIER u. J. B. SENDERENS (*Compt. rend.* 114, (1892) 1478).

F. Bleinitrate.  $F^1$ . Blei(2)-nitrate. b) Normal.  $Pb(NO_3)_2$ . — Zu S. 243, Z. 1 im letzten Absatz. — Kann als Additionsprod.  $PbO + N_2O_5$  betrachtet werden. J. H. KASTLE (*Am. Chem. J.* 20, (1898) 815).

$\gamma$ ) Eigenschaften des festen Salzes. — Zu S. 245, Z. 2 im 2. Absatz. — Der Elementarkörper enthält (wie der des isomorphen  $Ba(NO_3)_2$  und  $Sr(NO_3)_2$ ) 4 Mol. Die Pb-At. bilden ein flächenzentriertes Gitter mit 8 Würfeln, die 30- und das 1N-At. ebenfalls einen kleinen Würfel, dessen Eckpunkte in die Raumdiagonale des Elementarkörpers fallen. Kantenlänge des Elementarwürfels 7.84 Å. L. VEGARD (*Z. Phys.* 9, (1922) 395; C.-B. 1923, I, 728).

Zu S. 245, Z. 6 im 2. Absatz. — Isomorph mit  $Ba(NO_3)_2$ . W. G. HANKEL (*Abh. Sächs. Ges.* 24, (1899) 469).

Zu S. 245, Z. 14 im 2. Absatz. — Bei Störung des Wachstums in der Lsg. (Umlegen, Aenderung der Temp.) wird in stetem Wechsel ein Teil der Kanten scharf, der andere unvollkommen. C. v. HAUER (*Z. Kryst.* 6, (1882) 528). Einfluß von  $HNO_3$ ,  $Zn(NO_3)_2$  und A. auf die Kristallform: L. WULF (*Z. Kryst.* 4, (1880) 131). Regelmäßiges Kristallwachstum auf Blende und Flußspat ist nicht zu erreichen. TH. V. BARKER (*J. Chem. Soc.* 89, (1906) 1151).

Zu S. 245, Z. 19 im 2. Absatz. — Lies „214, 217“ statt „211“. Vorläufige Mitteilung über Krist. in Ggw. von Methylenblau: P. GAUBERT (*Bull. soc. franç. minér.* 17, (1894) 107, 123).

Zu S. 245, Z. 5 im letzten Absatz. — Die Kantenlänge des Elementarwürfels (7.84 Å.) ergibt D. 4.533. VEGARD.

Zu S. 245, Z. 7 v. u. — Aus D. 4.545 folgt Aeq.-Vol. 72.9. P. NICGLI (*Z. Kryst.* 56, (1921/2) 42).

Zu S. 246, Z. 2 v. o. — Refraktionsäquivalent ( $1/2$  Mol.) 15.72. A. HEYDWEILLER (*Ann. Phys.* [4] 41, (1913) 520).

Zu S. 246, Z. 4 v. u. im 1. Absatz. — Spez. (Mol.-)Wärme bei 100° getrockneter Kristalle (16° bis 48°) 0.110 (36.4). H. KOPP (*Ann., Suppl.* 3, (1864/5) 100, 298).

Zu S. 246, Z. 2 v. u. im 1. Absatz. — Erniedrigung des Schmp. bei Berührung mit andern Nitraten: O. LEHMANN (*Wied. Ann.* 24, (1885) 1). — Thermoelektrisch gleich dem isomorphen  $Ba(NO_3)_2$  (an würfelförmigen Kristallen die Ecken positiv, die Mitten der Flächen negativ). Wird durch Reiben mit Pt positiv elektrisch. HANKEL.

Zu S. 246, Z. 6 v. n. — Schm. ohne Zers. nur unter Alkalinitrat. E. MAUMENÉ (*Compt. rend.* 97, (1883) 1216). [S. a. S. 568, 578 und Nachträge dazu sowie zu S. 525.]

Zu S. 247, Z. 4 v. o. — Fl wirkt in der Kälte nicht, bei Dunkelrotglut nicht sehr kräftig unter B. von  $PbF_2$ . H. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [6] 24, (1891) 264).

Zu S. 247, Ende des 1. Absatzes. — Formamid liefert beim Schütteln eine trübe Fl., aus der reichlich ein weißer Nd. von  $Pb(HN \cdot CO \cdot H)_2$  ausfällt, der beim Erhitzen auf 200° im luftleeren Rohr sehr schnell Pb liefert. H. RÖHLER (*Z. Elektrochem.* 16, (1910) 433). — Die Chloride organischer Säuren führen unter bequemer B. von Anhydriden in  $PbCl_2$  über. BR. LACHOWICZ (*Ber.* 17, (1884) 1281).

$\delta$ ) Lösungen. 1. In Wasser. 1<sup>a</sup>. Physikalische Eigenschaften. — Zu S. 247, Z. 15 v. u. — Löslichkeit bei 25° 536 g oder 1.62 g-Mol./l. A. CH. CUMMING (*Trans. Faraday Soc.* 2, (1907) 208). Die Löslichkeit bei 0° bis 50° in W. läßt sich nach  $L_0 = a \times K^n$  ber. (K Ionenprod. des W.  $\times 10^4$ ), worin  $a = 55.9$ ,  $n = 0.202$ . W. D. TRADWELL (*Helv. Ch. A.* 4, (1921) 990).

Zu S. 247, Z. 14 v. u. — Die D. des W. ändert sich bei unendlicher Verd. durch ein ionisiertes g-Aeq. um 14.83%, durch ein nichtionisiertes um 13.71% (unsichere Werte). A. HEYDWEILLER (*Ann. Phys.* [4] 30, (1909) 887).

Zu S. 248, Z. 19 v. o. — Beziehung der D. zu der von  $\text{SrJ}_2$ - und  $\text{SnCl}_2$ -Lsg.: J. A. GROSHANS (*Wied. Ann.* 20, (1883) 498, 510).

Zu S. 248, vorletzter Absatz (bei „innere Reibung“). — Spez. Zähigkeit (d. h. abs., dividiert durch die des W. bei 0°) der 32.22% ig. Lsg. (D. 1.3619) bei 15° 91.85, 25° 72.49, 35° 59.60, 45° 50.56; der 17.93% ig. Lsg. (D. 1.1786) 74.04, 59.13, 48.52, 40.33. J. WAGNER (*Wied. Ann.* 18, (1883) 267).

Zu S. 248, Z. 16 v. u. im vorletzten Absatz. — Geschwindigkeit der Diffusion in W.: J. J. COLEMAN (*Phil. Mag.* [5] 23, 1; *Wied. Ann. Beibl.* 11, (1887) 569).

Auf S. 248, Z. 15 v. u. im vorletzten Absatz lies: — Die Farbenzerstreuung (Dispersion) wächst mit der Konz. (von 0.378 bei 100 g/l auf 0.471 bei 400 g/l). Die mittlere spezifische (0.351) ist etwa die anderer Salze. PH. BARBIER u. L. ROUX (*Compt. rend.* 110, (1890) 458; *Bull. soc. chim.* [3] 3, (1890) 420, 424).

Zu S. 248, Z. 11 v. u. im vorletzten Absatz. — Refraktionsäquivalent des gel. Ions 15.72. A. HEYDWEILLER (*Ann. Phys.* [4] 41, (1913) 520).

Zu S. 249, Z. 14 v. o. — Spez. Wärme ( $10^4$  C) bei 18° der Lsgg. von m Aeq. Normalität: für 0.5 m 9621, 1 m 9179, 2 m 8559, 3 m 8045, 4 m 7566. K. JAUCH (*Z. Phys.* 4, (1921) 442).

Zu S. 249, Z. 20 v. u. — Verdünnungswärme der Lsg. von 1 Aeq. in 2 l mit 2 l W. bei 16° -0.25 WE. BERTHELOT (*Compt. rend.* 81, (1875) 1161).

Zu S. 249, Z. 16 v. u. — Gefrierpunktniedrigung für 1 g in 100 g W. 0.113, mol. 37.4. F. M. RAOULT (*Compt. rend.* 98, (1884) 1047). Gefrierpunkt der gesättigten Lsg. (35.2 T. in 100 W.) -2.7°. L. C. DE COPPET (*Bull. Soc. Vaudoise Sc. nat.* [2] 11, (1871) 1; *Z. physik. Chem.* 22, (1897) 240).

Zu S. 250, Z. 1 des letzten Absatzes. — Füge nach „Leitungswiderstand“ ein: (der gleich konz. KCl-Lsg. = 1 gesetzt); zur Quellenangabe: *Compt. rend.* 98, (1884) 363.

Zu S. 251, Z. 13 v. u. — Ähnliche Zahlen [wie KOHLRAUSCH] bei A. A. NOYES u. E. H. WOODWORTH (*J. Am. Chem. Soc.* 20, (1898) 198). Nach SALVADORI s. S. 866.

Zu S. 252, Z. 6 v. o. — Aeq. Leitfähigkeit bei unendlicher Verd. 122.7. JAUCH.

Zu S. 253, Z. 16 v. o. — Dissoziation in 0.01 n.-Lsg. 54%. W. K. LEWIS (*Die Komplexbild. zw. Bleinitrat u. Kaliumnitrat, Dissert., Breslau* 1908, 47).

Zu S. 253, Z. 16 v. u. — Potentiale (bei Zwischenschaltung von  $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ -Lsg. zwischen die Pb-Zelle und HgCl-Elektrode) nach CUMMING (207):

| g-Mol./l                          | $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ |       | $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ |         |         |       | $\text{KNO}_3$ |        | $\text{NaNO}_3$ |        |       |
|-----------------------------------|----------------------------|-------|----------------------------|---------|---------|-------|----------------|--------|-----------------|--------|-------|
|                                   | 0.100                      | 0.001 | 1.00                       | 5.00    | 10.0    | 0.10  | 0.50           | 1.00   | 2.00            | 3.00   |       |
| Potential                         | 0.449                      | 0.500 | 0.474                      | 0.512   | 0.529   | 0.454 | 0.465          | 0.478  | 0.490           | 0.499  | 0.465 |
| Konz. der Pb <sup>++</sup> -Ionen | 0.10                       |       | 0.015                      | 0.00076 | 0.00020 | 0.078 | 0.030          | 0.0105 | 0.0042          | 0.0021 | 0.030 |

Zu S. 253, letzte Zeile. — Potentialdifferenz zwischen einer Lsg. und einer andern von doppelter Konz. (elektromotorische Verdünnungskonstante) 8.3 Millivolt. J. MOSER (*Monatsh.* 7, (1886) 273). [Vgl. J. MIESLER (*Monatsh.* 8, (1887) 193).]

1<sup>b</sup>. *Chemisches Verhalten.* — Zu S. 254, Z. 7 im 2. Absatz. — H [S. 833] fällt unter einem von 150 bis 219 Atm. steigenden Druck bei 209° in 48 Stdn. basisches Salz, kein Metall. IPATJEV u. WERCHOWSKI.

Zu S. 254, Z. 22 im 2. Absatz. — Von Sulfiden werden  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  und  $\text{SnS}$  nicht angegriffen;  $\text{ZnS}$ ,  $\text{Ti}_2\text{S}$ ,  $\text{NiS}$ ,  $\text{CoS}$  vollständig,  $\text{As}_2\text{S}_3$  unter Druck im Rohr umgesetzt. E. SCHÜRMANN (*Ann.* 249, (1888) 326). [s. a. die Beständigkeit des  $\text{PbS}$ .] —  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Gips) wird durch k. fast konz.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. mit

PbSO<sub>4</sub> bedeckt, das durch Na<sub>2</sub>S in PbS, durch Br in PbO<sub>2</sub> übergeführt werden kann. Für mkr. Unters. J. LEMBERG (*Z. d. Geol. Ges.* 52, (1908) 488).

Zu S. 255, Z. 20 v. o. — PbO wird gel. LEWIS (25).

Zu S. 255, Z. 7 v. u. im 1. Absatz. — HgO fällt nicht. A. MAILHE (*Ann. Chim. Phys.* [7] 27, (1902) 372).

2. *Lösungen in andern Mitteln wie reinem Wasser.* — Zu S. 255, Z. 7 im letzten Absatz. — Löslichkeit in HNO<sub>3</sub> bei 25° nach CUMMING (207):

|                                            |       |       |       |       |       |       |        |
|--------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| Normalität der HNO <sub>3</sub>            | 2.02  | 4.64  | 4.64  | 4.64  | 8.77  | 8.77  | 14.35  |
| g Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> in 1 l | 178   | 61.2  | 61.4  | 60.5  | 13.2  | 14.7  | 0.536  |
| g-Mol. in 1 l                              | 0.536 | 0.185 | 0.186 | 0.183 | 0.040 | 0.044 | 0.0017 |

Aequivalentleitfähigkeit wss. Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. (A) im Vergleich zu der (A<sub>1</sub>) von an HNO<sub>3</sub> 0.01 n. Lsgg. bei 18° nach R. SALVADORI (*Gazz. chim. ital.* 30, (1900) II, 547):

|                |       |       |       |       |       |    |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|----|
| Milli-Aeq./l   | 0.1   | 0.2   | 0.5   | 1     | 2     | 4  |
| A              | 114.0 | 113.4 | 111.0 | 107.0 | 103.2 | 98 |
| A <sub>1</sub> | 93    | 92    | 90.8  | 88    | 84.4  | 81 |

K. 4% ige fast mit Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> gesättigte HNO<sub>3</sub> überzieht in 2 bis 3 Stdn. Brochantit mit PbSO<sub>4</sub>. LEMBERG.

Zu S. 255, Z. 9 v. u. — 2 n. KNO<sub>3</sub> löst bei 25° 660 g/l oder 2 g-Mol. CUMMING. [Ionenkonz. s. oben bei den Potentialen.]

Zu S. 256, Z. 1 v. o. — Sil. in fl. NH<sub>3</sub>. E. C. FRANKLIN u. C. A. KRAUS (*Am. Chem. J.* 20, (1898) 828).

Zu S. 256, Z. 4 v. o. — S. a. Verb. E. auf S. 868 sowie S. 522.

Auf S. 256, Z. 9 v. o. lies: — Bei 20.5° lösen 100 g Methylalkohol 1.37 g, A. 0.04. C. A. LOBRY DE BRUYN (*Z. physik. Chem.* 10, (1892) 783).

Zu S. 256, Z. 12 v. o. — Swl. in wasserfreiem Aceton. A. NAUMANN (*Ber.* 37, (1904) 4328). [S. a. S. 142.]

Zu S. 256, Z. 17 v. o. — Ewas l. in Anilin. HJ. MANDAL (*Ber.* 54, (1921) 703).

Zu S. 256, nach Z. 4 v. u. im 1. Absatz. — Leitfähigkeit der Lsg. in Pyridin: J. H. MATHEWS u. A. J. JOHNSON (*J. Phys. Chem.* 21, (1917) 294).

Auf S. 256 ist vor dem letzten Absatz einzufügen:

c) Sauer(?) — Nach den Löslichkeitsbest. ist es sehr unwahrscheinlich, daß merkliche Komplex-B. zwischen Pb(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und HNO<sub>2</sub> erfolgt. CUMMING (208).

II<sup>b</sup>. Mit Sauerstoff und Wasserstoff im Molekül. — Auf S. 257 ist nach dem 1. Absatz einzufügen:

A<sup>a</sup>. *Ammoniumbleinitrat.* — Ueber die B. s. a. oben bei CUMMING [S. 865]. — Innere Reibung  $\eta$  von Lsgg. mit je 1 Mol. (NH<sub>4</sub>)NO<sub>3</sub> und  $\frac{1}{2}$  Mol. Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> im Vol. l, verglichen mit der aus den Reibungen der Einzelstoffe ber.  $\eta_1$  nach A. KANITZ (*Z. physik. Chem.* 22, (1897) 347):

|          |        |        |        |        |   |
|----------|--------|--------|--------|--------|---|
|          | 1      | 1      | 2      | 4      | 8 |
| D.       | 1.1692 | 1.0861 | 1.0436 | 1.0238 |   |
| $\eta$   | 1.1068 | 1.0480 | 1.0145 | 1.0040 |   |
| $\eta_1$ | 1.0704 | 1.0274 | 1.0081 | 1.0031 |   |

B. *Bleinitrite. Basisch.* — Zu S. 257, Ende des 2. Absatzes. — Bei längerem [über kürzeres s. S. 864] Durchleiten von NO durch die Aufschwemmung von PbO<sub>2</sub> in W. entstehen [s. a. S. 221] wenig gefärbte rhombische Kristalle eines basischen Nitrits. SABATIER u. SENDERRNS.

c) 3PbO, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, xH<sub>2</sub>O. — So lies auf S. 259, Z. 1 im 3. Absatz zunächst und fahre fort:

$\alpha$ ) Mit  $\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$ . — Vielleicht ein Nichtelektrolyt  $[Pb(NO_2)_2Pb] \cdot \frac{1}{2}H_2O$ . WEINLAND u. PAUL (246). — Man versetzt die sd. Lsg. von  $\frac{1}{20}$  Mol.  $[Pb_3(OH)_4](ClO_3)_2$  [s. dessen Darst., S. 883] in 150 ccm W. mit der von  $\frac{1}{10}$  Mol. (6.9 g)  $NaNO_2$  in 100 ccm W., bis die Trübung beim Umrühren bleibt und sich absetzt und läßt einige Zeit stehen. — Pomeranzgelbe Prismen in eisblumenartigen Büscheln. Wl. in W. — Gef.  $82.48 \pm 0.15\%$  Pb (4 Bestt.)  $12.21 \pm 0.09 NO_2$  (3 Bestt.) (ber. 82.37, 12.19). R. WEINLAND u. F. PAUL (*Z. anorg. Chem.* 129, (1923) 257).

$\beta$ ) Mit 1 Mol.  $H_2O$ . — Nun folgt Abschnitt c) von S. 259.

Zu S. 266, Ende des 1. Absatzes. — Ueber B. aus  $Pb(NO_3)_2$ -Lsg. und Pb s. S. 824.

D. *Bleinitrate. Basisch.* — Zu S. 268, Z. 3 v. u. — Aus  $Pb(NO_3)_2$  fällen Alkalihydroxyde in ungenügender Menge  $Pb(OH)(NO_2)$ , in kleinem Ueberschuß  $Pb_3O_2(OH)(NO_2)$ , in größerem Körper von wechselnder Zus. A. OGATA u. T. KAI'UN (*J. Pharm. Soc. Japan* 1923, Nr. 492, 11; *C.-B.* 1923, III, 14).

Zu S. 268, Ende. —  $K_3Fe(CN)_6$  liefert mit verschiedenen basischen Nitraten  $[Pb_2(OH)_2](NO_3)[Pb_3(OH)_4][Fe(CN)_6]$ . WEINLAND u. PAUL (247).

b)  $6PbO, N_2O_5, H_2O$ . — Zu S. 269, Z. 2 im 2. Absatz. — Ist  $NO_3 \cdot Pb \cdot O \cdot Pb \cdot O \cdot Pb \cdot OH$ . OGATA u. KAI'UN.

Auf S. 269, Z. 8 bis 10 im 2. Absatz lies Darst. 2. folgendermaßen: — 2. Man versetzt a) die Lsg. von e), b) die von f) mit überschüssigem  $NH_3$ , wäscht und trocknet bei  $110^\circ$ . J. LÖWE (*J. prakt. Chem.* 98, (1866) 390 [II]).

Zu S. 269, Z. 16 im 2. Absatz. — Man fällt mit so viel Alkalihydroxyd, daß das Filtrat eben alkal. gegen Phenolphthalein ist. OGATA u. KAI'UN.

Zu S. 269, Ende von Abschnitt b). — Gef. nach (2, a) 90.88, 91.04, 90.97% PbO; (2, b) 91.21 (ber. 91.39). LÖWE (II, 391, 390).

d)  $10PbO, 3N_2O_5, xH_2O$ .  $\beta$ ) Mit 5 [?] Mol.  $H_2O$ . — Gleich hier hinter füge auf S. 270, Z. 1 im letzten Absatz ein: — Kann als saures Salz  $Pb_{10}H_{10}N_5O_{30}$  der komplexen Säure  $6H_5NO_5$  betrachtet werden. J. H. KASTLE (*Am. Chem. J.* 20, (1898) 818).

e)  $3PbO, N_2O_5, xH_2O$ . [?]  $\alpha$ ) Mit  $\frac{1}{2}$  —  $\beta$ ) Mit 1 Mol.  $H_2O$ . — Zu S. 271, Z. 7 in diesem Abschnitt. — Trocknen bei  $100^\circ$ . LÖWE (II, 389). [S. a. bei  $2PbO, Pb(C_2H_3O_2)_2, H_2O$ , S. 466.]

Zu S. 271, Z. 3 v. u. im ersten Absatz von e). — K. W. löst etwas mehr als  $Pb(OH)NO_3$ . LÖWE (II, 388).

Zu S. 271, Anfang des vorletzten Absatzes. — Am häufigsten wurde  $\alpha$ ) erhalten. LÖWE (II, 389). [Bei seinen Analysen hier und in I. ist  $N_2O_5$  aus der Differenz ber.]

$\gamma$ ) Mit 3 Mol.  $H_2O$ . — Es ist leicht möglich, daß der Verb.  $Pb(OH)NO_3$  beige-mischt war, wie denn auch  $PbO, Pb(C_2H_3O_2)_2$  enthaltende Lsgg. von  $2PbO, Pb(C_2H_3O_2)_2$  nach  $\alpha$ ) und  $\beta$ ) Abscheidungen mit bis 83.17% PbO gaben. LÖWE (II, 390).

f)  $2PbO, N_2O_5, xH_2O$ .  $\alpha$ ) Mit 1 Mol.  $H_2O$ . Bzw.  $Pb(OH)NO_3$ . — Zu S. 272, Z. 16 v. o. — 3. Aus  $Pb(NO_3)_2$ -Lsg. durch so viel Alkalihydroxyd, daß das Filtrat gegen Phenolphthalein eben alkal. ist. OGATA u. KAI'UN.

Zu S. 272, Z. 5 v. u.; zu Darst. 9. zuzufügen: — Man krist. um. LÖWE (II, 387). [S. a. bei  $PbO, Pb(C_2H_3O_2)_2, 2H_2O$ , S. 468.]

Zu S. 273, Z. 17 im 2. Absatz. — Nach (9) aus h. Lsgg. bei langsamem Abkühlen in derben Kristallen, bei Ggw. von  $Pb(NO_3)_2$  oft in feinen Schuppen. LÖWE (II, 387).

Zu S. 273, Z. 7 v. u. — Schm. beim Erhitzen unter Zers. zu PbO und  $NO_2$ . LÖWE (II, 388).

Zu S. 274 hinter Z. 2 v. o. —  $\text{NH}_3$  im Ueberschuß führt ohne Abscheidung von Bleihydroxyd in  $\text{PbO}, \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  über. LÖWE (II, 388).

Zu S. 274, Z. 3 v. u. im Abschnitt  $\alpha$ . — Gef. 78.01%  $\text{PbO}$ , 3.03  $\text{H}_2\text{O}$ . LÖWE (II, 388). [S. a. die Analysen bei  $\text{PbO}, \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2, 2\text{H}_2\text{O}$ , S. 468.]

E.  $\text{Pb}_2\text{N}(\text{NO}), n\text{NH}_3$  (?). — Hier hinter füge auf S. 275 ein: — *Ammonbasisches Bleinitrat*. — Aus der durch geringe Mengen  $\text{NH}_4$ -Salz geklärten milchigen Lsg. von  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  in fl.  $\text{NH}_3$  durch  $\text{KNH}_2$ . Der Nd. setzt sich nicht gut ab und ist deshalb schwierig zu waschen. — Weißer oder schwach gelber amorpher Nd. Explodiert beim Erhitzen im Glasrohr. Beim Hineinwerfen geringer Mengen der trocknen Verb. in W. heftige Zers., bei größern Stücken zuweilen unter Explosion. — Gef. 79.0 u. 79.8%  $\text{Pb}$ , 7.6 u. 7.2  $\text{N}$ , 4.9 u. 1.0  $\text{KNO}_3$  als nicht ausgewaschene Verunreinigung. E. C. FRANKLIN (*Z. anorg. Chem.* 46, (1905) 30; *J. Am. Chem. Soc.* 27, (1905) 820).

## Blei und Schwefel.

I. Blei und Schwefel allein. A. *Die Systeme*. — So lies auf S. 275, Z. 1 im 3. Absatz.

Zu S. 275, Ende von Abschnitt A. — Das System  $\text{Pb-PbS}$  hat eine Mischungslücke bei etwa 5 bis 10% Schwefel. K. L. MEISSNER bei W. GUERTLER (*Met. Erz* 18, (1921) 145).

C.  $\text{PbS}$ . *Blei(2)-sulfid*.  $\text{C}^1$  *Kristalloid*. a) *Vorkommen*. — Auf S. 275, Z. 8 im letzten Absatz ist zuzufügen: — A. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* 30, (1907) 229).

Zu S. 275, Z. 8 v. u. — Im Joplinbezirk, Missouri (Missiongrube), in 2 Jahren Kriställchen auf Werkzeugen. H. A. WHEELER (*Min. Met.* 1920, Nr. 158, Abschn. 25).

Zu S. 275, Z. 4 v. u. — Parallelstengelige Anhäufungen in Röstöfen der Hütte bei Příbram. R. GRUND (*Miner. Mitt.* [2] 29, (1910) 261). Dünne Stengel mit skelettförmigen Würfeln an den Enden aus der Bleihütte von Miß. A. HIMMELBAUER (*Miner. Mitt.* [2] 29, (1910) 370).

Zu S. 276, Ende des 1. Absatzes. — Scharfe glatte Würfel an den Wänden eines Kristallglashafens in Lyon. F. GONNARD (*Bull. soc. franç. minér.* 2, (1879) 186).

b) *Bildung und Darstellung*.  $\alphaVon amorphem  $\text{PbS}$ . — Zu S. 276, Z. 6 im 2. Absatz. — Man trägt in einem Porzellanrohr, das mit S-Dampf gefüllt ist, S-Stücke in geschm.  $\text{Pb}$  ein, sorgt für steten reichlichen S-Gehalt der *Atm.*, rührt tüchtig durch, läßt erkalten, pulvert und vertreibt den gel. S durch längeres mäßiges Erhitzen. W. HEIKK (*Metall.* 9, (1912) 316).$

Zu S. 276, Z. 18 v. u. (Darst. 5). — Aus  $\text{PbO}$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ,  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PbCO}_3$  durch Erhitzen in  $\text{H}_2\text{S}$  (300° bis 550°) quantitativ. L. MOSER u. E. NEUSSER (*Chem. Ztg.* 47, (1923) 541).

Zu S. 276, Z. 14 v. u. (Darst. 6). — Erhitzen von  $\text{PbO}$  mit S und W. im geschlossenen Rohr; neben  $\text{PbSO}_4$  (1 Mol. auf 3 Mol.  $\text{PbS}$ ). Wärmeentw. auf 1 Mol.  $\text{PbO} + 7.9$  WE. Auch aus  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ . J. B. SENDERENS (*Compt. rend.* 104, (1887) 58).

Zu S. 277, Z. 1 v. o. (Darst. 9). — Die Braunfärbung durch  $\text{H}_2\text{S}$  tritt in essig- und phosphorsaurer Lsg. noch bei 0.2 mg in 1 l ein, in oxalsaurer erst bei mehr als 100 mg. I. M. KOLTHOFF (*Pharm. Weekbl.* 53, (1916) 1739).

Zu S. 277, Z. 5 v. o. (Darst. 9). —  $\text{HCl}$  in der Konz. 1.4 n. verhindert die Fällung. Chlorid-Zusatz ermöglicht sie. In  $\text{HClO}_4$  begünstigt  $\text{NaClO}_4$  die Ausscheidung. L. DEDÉ u. P. BONIN (*Ber.* 55, (1922) 2327).

Zu S. 277, Z. 7 v. o. — Fällt schwieriger als die Sulfide des  $\text{Sn}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Pd}$ ; leichter als die des  $\text{Zn}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Th}$ ,  $\text{Mn}$ . R. C. WELLS (*U. S. Geol. Surv. Bull.* 609; *Chem. N.* 113, (1916) 149).

Zu S. 277, Ende des 1. Absatzes. — 12. Aus  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COS})_2$  [S. 491].

$\beta$ ) *Von kristallinischem  $\text{PbS}$* . — Zu S. 277, Z. 14 v. u. — 7°. Schm. von  $\text{PbO}$  mit  $\text{KSCN}$  unter  $\text{KSCN}$ -Decke. Die M. gleicht dem Bleiglanz an D. und Bruch. Erhitzen von Schuppenglätte mit  $\text{KSCN}$  auf sehr niedrige Rotglut führt fast sofort

in PbS über, das nach dem Waschen mit W. die Farbe des natürlichen zeigt. H. N. WARREN (*Chem. N.* 66, (1892) 287).

Zu S. 277, Z. 8 v. u. — 9<sup>a</sup>. Aus der Lsg. von Bleitartrat in NaOH durch Thiocarbamid in der Wärme. Dünne Krusten zeigen u. Mk. Oktaederflächen. J. EMERSON-REYNOLDS (*J. Chem. Soc.* 45, (1884) 162).

Zu S. 278, Z. 4 v. u. im ersten Absatz. — 18<sup>a</sup>. PbCl<sub>2</sub> wird mit FeS<sub>2</sub> (Pyrit oder Markasit) und W. 12 Stdn. auf 180° im geschlossenen mit CO<sub>2</sub> gefüllten Rohr erhitzt. H. N. STOKES (*J. Am. Chem. Soc.* 29, (1907) 313). — 18<sup>b</sup>. PbCO<sub>3</sub> geht durch Erhitzen mit H<sub>2</sub>S, der aus Sulfidslgg. durch CO<sub>2</sub> entw. wird, oder mit FeS<sub>2</sub> (Pyrit oder Markasit) und Alkalicarbonat oder -bicarbonatls. unter Druck in (im erstern Falle nadelförmige) Kristalle von Bleiglanz über. STOKES (312, 308). [Näheres unter FeS<sub>2</sub>, ds. Handb. IV, 3.]

c) *Physikalische Eigenschaften.* α) *Struktur.* — Zu S. 278, Z. 3 im letzten Absatz. — Nach (2) unter β) Würfel, einzeln, in unregelmäßigen Gruppen oder aneinander gereiht zu Treppen oder Nadeln. RÖSSLER (43).

Zu S. 279, Z. 1 v. o. — Die X-Strahlen-Kristallanalyse ergibt isometrischen Aufbau, der durch die Gestalt des Pb-Ions [S. 812] veranlaßt wird. W. P. DAVEY (*Phys. Rev.* [2] 17, (1921) 402).

β) *Andere mechanische Eigenschaften.* — Zu S. 279, Z. 6 im 2. Absatz. — Aus D. 7.57 folgt Aeq.-Vol. 31.6. P. NIGGLI (*Z. Kryst.* 56, (1921/2) 42). Die Spaltbarkeit geht bei höherer Temp. verloren. Die Sprödigkeit verschwindet bei 700° ± 40°. Pressen deformiert plastisch ohne B. von Rissen bei 700° (± 40°), also 400° unter dem Schmp. G. TAMMANN u. K. DAHL (*Z. anorg. Chem.* 126, (1923) 106, 109). — Eine Niederschlagsmembran (aus Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S) läßt zum Unterschiede von sonstigen Membranen KCl kaum diffundieren. P. WALDEN (*Z. physik. Chem.* 10, (1892) 714).

γ) *Thermisches.* — Auf S. 279, Z. 5 des letzten Absatzes lies: — „79, 292“ statt „289“.

Zu S. 279, Z. 4 v. u. — Bei 700° ± 40° plastisch [s. oben]. TAMMANN u. DAHL.

Zu S. 280, Z. 5 v. o. — Schmp. 1106°. HEIKE (317).

Auf S. 280, Z. 12 v. o. lies: — „4777“ statt „1777“.

δ) *Optisches und Magnetisches.* — Zu S. 280, Z. 4 v. u. im vorletzten Absatz. — Funkenspektrum auch bei A. DE GRAMONT (*Bull. soc. franc. minér.* 18, (1895) 233).

ε) *Elektrisches.* — Zu Z. 281, Z. 5 v. o. — Spez. el. Widerstand von Bleiglanz bei 0° 0.00243 Ohm (unter —200° wohl Mindestwert) (Temp.-Koeffizient etwa 0.00524), O. REICHENHELM (*Dissert., Freiburg* 1906, 5); des aus der Schmelze erstarrten künstlichen bei 18° etwa 0.000298, zwischen —25° und +920°  $w = w_0 (1 + 0.00501 t - 0.00000123 t^2)$ . J. GUINCHANT (*Compt. rend.* 134, (1902) 1224).

Zu S. 281, Z. 17 v. o. — Art der Aenderung der Leitfähigkeit mit der Temp.: P. VAILLANT (*J. Phys.* [6] 3, 87; *C.-B.* 1922, III, 466).

Zu S. 281, Z. 19 v. o. — Ausführlich auch: F. STREINTZ (*Ann. Phys.* [4] 9, (1902) 867, 869).

Zu S. 281, Z. 13 v. u. im 1. Absatz. — Elektronenleitung besteht bei allen Temp. C. DOELTER (*Z. anorg. Chem.* 67, (1910) 395; *Monatsh.* 31, (1910) 493). Leitet zum Teil elektrol. G. VON HEVESY (*Danske Vidensk. Medd.* 1921, III, Nr. 12). Daß die Leitung metallisch ist, folgt daraus, daß die Pb/PbS-Elektrode in Na<sub>2</sub>S<sub>x</sub> (x ≥ 1) dasselbe Potential wie Pb (und auch wie Pt) hat. G. TRÜMLER (*Z. physik. Chem.* 99, (1921) 9). — Thermo-EMK. von Bleiglanz gegen Metalle: F. STREINTZ (*Physikal. Z.* 21, (1920) 367).

Zu S. 281, Z. 10 v. u. im 1. Absatz. — Verhältnis der thermischen zur el.

Leitfähigkeit bei  $-190^{\circ}$  von japanischen Bleiglanzkristallen 41, bei  $0^{\circ}$  149, von amerikanischem in Kristallen 90, gegossen 35. Thermokraft bei  $-190^{\circ}$  von japanischem in Kristallen 276 Mikrovolt, als mit 6000 kg/qcm gepreßtes Pulver 24; bei  $0^{\circ}$  von amerikanischem in Kristallen 246, gegossen 156, japanischem in Kristallen 159, als gepreßtes Pulver 38. G. GEHLHOFF u. F. NEUMEIER (*Verh. d. physik. Ges.* 15, (1913) 1069).

Zu S. 281, Z. 8 v. u. im 1. Absatz. — Potential (n.-Elektrode =  $-0.56$  Volt) gegen mol. KCN  $-0.28$  Volt, 0.1 mol.  $-0.48$ , 0.01 mol.  $-0.52$ . S. B. CHRISTY (*Am. Chem. J.* 27, (1902) 362).

Zu S. 281, Z. 4 v. u. im 1. Absatz. — Das Potential des umgeschm. ist das des Pb, das des natürlichen wechselnd. Die Passivität beruht auf der Hydrolyse der Oberfläche und Ggw. von überschüssigem S. Sie verschwindet durch 2 n.  $\text{Na}_2\text{S}$  in wenigen Minuten. TRÜMPLER.

d) *Chemisches Verhalten.*  $\alpha$ ) *In der Hitze und am Licht.* — Zu S. 281, Z. 2 im vorletzten Absatz. — Beim Einblasen beschränkter Mengen Luft in den geschm. Bleiglanz reißt  $\text{SO}_2$  nur PbS (60%) mit über ohne Oxydation zu  $\text{PbSO}_4$ . ( $\text{Ag}_2\text{S}$  bleibt zurück.) A. GERMOT (*D. R.-P.* 120 028, 16. 11. 1899).

$\beta$ ) *Sauerstoff und Bleioxyd.* — Zu S. 282, Z. 6 v. o. — Hinter „sowie“ lies zunächst „E<sup>2</sup>, a) auf S. 290“.

$\gamma$ ) *Wasserstoff, Wasser, Oxyde und Hydroxyde.* — So lies auf S. 284, Z. 1 v. o.

Zu S. 284, Z. 2 v. u. im 1. Absatz. — Aus dem Löslichkeitsprod. ber. sich die Löslichkeit in W. mit der Größenordnung  $10^{-9}$  (gef.  $10^{-8}$  bis  $10^{-7}$ ). Dissoziiert in wss. Lsg. stufenweise. Der weitaus größte Teil des Gel besteht aus komplexen Ionen. O. WEIGEL (*Ber. Ges. Marburg* 1921, Nr. 2, 35; *C.-B.* 1922, I, 183). Auskochen von feinstem Bleiglanzpulver mit W. im Extraktionsapp. liefert aus der Fl. sehr wenig  $\text{PbSO}_4$  in Kriställchen. E. DITTLER (*Z. Kryst.* 54, (1915) 335; Fußnote). —  $\text{Na}_2\text{O}_2$  im Gemenge mit leicht oxydierbaren Stoffen (Mg,  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ , Stärke, ZnS) und zweckmäßig etwas  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  zers. Bleiglanz beim Einführen eines rot glühenden Fe-Drahts oder brennenden Mg-Bands. J. H. WALTON JR. u. H. A. SCHOLZ (*Am. Chem. J.* 39, (1908) 774).

$\delta$ ) *Stickstoff- und Schwefelverbindungen.* — Gleich hier hinter füge auf S. 284 ein: — Fl.  $\text{NH}_3$  löst natürliches PbS nicht. E. C. FRANKLIN u. C. A. KRAUS (*Am. Chem. J.* 20, (1898) 823).

Zu S. 284, Z. 3 im 2. Absatz. —  $\text{TiNO}_3$ - und  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. wirken nicht, wss.  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  setzt vollständig um. PbS ist beständiger gegen Metallsalzlsgg. als ZnS, NiS, CoS, FeS,  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Ti}_2\text{S}$  und MnS, unbeständiger als viele andere Sulfide. E. SCHÜRMAN (*Ann.* 249, (1888) 326).

Zu S. 284, Z. 8 im 2. Absatz. — Die Best. der Löslichkeit aus Potentialmessungen (wie sie KNOX ausführte) ist nicht angängig. Aus der Löslichkeit in HCl Löslichkeitsprod.  $[\text{Pb}^{++}][\text{S}^{--}] = 5 \times 10^{-29}$ . TRÜMPLER.

$\epsilon$ ) *Halogene und ihre Verbindungen.* — Zu S. 285, Z. 12 im 2. Absatz. — Mit HCl beladener Wasserdampf führt in  $\text{PbCl}_2$  über. A. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* 30, (1907) 230).

Zu S. 285, Z. 15 im 2. Absatz. — HBr-Gas verflüchtigt aus  $100^{\circ}$  w. Bleiglanz kein Pb, wohl aber Sb. E. A. ATKINSON (*J. Am. Chem. Soc.* 20, (1898) 809).

Zu S. 285, Z. 10 v. u. im 2. Absatz. —  $\text{FeCl}_2$ -Lsg. wirkt nicht,  $\text{SnCl}_2$ -Lsg. setzt vollständig um. SCHÜRMAN.

Zu S. 285, Z. 7 v. u. im 2. Absatz. — Br in alkal. Lsg. überzieht mit einem hellgelben bis braunen Gemenge von Bleioxybromid und  $\text{PbO}_2$ , das durch alkoh. HJ zu gelbem  $\text{PbJ}_2$  wird. W. saure  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ -Lsg. wird gefärbt oder zers. J. LEMBERG (*Z. d. Geol. Ges.* 46, (1895) 788).



c) *Kohlenstoff und seine anorganischen Verbindungen.* — Zu S. 286, Z. 5 v. o. — NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. führt in krist. PbCO<sub>3</sub> über. H. BECQUEREL (*Compt. rend.* 63, (1866) 1).

Zu S. 286, Ende des 1. Absatzes. — K<sub>2</sub>CS<sub>3</sub> löst nicht. TH. ROSENBLADT (*Z. anal. Chem.* 26, (1887) 15).

η) *Metalle und ihre Verbindungen.* — Zu S. 286, Z. 1 im 2. Absatz. — S. a. S. 27, 38, 37, 799, 801.

Zu S. 286, Z. 13 im 2. Absatz. — Al entschweifelt vollständig. Siehe S. 799.

Zu S. 286, Z. 17 im 2. Absatz. — Kolloide Molybdänsäure wird durch die geringsten Mengen Bleiglanz koaguliert und gefällt. Das Kolloid haftet an den PbS-Kristallen. E. DITTLER (*Z. Kryst.* 53, (1914) 166 [I]). Mo-Lsg. (etwas NaOH enthaltende 6%ige Lsg. von 5(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, 12MoO<sub>3</sub>) greift Bleiglanz sehr schwer und langsam an. DITTLER (I, 169). Auch mit amorphem PbS und bei 3 bis 4 Atm. Druck entsteht PbMoO<sub>4</sub> nicht. Es entwickelt sich H<sub>2</sub>S und bildet sich etwas MoS<sub>3</sub>. E. DITTLER (*Z. Kryst.* 54, (1915) 340). — SnCl<sub>4</sub> wirkt ein. LEVALLOIS (*Compt. rend.* 96, (1883) 1666).

Zu S. 286, Z. 15 v. u. im 2. Absatz. — CuSO<sub>4</sub>-Lsg. mittlerer Konz. zerfrißt Bleiglanz in etwa einem Jahre tief und geht in Brochantit [V, 1, 834] über, während aus der Fl. reichlich PbSO<sub>4</sub> fällt. ST. MEUNIER (*Compt. rend.* 86, (1878) 686).

θ) *Organische Verbindungen.* — Zu S. 286, Z. 2 v. u. — Cd(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. setzt unter Druck im geschlossenen Rohr vollständig um. SCHÜRMAN.

e) *Zusammensetzung.* — Zu S. 287, Z. 23 in diesem Abschnitt. — 1,97% Bi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> nach PH. WESELSKY im Bleiglanz von Habach (Salzburg). V. v. ZEPHAROVICH (*Z. Kryst.* 1, (1877) 150).

Zu S. 287, Ende des 3. Absatzes v. u. — Ag-Gehalt durch Segregate von Silberglanz, seltener von Silberfahlerz und Rotgiltigerz. H. SCHNEIDERHÖHN (*Met. Erz* 19, (1922) 522).

D. *Bleipolysulfide.* — Gleich hier hinter füge auf S. 288 ein: — D<sup>1</sup>. *Natürlich.* — Das gewöhnlich neben Bleiglanz vorkommende Mineral *Ueberschwefelblei* oder *Johnstonit*, das sich in der Kerzenflamme entzündet und blau fortbrennt, scheint ein Gemenge von PbS, PbSO<sub>4</sub> und S zu sein. Durch Lösungsmittel lassen sich aus europäischem gegen 9%, aus peruanischem nach A. RAIMONDI (*Minéraux du Pérou, Paris* 1878; *Z. Kryst.* 6, (1882) 630) gegen 14% S ausziehen.

D<sup>2</sup>. *Künstlich.* — Nun folgen a) und b) von S. 288.

II. **Blei, Schwefel und Sauerstoff.** A. *Höchst zweifelhafte Verbindungen.* — Zu S. 288, Schluß. — H<sub>2</sub>S bildet mit reinem PbO<sub>2</sub> wohl eine Adsorptionsverb. [s. S. 859]. NARASIMHASWAMY u. SIMHACHELAM.

D. *Bleisulfite.* a) *Basisch* [?]. α) *Allgemeines.* — Zu S. 289, Ende des 3. Absatzes. — Aus PbO-Paste und SO<sub>2</sub> unter Druck in der Wärme unter Rühren. A. C. J. CHARLIER (*Engl. P.* 19788, 8. 9. 1896; 5637, 7. 3. 1902).

b) *Normal.* PbSO<sub>3</sub>. — Zu S. 289, Z. 8 im letzten Absatz. — Durch Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> aus Bisulfittlg. quantitativ. GRIFFIN u. LITTLE (*Chem. N.* 56, (1887) 34).

E. *Bleisulfate.* E<sup>2</sup>. *Blei(2)-sulfate.* a) *Basisch.* a<sup>1Allgemeines und Verschiedenes. — Zu S. 290, Z. 5 v. u. — Die von SCHENCK u. RASSBACH erhaltenen Verb. entstehen, aber mit meist 10° höhern Gleichgew.-Temp. H. C. GERMS (*Dissert., Groningen* 1917); F. M. JAEGER u. H. C. GERMS (*Z. anorg. Chem.* 119, (1921) 150). [Näheres bei den einzelnen Verb.]</sup>

Zu S. 291, Z. 6 im 2. Absatz (Darst. 2.). — Aus PbSO<sub>4</sub>-Paste und PbO sind

$\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{PbSO}_4$ ;  $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{PbSO}_4$  und  $3\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{PbSO}_4$  zu erhalten. J. KRONEN (*Engl. P.* 19732, 4. 9. 1906). [Identisch mit dem D. R.-P. auf S. 291.]

Zu S. 291, Z. 8 im 2. Absatz (Darst. 3.). — Aus  $\text{PbSO}_4$  und  $\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{MgO}$  (trocken oder in Ggw. von Wasser). S. GANELIN (*Engl. P.* 8981, 28. 4. 1896). Aus  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{NaOH}$ . G. LUNGE u. C. H. MAXWELL-LYTE (*Engl. P.* 13656, 13. 7. 1893).

Zu S. 291, Z. 15 im 2. Absatz (Darst. 4.). — *Sublimiertes Bleiweiß*: G. T. LEWIS (*Engl. P.* 3938, 30. 9. 1879; 730, 18. 2. 1880; 14107, 1. 10. 1888); G. T. LEWIS u. E. O. BARTLETT (*Engl. P.* 4918, 1. 12. 1879).

Zu S. 291, Z. 19 im 2. Absatz. — Ueber das nach BARTLETT s. a. J. A. SCHAEFFER (*J. Ind. Eng. Chem.* 4, (1912) 836; 5, (1913) 144), L. F. HUGHES (*J. Soc. Chem. Ind.* 28, (1905) 405); über das der WHITE LEAD CO.: P. F. NURSEY (*J. Soc. Arts* 1893; *Monit. scient.* [4] 7, 476; *J. B.* 1893, I, 481).

Zu S. 291, Z. 14 v. u. im 2. Absatz (Darst. 4.). — Verdampft man Bleierze schnell in einem Strom reduzierender h. Gase und oxydiert die Dämpfe schnell und vollkommen durch viel Luft gleich beim Austreten aus dem Ofen, so wird ein besser deckendes und reineres Weiß als gewöhnlich erhalten, dessen Zus.  $\text{PbO}$ ,  $3\text{PbSO}_4$  nahe kommt. Bei verhältnismäßig langsamem Abkühlen schlägt es sich erst in ziemlicher Entfernung vom Ofen nieder, während in den diesem nahen Kammern die Salze des Tl und seltener, namentlich radioaktiver Metalle sich in großen Tropfen absetzen. J. B. HANNAY u. DEUTSCHE FELSSEN OEL GES. FRANZEN & CO. (*D. R.-P.* 264526, 14. 2. 1912).

Zu S. 291, Z. 9 v. u. im 2. Absatz. — Eine dem besten Bleiweiß überlegene Farbe wird durch Kochen von  $\text{PbSO}_4$  mit 3% Alkali in Lsg. erhalten. W. BELL u. TH. M. sowie A. G. FELL (*Engl. P.* 1703, 26. 6. 1866; 3133, 28. 11. 1866).

Zu S. 291, Z. 5 v. u. im 2. Absatz. — Ist mit l. Carbonaten, Phosphaten, Chloriden umzusetzen, F. M. LYTE (*Engl. P.* 2920, 27. 2. 1888); auch mit l. Boraten, Silikaten, Oxalaten. W. E. B. BLENKINSOP u. F. M. LYTE (*Engl. P.* 11926, 17. 8. 1888).

a<sup>2</sup>) *Einzelne Verbindungen.* β)  $4\text{PbO} \cdot \text{SO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . β<sup>1</sup>) *Wasserfrei.* — Zu S. 291, Z. 3 im vorletzten Absatz. — Als feste Phase aus  $\text{PbO}$ - $\text{SO}_3$ -Schmelzen mit 89 bis 77.5 Mol.-%  $\text{PbO}$  oder 11 bis 22.5 Mol.-%  $\text{PbSO}_4$ . An  $\text{PbO}$  reichere Gemische setzen dieses ab. — Hat keinen reellen Schmp. GERMS; JAEGER u. GERMS (150).

Zu S. 291, Z. 5 im vorletzten Absatz. — Eutektikum bei 89 Mol.-%  $\text{PbO}$ , 11  $\text{PbSO}_4$  und bei 835°. Zwischen β) und γ) kein Eutektikum. GERMS; JAEGER u. GERMS (151).

γ)  $3\text{PbO} \cdot \text{SO}_3$ . — Zu S. 292, Z. 2 v. u. im 2. Absatz. — Aus  $\text{PbO}$ - $\text{SO}_3$ -Schmelzen mit 77.5 bis 60 Mol.-%  $\text{PbO}$ . — In den Schmelzen stark dissoziiert. Uebergangstemp. 450°. Schmp. 961°. Eutektikum mit ε<sup>1</sup>) bei 60 Mol.-%  $\text{PbO}$  und 950°. GERMS; JAEGER u. GERMS (151).

δ)  $5\text{PbO} \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Bzw.  $3\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{PbSO}_4$ . — Auf S. 292 lies im 3. Absatz: — S. unter E<sup>2</sup>, a<sup>1</sup>) [S. 291 u. oben].

ε)  $2\text{PbO} \cdot \text{SO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . ε<sup>1</sup>) *Wasserfrei.* — Zu S. 292, Z. 16 im letzten Absatz. — Aus  $\text{PbO}$ - $\text{SO}_3$ -Schmelzen mit 60 bis 34 Mol.-%  $\text{PbO}$ . GERMS; JAEGER u. GERMS (151).

Zu S. 293, Z. 7 v. u. im 1. Absatz. — Schmp. 977°. In der Schmelze weniger dissoziiert als γ). Eutektikum mit γ) bei 60 Mol.-%  $\text{PbO}$ , mit  $\text{PbSO}_4$  bei 34  $\text{PbO}$  und 960°. GERMS; JAEGER u. GERMS (151).

Auf S. 293, vorletzte und letzte Zeile des Abschnitts a, ε<sup>1</sup>) lies. — Gef. 41.4 u. 41.8%  $\text{PbO}$ , 57.8 u. 57.5  $\text{PbSO}_4$  (ber. 42.4, 57.6), 0.5 u. 0.5 Glühverlust. N. COLLIER (*J. Chem. Soc.* 55, (1889) 93).

ε<sup>2</sup>) *Mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* Bzw.  $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{PbSO}_4$ . — Zu S. 293, Abschnitt ε<sup>2</sup>). — Siehe S. 291 u. oben.

Auf S. 293 lies hinter  $\epsilon^2$ ) folgendermaßen:

ζ)  $7\text{PbO}, 4\text{SO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$ . Bzw.  $3\text{Pb}(\text{OH})_2, 4\text{PbSO}_4$ . — Die Formel hat im wesentlichen der außerdem  $\text{CuO}$  (z. B. 9.5%) enthaltende *Caledonit*. — Gef. in dem vom Berge *Challacollo* in der Wüste *Atacama* (Chile) von *LIEBERT* 66.93 (65.99)%  $\text{PbO}$ , 13.69 (13.69)  $\text{SO}_3$ , 3.66 (3.50)  $\text{H}_2\text{O}$ . *G. BERG* (*Miner. Mitt.* [2] 20, (1901) 390).

η)  $5\text{PbO}, 3\text{SO}_3$ [?]. — Die Angabe auf S. 293 unter ζ) und folgende: — Man behandelt fein gepulvertes  $\text{PbO}$  wiederholt mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , bis die Fl. nach längerem Verreiben stark sauer bleibt, wäscht mit *W.* und trocknet bei  $100^\circ$ , dann bei  $150^\circ$  bis  $160^\circ$ . — Lederfarben. — Gef. 81.96%  $\text{PbO}$ , 17.61  $\text{SO}_3$ , Summe 99.57 (ber. 82.29, 17.71). *E. FRANKLAND* (*Proc. Roy. Soc.* 46, (1889) 305).

θ)  $3\text{PbO}, 2\text{SO}_3, x\text{H}_2\text{O}$ . θ<sup>1</sup>) *Wasserfrei*. — Diese Zus. hat annähernd „sublimiertes Bleiweiß“. *HUGHES* [S. 872].

θ<sup>2</sup>) *Mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O*. Bzw.  $\text{Pb}(\text{OH})_2, 2\text{PbSO}_4$ . — Siehe S. 291 u. 872.

ι)  $4\text{PbO}, 3\text{SO}_3$ . Bzw.  $\text{PbO}, 3\text{PbSO}_4$ . — S. unter a<sup>1</sup>) [S. 872].

κ)  $6\text{PbO}, 5\text{SO}_3$ [?]. — Mit dem Text von θ) auf S. 293.

b) *Normal*.  $\text{PbSO}_4$ . α) *Vorkommen*. — Zu S. 294, Z. 3 v. o. — In den Auswürflingen des *Vesuvius* schon von *A. SCACCHI* (1872) beobachtet. In Kristallen entstanden durch Einw. von  $\text{HCl}$ -Dämpfen auf amorphes oder kryptokristallinisches  $\text{PbSO}_4$  oder so, daß Dampfgemische von  $\text{PbCl}_2$  und Alkalichloriden in *Palmierit* ( $\text{K}, \text{Na}$ )<sub>2</sub> $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$  und *Aphthitalit* ( $\text{K}, \text{Na}$ )<sub>2</sub> $\text{SO}_4$  verwandelt wurden, durch atm. *W.* letzteres gel. und ersteres zers. wurde. *A. LACROIX* (*Bull. soc. franç. minér.* 30, (1907) 237).

β) *Bildung und Darstellung*. β<sup>1</sup>) *Amorph*. — Zu S. 294, Darst. 6. — Siehe *SENDERENS* bei *PbS* [S. 868].

Zu S. 294, Z. 2 v. u. — An den Elektroden eines el. Ofens verflüchtigtes  $\text{PbS}$  wird einem Luftstrom zugeleitet. *J. GITSHAM* u. *H. R. EVERSHED* (*Engl. P.* 189 160, 31. 5. 1921).

Zu S. 295, Z. 1 v. o. — Raucht man  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ab, so bleibt bei  $400^\circ$  bis  $420^\circ$  freie Säure zurück, *CL. WINKLER* (*Ber.* 37, (1904) 1657); schon unter  $400^\circ$  ( $1320^\circ$ ) nicht. *K. A. HOFMANN* (*Ber.* 37, (1904) 2198).

β<sup>2</sup>) *Kristallinisch*. — Zu S. 295, Z. 2 im 2. Absatz. — B. aus  $\text{PbS}$  und *W.* siehe S. 870.

Zu S. 295, Z. 14 im 2. Absatz. — 4<sup>a</sup>. Eintropfen von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in sd.  $\text{HNO}_3$ -Lsg. von  $\text{Pb}(\text{NH}_3)_2$  gibt rhombische Kristalle. *J. MILBAUER* u. *K. KOHN* (*Chem. Ztg.* 46, (1922) 1147).

Zu S. 295, Darst. 5. im 2. Absatz. — Lies: *JANNETTAZ* bei *CH. E. GUIGNET* . . . [S. dazu die Entstehung bei Darst. 9. von  $\text{PbO}, \text{PbSO}_4$ , S. 292, Z. 2 v. u.] — Ergänze: Bei der Darst. von krist.  $\text{PbCrO}_4$  [S. 624], wenn  $\text{K}_2\text{SO}_4$  im  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  ist. *A. DREVERMANN* (*Ann.* 89, (1854) 39). Aus 1% ig. Lsgg. von  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  im Dialysator und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  im äußern Gefäß. *E. MASING* (*Pharm. Z. Rußl.* 28, (1889) 753).

Zu S. 295, Darst. 6. im 2. Absatz. — Aus wss.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  durch bleihaltigen Eisenkies in geringer Menge. *MASING*.

Zu S. 295, Darst. 8. im 2. Absatz. — Aus der Lsg. des amorphen im geschm.  $\text{KNO}_3$  kleine Kristalle. *FR. GUTHRIE* (*Phil. Mag.* [5] 17, (1884) 478). [s. a. weiter unten.]

Zu S. 295, Z. 3 v. u. — Auch *BOURGOIS* (*Compt. rend.* 105, (1887) 1073).

γ) *Physikalische Eigenschaften*. γ<sup>1</sup>) *Struktur und Aussehen*. — Zu S. 296, Z. 1 v. o. — Nach (4<sup>a</sup>) unter β<sup>2</sup>) mkr. rhombische Kristalle in Form gekreuzter Federn, umso größer, je verdünnter die Lsgg. sind. *MILBAUER* u. *KOHN* (1148). Nach (5) unter β<sup>3</sup>) durchsichtige glasglänzende sehr spröde rhombische Tafeln, meist drusenförmig durcheinander gewachsen. *DREVERMANN*.

Auf S. 296, Z. 9 v. u. im 1. Absatz lies: — Spirokristalle aus  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  durch  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  [mit Gummi verdickt?]. *O. LERMAN* (*Z. Kryst.* 1, (1877) 483).

Zu S. 296, Z. 7 v. u. im 1. Absatz. — Verss., Kristalle von Perchloraten und Permanganaten auf Anglesit wachsen zu lassen: TH. V. BARKER (*J. Chem. Soc.* 89, (1906) 1139). — Aus  $H_2SO_4$  nach 2 tägigem Erhitzen im Autoklaven bei  $300^{\circ}$  bis  $380^{\circ}$  meist Täfelchen nach {100}, mit {011} am Ende und zuweilen kleinen Flächen von {102}; selten nach der b-Achse verlängert. F. ZAMBONINI (*Riv. Miner.* 45, 1; *Bull. soc. franç. minér.* 38, (1915) 210). — Das Auftreten der monoklinen Abart (Sardinian) erscheint zweifelhaft. GERMS; JAEGER u. GERMS (151).

Auf S. 296 lies Z. 6 und 5 v. u. im 1. Absatz: — Dimorph. Die monokline  $\alpha$ -Modifikation des natürlichen  $PbSO_4$  zeigt beim Erhitzen eine sprunghafte Aenderung der Doppelbrechung. Umwandlung in die  $\beta$ -Modifikation (Anglesit) bei etwa  $860^{\circ}$ , unter ähnlichen Erscheinungen wie Anhydrit, wobei Blättchen nach der Basis schiefe Auslöschung erhalten. W. GRAHMANN (*Z. anorg. Chem.* 81, (1913) 264). [S. a. das System  $K_2SO_4$ - $PbSO_4$ , S. 526.] Umwandlungspunkt  $850^{\circ}$  [dazu Literatur S. 297, Z. 3 und 4 v. o.];  $856^{\circ}$ , BOUSSINGAULT (*Atti dei Linc.* [5] 21, (1912) II, 240); im Mittel  $864^{\circ} + 1^{\circ}$ . Umwandlungswärme erheblich. Umsetzung reversibel; bei der Abkühlung Verzögerungen bis  $10^{\circ}$ . Anglesit von Monteponi zeigte nur einen Effekt bei  $866^{\circ}$  (polymorphe Umwandlung?) und spaltete bei weiterem Erhitzen sehr schnell  $SO_3$  ab. GERMS; JAEGER u. GERMS (153). Rekrystallisation des Pulvers (Korn-Dm. kleiner als 0.3 mm) beginnt bei  $310^{\circ}$  bis  $316^{\circ}$ . G. TAMMANN u. Q. A. MANSURI (*Z. anorg. Chem.* 126, (1923) 127).

$\gamma^2$ ) *Andere physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 296, Z. 5 im letzten Absatz. — Aeq.-Vol. des rhombischen 47.4 (D. 6.393). P. NIGGLI (*Z. Kryst.* 56, (1921/2) 42). — 1 g pulverförmiges hat an der für Adsorption in Betracht kommenden Oberfläche (der spezifischen)  $9 \times 10^{-4}$  Pb (oder die 1.47fache Menge  $PbSO_4$ ), d. h. etwa  $\frac{1}{1000}$  der Mol. der gesamten Körnchen. F. PANETH (*Z. Elektrochem.* 28, 113; C-B. 1922, III, 208). — Spez. (Mol.-)Wärme von künstlich dargestelltem 0.0872 (26.4), BEGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 1, (1841) 129); von natürlichem 0.0848 (25.7), NEUMANN (*Pogg.* 23, (1831) 1), 0.0827 (25.1) (Kristallstücke aus Mäusen bei Siegen;  $19^{\circ}$  bis  $51^{\circ}$ ). H. KOPP (*Ann. Suppl.* 3, (1864/5) 110, 296).

Zu S. 297, Z. 1 v. o. — Schmp. nahe an Weißglut. GUTHRIE (478). Eine unmittelbare Best. des Schmp. ist wegen der früher beginnenden Dissoziation [s. unter  $\delta$ ), 1.] nicht möglich. Schmp. sicher über  $1135^{\circ}$ ;  $1170^{\circ}$  nach Extrapolation der Schmelzkurve. Schmelzwärme anscheinend klein. GERMS; JAEGER u. GERMS (153).

Zu S. 297, Z. 8 v. o. — Mittlerer Brechungsindex von Anglesit 1.882; Brechungsvermögen 0.404. H. C. SORBY (*Miner. Mag.* 2, (1878) 1; *Z. Kryst.* 3, (1879) 313).

Zu S. 297, Z. 15 v. o. — Dagegen wächst mit steigender Temp. die Dispersion beim Anglesit. A. ARZRUNI (*Z. Kryst.* 1, (1877) 182, 192).

$\delta$ ) *Chemisches Verhalten.* 1. *Luft, Erhitzen, Sauerstoff.* — Zu S. 297, Z. 10 im vorletzten Absatz, — Dissoziation ist schon bei  $700^{\circ}$  merklich, M. BODENSTEIN u. W. POHL (*Z. Elektrochem.* 11, (1905) 373); beginnt etwas unter  $1000^{\circ}$ . In 1 Stde. werden zers. bei  $1003^{\circ}$  2.1%,  $1044^{\circ}$  7.9,  $1063^{\circ}$  19.5,  $1100^{\circ}$  29.0. Bei gleich bleibender Temp. ist die Dissoziation etwa proportional der Zeit (31 bis 119 Min. bei  $1044^{\circ}$ ). Es entsteht  $Pb_2SO_5$ . GERMS; JAEGER u. GERMS (153).

2. *Wasserstoff, Wasser, Alkali- und Erdalkalihydroxyde.* — Zu S. 298, Z. 26 v. o. — Löslichkeit  $4.2 \times 10^{-3}$  ‰, noch geringer in Ggw. von  $K_2SO_4$ . M. BARRE (*Ann. Chim. Phys.* [8] 24, (1911) 190).

Zu S. 299, Z. 2 v. o. — Schm. NaOH entw. Wasserstoff. M. C. BOSWELL u. J. V. DICKSON (*J. Am. Chem. Soc.* 40, (1918) 1773).

Zu S. 299, Z. 4 v. o. — Bei gewöhnlicher Temp. löst 10 n. NaOH vollständig und scheidet sofort PbO in gelben rhombischen Kristallen ab, während 2 bis 5 n. keine Umsetzung erkennen lassen. V. KOHRSCHÜTTER u. H. ROESTI (*Ber.* 56, (1923) 287).

3. *Stickstoffverbindungen.* — Zu S. 299, Z. 5 im 2. Absatz. — Unl. in fl.  $\text{NH}_3$ . E. C. FRANKLIN u. C. A. KRAUS (*Am. Chem. J.* 20, (1898) 823). 2 bis 12 n.  $\text{NH}_3$  greift bei gewöhnlicher Temp. nicht an. KOHLSCHÜTTER u. ROESTI.

Zu S. 299, Z. 2 v. u. — L. in geschm.  $\text{KNO}_3$ , mit steigender Temp. in wachsender Menge, bis 4.61%. Die Lsg. scheidet beim Erkalten Kriställchen von  $\text{PbSO}_4$  ab. GUTHRIE (577).

4. *Schwefel und Schwefelverbindungen.* — So lies auf S. 300, Z. 1 v. o. und füge gleich an: — S zers. in sd. wss. Lsg. sehr langsam. Die über dem Nd. stehende Fl. ist nicht sauer, sodaß sich etwas  $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$  zu bilden scheint. E. FILHOL u. SENDERENS (*Compt. rend.* 93, (1881) 154).

Zu S. 300, Z. 11 v. u. — Löslichkeit in 7.45 n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 25° annähernd  $6 \times 10^{-5}$  g.-Mol./l. A. CH. CUMMING (*Trans. Faraday Soc.* 2, (1907) 209).

Zu S. 301, Z. 2 v. u. im 1. Absatz. — In  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. ist die Pb-Konz. so gering, daß die Elektrolyse keine zusammenhängenden Pb-Ndd. gibt. F. FISCHER u. K. THIELE (*Z. anorg. Chem.* 67, (1910) 303).

6. *Borverbindungen, Kohlenstoff und seine Verbindungen.* — Auf S. 304, Z. 19 v. o. lies: — „149“ statt „113“.

Auf S. 304, Z. 22 v. u. sind die Angaben wie folgt zu ergänzen: — Die bei 25° gesättigten Lsgg. enthalten bei wachsender Konz.:

|                                                                     |        |        |        |        |        |        |        |
|---------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| D. der Lsgg.                                                        | 1.0197 | 1.0320 | 1.0457 | 1.0578 | 1.0694 | 1.1094 | 1.1281 |
| Mol. $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ auf 1000 Mol. W. | 0.52   | 0.92   | 1.46   | 2.08   | 2.74   | 6.31   | 8.10   |

Mit noch stärker werdender Konz. der  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ -Lsg. wächst die Löslichkeit des  $\text{PbSO}_4$  bedeutend. Bis 3 n. besteht die feste Phase aus  $\text{PbSO}_4$ , dann aus seinem Gemenge mit  $(\text{NH}_4)_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ . Letzteres kann in gut ausgebildeten Kristallen erhalten werden. J. J. FOX (*Proc. Chem. Soc.* 23, (1907) 200).

Zu S. 305, Z. 20 v. u. — Die Löslichkeit in W. (0.035 g in 1 l von 10°) wird durch  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$  + Essigsäure erhöht. J. L. MAYER (*J. Am. Pharm. Assoc.* 11, (1922) 514).

Zu S. 306, Z. 2 v. o. — Chloroform führt von 350° ab in  $\text{PbCl}_2$  über. A. CONDUCHÉ (*Compt. rend.* 158, (1914) 1181).

7. *Metalle und Metallverbindungen.* — Zu S. 306, Ende des 2. Absatzes. — Etwas l. in  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. M. G. MELLON (*J. Am. Chem. Soc.* 44, (1922) 2167).

ε) *Zusammensetzung.* — Zu S. 307, Ende des 1. Absatzes. — Auf Lavakrusten des Vesuvs sitzender grüner Anglesit enthielt neben 64.9% PbO und 23.6  $\text{SO}_3$  auch 7.5 CuO (als basisches Sulfat, Langit) und 1.2 Cl; 2.8  $\text{H}_2\text{O}$  + Verlust. A. SCACCHI (*Rend. Napoli* 1877, H. 12; *Z. Kryst.* 2, (1878) 513).

c) *Kolloides Bleisulfat.* — Auf S. 307, Z. 2 im 2. Absatz lies: — Beim Eintropfen des Fällungsmittels in Bleislsg. läßt sich kein klares Gel erhalten. E. H. BÜCHNER u. J. KALFF (*Akad. Amst.* 28, (1919) 145). — Anderes Verf. bei SCHIFF [S. 146, oben]. HAUSMANN u. HATSCHEK [S. 295]. S. a. P. P. VON WEIMARN (*Z. Chem. Ind. Koll.* 2, (1907) 78).

d) *Saures Bleisulfat.*  $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — Zu S. 307, Z. 3 v. u. im 3. Absatz. — Ueber mögliche B. aus  $\text{PbSO}_4$ -Lsg. und S s. oben.

Auf S. 307 lies hinter Abschnitt d):

$\text{E}^3$ . *Blei(2)(4)-sulfat [?]*.  $\text{Pb}_3\text{S}_2\text{O}_{10}$ . — Aus  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  durch verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wie  $5\text{PbO} \cdot 3\text{SO}_3$  aus PbO [S. 873]. — Bräunlich rot. — Gef. 73.41% Pb, 7.78 S, 18.44 O, Summe 99.63 (ber. 73.49, 7.57, 18.94). FRANKLAND (306).

$\text{E}^4$ . *Blei(4)-sulfate.* — So lies weiter auf S. 307 statt „ $\text{E}^3$ “.

b) *Normal.*  $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ . — Zu S. 308, Z. 2 im letzten Absatz. — Nach (2) fest haftende Krusten. BRAUNER. — Zu S. 309, Z. 3 v. o. — Potential s. bei  $\text{PbO}_2$  [S. 858].

G. *Bleipersulfat*. — Zu S. 310, Z. 3 im 2. Absatz. — Man zers. starke  $\text{Ba}(\text{SO}_4)_2$ -Lsg. mit einem kleinen Ueberschuß von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in der Kälte, fügt, ohne zu filtrieren,  $\text{PbCO}_3$  zu (wodurch die Fl. nicht völlig neutral zu erhalten ist), filtriert, verdunstet über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in der Leere unter häufigem Abfiltrieren des  $\text{PbSO}_4$  zur Trockne, pulvert die perlmutterglänzende M. schnell, preßt zwischen Fließpapier und bringt von neuem über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in die Leere, bis ein trockner Kuchen entstanden ist. Er enthält etwas  $\text{PbSO}_4$  und  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ . Beim Verreiben von  $\text{PbO}$  mit gesättigter  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lsg. wird die viel  $\text{NH}_3$  entwickelnde M. bald dunkel durch  $\text{PbO}_2$ . H. MARSHALL (*J. Chem. Soc.* 59, (1891) 783).

Zu S. 310, Z. 4 im 2. Absatz. — Zers. sich leicht. Stark hygroskopisch. Sll. in Wasser. MARSHALL (784).

Zu S. 310, Ende des 2. Absatzes. — Gef. 46,3% Pb, 43,5  $\text{SO}_4$  (ber. für die Verb. mit  $\text{H}_2\text{O}$  47,6, 44,1; für die mit  $3\text{H}_2\text{O}$  45,7, 42,4). Wegen der Verunreinigungen ist die zweite Formel wahrscheinlich. MARSHALL (784).

H. *Bleithiosulfat*.  $\text{PbS}_2\text{O}_3$ . — Zu S. 310, Z. 21 im 3. Absatz, nach FOGH. — So entsteht wohl  $\text{Pb}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  [S. 493].

Zu S. 310, Z. 2 v. u. im 3. Absatz. — 5<sup>a</sup>. Aus  $\text{PbO}_2$  und Mn-Dithionat. A. G. BETTS (*Engl. P.* 15 308, 8. 7. 1904).

Zu S. 310, Z. 2 im letzten Absatz. — D. 5.179. Spez. Wärme 0.092, korr. 0.114. C. PAPE (*Pogg.* 122, (1864) 414, 418).

Zu S. 311, hinter Z. 8 v. u. im 1. Absatz. — L. in Essigsäure zu  $\text{Pb}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ . P. LEMOULT (*Compt. rend.* 139, (1904) 422.  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. wandelt in dieselbe Verb. um. PERKINS u. KING (304).

J. *Bleipolythionate*. a) *Bleidithionate*. a<sup>1</sup>) *Basisch*. — Gleich hier hinter lies auf S. 311, 2. Absatz, nach Z. 1:

α)  $2\text{PbO}, \text{PbS}_2\text{O}_6, 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . *Bzw.*  $[\text{Pb}_3(\text{OH})_4]\text{S}_2\text{O}_6, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . *Tetrol-triplumbo-dithionat*. — Fällt aus der auf 500 ccm aufgefüllten l. Lsg. von  $\frac{1}{20}$  Mol.  $[\text{Pb}_3(\text{OH})_4](\text{ClO}_3)_2$ , die bei dessen Darst. [s. 833] benutzt wird, beim Versetzen mit der ber. Menge (12.1 g)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6, 2\text{H}_2\text{O}$  in 100 ccm W. nach Zusatz der größern Menge. Bei größerer Konz. bildet sich leicht ein Oel. — Weißes Pulver aus mkr. Stäbchen, bei langsamem Krist. aus der Mutterlauge deutlicher begrenzte, oft dachförmig abgeschnittene Prismen. — Gef. 72.57 ± 0.10% Pb (Mittel aus 3 Bestt.), 7.99 ± 0.09 OH (Mittel aus 3 Bestt.), 19.00  $\text{S}_2\text{O}_6$  (ber. 72.38, 7.92, 18.65). R. WEINLAND u. F. PAUL (*Z. anorg. Chem.* 129, (1923) 254).

β)  $\text{PbO}, \text{PbS}_2\text{O}_6, x\text{H}_2\text{O}$ . β<sup>1</sup>) *Mit 2 Mol. H}\_2\text{O}*. *Bzw.*  $[\text{Pb}_2(\text{OH})_2]\text{S}_2\text{O}_6, \text{H}_2\text{O}$ . *Diol-diplumbo-dithionat*. — So lies auf S. 311, Z. 2 im 2. Absatz.

Zu S. 311, Z. 3 im 2. Absatz. — 2. Aus der Lsg. von  $\frac{1}{20}$  Mol.  $[\text{Pb}_2(\text{OH})_2](\text{ClO}_3)_2$ , die bei dessen Darst. benutzt wird, durch die von  $\frac{1}{20}$  Mol. (16.5 g)  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2, 2\text{H}_2\text{O}$  in 100 ccm W. bald. WEINLAND u. PAUL (253).

Zu S. 311, Z. 4 im 2. Absatz. — Perlmutterglänzende breite Blättchen mit unregelmäßiger Begrenzung. WEINLAND u. PAUL (254).

Zu S. 311, Ende des 2. Absatzes. — Gef. nach (2) (Mittel aus je 2 Bestt.) 66.25 ± 0.05% Pb, 5.66 ± 0.11 OH (ber. 66.14, 5.43). WEINLAND u. PAUL (254).

β<sup>2</sup>) *Mit 10 Mol. H}\_2\text{O} [?]*. — So lies auf S. 311, Z. 1 im vorletzten Absatz.

a<sup>2</sup>) *Normal*.  $\text{PbS}_2\text{O}_6, 4\text{H}_2\text{O}$ . — Auf S. 311, Z. 8 im letzten Absatz [auch S. 312, Z. 8 v. o.] füge bei WYROBOFF an: — (*Ann. Chim. Phys.* [6] 8, (1886) 371). Die Drehung im polarisierten Licht ist weniger regelmäßig und die pseudosymmetrische Form weniger vollkommen als mit fallendem Mol.-Gew. bei der isomorphen Ba-, Sr- und Ca-Verb. WYROBOFF (415). Rhomboedrisch. P. NIGGLI (*Z. Kryst.* 55, (1921/2) 42). a : c = 1 : 1.516. VON LANG. S. a. A. KARNOJITZKY (*Z. Kryst.* 19, (1891) 580).

Zu S. 311, Z. 2 v. u. — Nach D. 3.199 Aeq.-Vol. 137.3. NIGGLI.

Zu S. 312, Z. 12 v. o. — Diamagnetisch. Die größte Induktion fällt mit der Hauptachse c zusammen. V. VON LANG (*Ber. Wien. Akad.* [II<sup>a</sup>] 108, (1899) 557). — Der Verwitterung wirkt isomorphe Beimischung von etwas Ca- oder Sr-Hyposulfat entgegen. C. v. HAUER (*Z. Kryst.* 6, (1882) 528).

Zu S. 312, Z. 4 v. u. im 1. Absatz. — D.<sup>26</sup> der Lsg. mit 374.3 g/l PbS<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 1.6817. A. FOCK (*Z. Kryst.* 28, (1897) 337).

### III. Blei, Schwefel und Stickstoff. B. Ammoniumbleisulfate.

a) (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Pb(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. — Zu S. 312, Z. 12 des 4. Absatzes (Darst. 1.). — Man läßt bei gewöhnlicher Temp. unter häufigem Rühren 30 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 20 g PbSO<sub>4</sub> mit 100 g W. 8 Tage stehen, bis u. M. kein PbSO<sub>4</sub> mehr zu erkennen ist, filtriert schnell, preßt stark zwischen doppelten Lagen Fließpapier und erwärmt lange auf 50°. [Die Analysenzahlen auf S. 313 beziehen sich auf diese Darst.] Bei 30stündigem Kochen von 35 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 20 g PbSO<sub>4</sub> mit 100 g W. entsteht kein anderes Salz. BARRE (II, 196.)

Zu S. 313, Ende des 4. Absatzes. — 4. Aus PbSO<sub>4</sub> und mehr als 3 n. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>-Lsg. als feste Phase in Kristallen. J. J. FOX (*Proc. Chem. Soc.* 23, (1907) 200).

Zu S. 313, Z. 2 des 5. Absatzes. — Verliert das gesamte (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei beginnender Rotglut. BARRE (II, 197).

D. Salze substituierter Schwefelsäuren. b) Bleiimidosulfonate. b<sup>1</sup>) Allgemeine. — So lies auf S. 314, Z. 1 des letzten Absatzes und fahre fort: — Na<sub>2</sub>(NH)(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und andere zweibasische Imidosulfonate fällen Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> nicht (nur durch Hydrolyse entsteht etwas PbSO<sub>4</sub>), Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> sehr schwach. Genügende Mengen Nd. erhält man nur aus basischem Bleiacetat oder durch Na<sub>2</sub>(NaN)(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Ersteres fällt vollständig die Imidosulfonsäure, letzteres aus Pb(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und basischem Acetat vollständig das Pb in Form verschiedener Salze. Alle Ndd. sind basisch. — Sie sind unl. in W., l. in Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Die alkal. Lsg., in der man basisches Bleiacetat und Pb(NH)(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> annehmen kann, wird durch CO<sub>2</sub> gefällt. E. DIVERS u. T. HAGA (*J. Chem. Soc.* 61, (1892) 957, 969; *Chem. N.* 66, (1892) 290).

b<sup>2</sup>) Einzelne Verbindungen. α) Basisch. α<sup>1</sup>) PbO<sub>2</sub>Pb<sub>3</sub>(OH)<sub>5</sub>N(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>· $\frac{1}{2}$ H<sub>2</sub>O. Bzw. Pb(OH)<sub>2</sub>Pb<sub>3</sub>(OH)<sub>5</sub>N(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Fünffachtel Bleioxyimidisulfonat. — Aus 1 Mol. Na<sub>3</sub>N(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und 6 Mol. Pb(OH)(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>) (besser wahrscheinlich einem stärker basischen Acetat). Der Nd. enthält nach gutem Waschen noch sehr wenig Na, aber keine Essigsäure und kein Sulfat. Letzteres findet sich auch in der Mutterlauge nicht. — Nd. Verliert erst über 130° H<sub>2</sub>O, dann NH<sub>3</sub>, darauf wieder H<sub>2</sub>O, wird hiernach schwarz durch PbS (aus PbSO<sub>3</sub>) und entw. schließlich SO<sub>2</sub> (aus PbSO<sub>3</sub> sowie aus PbS und PbO). — Unl. in W. und in den Ausgangssalzen, die nicht verändern. Reagiert auf rotes Lackmuspapier kaum. Ll. in verd. HNO<sub>3</sub>, vielleicht zu PbNH(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Beim teilweisen Lösen in HNO<sub>3</sub> entsteht α<sup>2</sup>). DIVERS u. HAGA (972).

|    | Berechnet |       | DIVERS u. HAGA.<br>Gefunden |       |
|----|-----------|-------|-----------------------------|-------|
| Pb | 76.81     | 76.79 | 76.05                       | 76.82 |
| S  | 5.94      | 5.82  | 6.00                        |       |

In der ersten und zweiten Probe noch je 0.15% Na. DIVERS u. HAGA (793).

α<sup>2</sup>) Pb(OH)N[Pb(OH)SO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>. Halbhdroxybleiimidisulfonat. — Nun folgt die Darst. von BERGLUND auf S. 314, bis Z. 4 v. u. als 1.; darauf: — 2. Aus Na<sub>3</sub>N(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in sehr verschiedenen Verhältnissen. Der voluminöse Nd. wird bald dicht und körnig. Nahezu quantitativ. Bei nicht überschüssigem Na-Salz

sind die Mutterlaugen normal gegen Methylorange. DIVERS u. HAGA (970). — 3. Aus  $\text{Na}_3\text{N}(\text{SO}_3)_2$  und  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  durch schnelles Mischen der Lsgg. in annähernd dem richtigen Verhältnis oder durch Einw. von W. auf das zusammengeriebene feste Gemisch. Nicht so befriedigend wie (2). Etwa  $\frac{1}{73}$  des Pb der Verb. ist durch H ersetzt, wohl weil Essigsäure entsteht, welche die Rk. umzukehren strebt. Ihre Menge wächst mit dem Ueberschuß an  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ . Mit diesem nimmt auch die Menge des Nd. zu, die größer als mit  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  ist. Die Mutterlauge reagiert sauer auf Phenolphthalein, alkal. auf Methylorange. Durch allmählichen Zusatz von  $\text{Na}_3\text{N}(\text{SO}_3)_2$ -Lsg. zu  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  fällt ein gallertartiger Nd., der sich wieder löst und dann von neuem etwas schleimig ausfällt. Er wird langsam pulverig, während die Gefäßwände sich mit einem kristallinischen Nd. überziehen. Filtriert man schnell, nachdem nicht zu viel  $\text{Na}_3\text{N}(\text{SO}_3)_2$  zugegeben ist, so scheiden sich langsam einige glänzende Kristalle, die augenscheinlich die Verb. sind, ab. Der Nd., der durch allmähliches Zufügen von  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  zu  $\text{Na}_3\text{N}(\text{SO}_3)_2$  entsteht, bleibt auch voluminös und etwas gallertartig und ist wahrscheinlich kein reines Prod. DIVERS u. HAGA (970). — 4. Sehr rein aus  $\alpha^1$ ) und etwas mehr  $\text{HNO}_3$  als zur Entfernung des Ueberschusses an Pb nötig ist. Fast sogleich mit dem Lösen eines Teils von  $\alpha^1$ ) setzt sich  $\alpha^2$ ) als kristallinischer Nd. oder Ueberzug ab. Auch aus der vollständigen Lsg. (neutral gegen Methylorange) von  $\alpha^1$ ) in  $\text{HNO}_3$  (also wohl aus  $\text{PbNH}(\text{SO}_3)_2$ ) und weiteren Mengen von  $\alpha^1$ ) oder beim Eingießen in stark überschüssige  $\text{Pb}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ -Lsg.; oder durch allmähliches Zufügen von  $\text{HNO}_3$  (2 Mol.) zu einem Gemenge von  $\alpha^1$ ) mit  $\text{Na}_2(\text{NH})(\text{SO}_3)_2$  (3:1 Mol.) und gutes Schütteln. DIVERS u. HAGA (971).

Zu S. 314, Z. 3 v. u. — Glänzende mkr. Prismen. Bei  $100^\circ$  unverändert. Unl. in W. Reagiert kaum, wenn überhaupt, alkal. auf feuchtes Lackmuspapier. DIVERS u. HAGA (971, 972).

Zu S. 315, Ende des 1. Absatzes. — Gef. in einer Anzahl von Prodd. nach verschiedenen Verf. 73.21 bis 73.35% Pb, 7.50 S (ber. 73.40, 7.56), nach (3) 72.31 bis 72.78 Pb, 7.52 bis 7.65 S. Um 1 g Verb. gerade zu lösen, sodaß die Lsg. neutral gegen Methylorange ist, wurden 48.71 ccm n.  $\text{HNO}_3$  verbraucht (ber. 47.28). In einigen Prodd. nicht mehr als 0.075 Na gef. DIVERS u. HAGA (972).

$\beta$ ) Normal.  $\text{Pb}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2]_2$  (?). — Zu S. 315, Z. 1 im 2. Absatz. — Scheint nicht zu bestehen. Aus  $\text{Na}_3\text{N}(\text{SO}_3)_2$  fällt  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  oder  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  gleich im Anfang basisches Salz. Wird dieses mit ungenügenden Mengen  $\text{HNO}_3$  behandelt [s. (4) unter  $\alpha^2$ )], so bleibt der Rückstand ungeändert. DIVERS u. HAGA (970).

Auf S. 315 ist hinter dem zweiten Absatz einzufügen:

$\gamma$ ) Sauer.  $\text{Pb}(\text{NH})(\text{SO}_3)_2$  (?). — Kann aus der Lsg., in der es zu bestehen scheint, nicht unzers. abgeschieden werden. — Die klare Lösung von  $\alpha^1$ ) oder  $\alpha^2$ ) in etwas weniger als der nötigen Menge verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Abdekantieren von  $\text{PbSO}_4$  und unzers. basischem Salz) ist schwach sauer gegen Lackmus; unverändert in Abwesenheit von Acetaten nur sehr kurze Zeit. Im Exsikkator entsteht  $\text{PbSO}_4$  und Amidosulfonsäure, zunächst langsam, mit zunehmender Konz. schneller. Erhitzen hat dieselbe Wrkg. A. gibt einen voluminösen Nd., der allmählich kristallinisch wird, sich teilweise an die Gefäßwände setzt, fast unl. in W. ist und  $\text{PbSO}_4$  zu sein scheint. DIVERS u. HAGA (970).

## Blei und Selen.

A. Bleiselenide. b)  $\text{PbSe}$ . — Zu S. 316, Z. 15 v. u. — Clausthalit leitet statische Elektrizität (Funken) gut. [Funkspektrum im Original.] A. DE GRAMONT (*Bull. soc. franç. minér.* 18, (1895) 341).

Zu S. 316, Z. 2 v. u. —  $\text{Na}_2\text{S}$  in sd. 10% ig. Lsg. greift natürliches an. A. TERREIL (*Bull. soc. chim.* [2] 13, (1870) 116).

Zu S. 317, Z. 3 v. u. im 1. Absatz. — Br-W. im Gemenge mit Br löst das aus Pb und Se erhaltene nach sehr feinem Pulvern schnell. FABRE.



B. *Bleiselenite*. a) *Blei(2)-selenite*.  $\beta$ ) *Normal*. PbSeO<sub>3</sub>. — Zu S. 317, Z. 7 im Abschnitt a,  $\beta$ ). — Natürlicher *Molybdomenit* aus Cacheuta (La Plata) bildet perlmutterweiße grade Prismen mit rhombischer Basis in Form sehr dünner und zarter Blättchen, am leichtesten spaltbar parallel deren großer Fläche. Zers. an der Luft führt in PbCO<sub>3</sub> über, auf dem sehr feine weiße Nadeln von seleniger Säure sitzen. E. BERTRAND (*Bull. soc. franç. minér.* 5, (1882) 91). [S. a. DAMOUR (*Bull. soc. franç. minér.* 4, (1881) 167).]

C. *Bleiselenate*. b) *Normal*. PbSeO<sub>4</sub>. — Zu S. 318, Z. 5 v. u. — L. MICHEL auch *Compt. rend.* 106, (1888) 880; *Bull. soc. chim.* [2] 49, (1888) 29.

Zu S. 319, Z. 2 v. o. — Erhitzen entw. SeO<sub>2</sub>. CH. A. CAMERON u. J. MACALLAN (*Proc. Roy. Soc.* 46, (1889) 13).

## Blei und Fluor.

A. *Bleifluoride*. a) PbFl<sub>2</sub>, *Bleifluorid*. — Zu S. 319, Z. 2 im 2. Absatz. — 1. Bleiblech bedeckt sich in Fl nach einigen Stunden mit einer ziemlich dicken rissigen bleiweißähnlichen Schicht. Sie kann leicht entfernt werden. Weitere Einw. wandelt das Pb völlig um. Bei gelindem Erwärmen erglüht die M., und das PbFl<sub>2</sub> schm. [Vgl. a. S. 79.] H. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [6] 24, (1891) 247). — 2. — Nun folgt Darst. 1. von S. 319.

Zu S. 319, Z. 7 v. u. im 2. Absatz. — 4. [Darst. 2. auf S. 319 wird 3.] Aus Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, PbO<sub>2</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, PbJ<sub>2</sub> oder PbCO<sub>3</sub> und Fl s. unter diesen Verbb. — 5. — Nun folgt Darst. 3. von S. 319.

Zu S. 319, Z. 3 im letzten Absatz. — Erstarrungspunkt 820°. M. AMADORI (*Gazz. chim. ital.* 49, (1919) I, 42).

Zu S. 319, Z. 7 im letzten Absatz. — Mol. Verdampfungswärme des in N von W. und überschüssigem HFl befreiten geschm. — 39 425 cal.; Dampfdruck log P (in Atm.) = —39 425 : 4.571 × 1/T + 5.510. Bei 1440° kein Doppelmol. H. v. WARTENBERG u. O. BOSSE (*Z. Elektrochem.* 28, (1922) 384); O. BOSSE (*Dampfdrucke einiger Schwermetallsalze, Dissert., Danzig 1922*).

Zu S. 320, Z. 15 v. o. — Langsam (8 Stdn.) l. in h. 2 n. NaOH. E. BRUNNER (*Helv. Ch. A.* 3, (1920) 818).

Zu S. 320, Z. 13 v. u. im 1. Absatz. — Die Chloride der Nichtmetalle (S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, PCl<sub>5</sub>, POCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>) setzen zu PbCl<sub>2</sub> um. A. GUNTZ (*Compt. rend.* 103, (1886) 58).

Zu S. 320, Z. 14 v. u. — P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> entw. beim Erhitzen PSFl<sub>2</sub>. T. E. THORPE u. J. W. RODGER (*J. Chem. Soc.* 53, (1888) 766).

Zu S. 320, Z. 6 v. u. — Wl. in Ammoniumformiat. Die Pb-Konz. der Lsg. ist so gering, daß die Elektrolyse keine zusammenhängenden Pb-Ndd. gibt. F. FISCHER u. K. THIELE (*Z. anorg. Chem.* 67, (1910) 303).

Zu S. 320, Z. 5 v. u. — Gef. nach (1) 83.82 und 84.10% Pb. MOISSAN.

B. *Bleioxyfluoride*. — Zu S. 322, Z. 3 im 2. Absatz. — 2<sup>a</sup>. Wahrscheinlich aus PbO und Fl in der Hitze (gelb), vielleicht aus PbO<sub>2</sub> und Fl in der Kälte. MOISSAN (261). — 2<sup>b</sup>. — Nun folgt Darst. 2. von S. 322.

## Blei und Chlor.

I. *Bleichloride*. B. PbCl<sub>2</sub>. a) *Kristalloides*. — Zu S. 323, Z. 2 von Abschnitt B. — Die fraktionierte Dest. gibt eine leichter flüchtige Endfraktion mit dem At.-Gew. für Pb = 207.229 und eine schwerer flüchtige mit Pb = 207.236. Der Unterschied liegt innerhalb der Vers.-Fehler, sodaß nicht zu entscheiden ist, ob das gewöhnliche PbCl<sub>2</sub> einheitlich oder ein Gemisch der Chloride von Uran- und Thoriumblei ist. O. HÖNIGSCHMID u. M. STEINHEIL (*Ber.* 56, (1923) 1831). [S. a. weiter unten, Darst. 5.]

*a) Vorkommen.* — Zu S. 323, Z. 2 im vorletzten Absatz. — Entstand in den Fumarolen des Vesuvius 1906 in kristallinen Krusten, Kugeln oder Warzen, auf ihnen vereinzelt goldgelbe Nadelchen, die Kugeln wahrscheinlich aus dem Schmelzfluß krist., oder in sublimierten weißen durchscheinenden Kristallen oder als Pseudomorphosen von Bleiglanz, teils gleichzeitig mit ihm teils aus ihm durch mit HCl beladene W.-Dämpfe. [S. a. Darst. 8.] A. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* 30, (1907) 226, 230).

*β) Bildung und Darstellung.* — Zu S. 324, Z. 9 v. o. — Oberflächliche B. auf Pb durch Cl-haltige feuchte Luft s. S. 823.

Auf S. 324, Z. 15 v. o. lies: — 5. Aus Pb, PbO oder  $3\text{PbO}, \text{H}_2\text{O}$  und HCl.

Zu S. 324, Z. 19 v. o. (Darst. 5.). — Beim Verreiben und Durchschütteln von PbO mit 19- bis 38% ig. HCl wird nur ein Teil, und zwar der gegen Licht beständigere [vgl. S. 849] in  $\text{PbCl}_2$  umgewandelt, sogar bei wiederholtem Auskochen. Dieses stufenweise Lösen kann auf die Ggw. von Pb-Isotopen zurückgeführt werden. C. RENZ (*Z. anorg. Chem.* 116, (1921) 62).

Zu S. 324, Z. 5 von Darst. 8. — Bleiglanzspaltstücke, die einige Stunden bei etwa  $100^\circ$  über ein Gefäß mit HCl gehalten werden, gehen in amorphen oder kryptokristallinen Cotunnit über. LACROIX (231).

Zu S. 324, Z. 17 v. u. (Darst. 8.). — Aus natürlichem PbS und  $\text{PbCO}_3$  durch  $\text{FeCl}_3$  und andere Chloride s. S. 41, 42, 803, 804.

Zu S. 324, letzte Zeile. — Aus  $\text{PbSO}_4$  durch Chloroform von  $350^\circ$ , zweckmäßig bei höherer Temp. A. CONDUCHE (*Compt. rend.* 158, (1914) 1181). Aus  $\text{PbF}_2$  durch die Chloride der Nichtmetalle [s. 879]. GUNTZ.

*γ) Physikalische Eigenschaften.* 1. *Mechanische.* — Zu S. 325, Z. 5 v. u. — Aus Bleiszig und NaCl-Lsg. [mit Gummi verdickt?] in Sphärkristallen. O. LEHMANN (*Z. Kryst.* 1, (1877) 483).

Zu S. 325, Z. 2 v. u. — Aus geschm. scheiden sich zwei Arten von doppelbrechenden Kristallen, die sich aneinander ansetzen, aus. O. LEHMANN (*Z. Kryst.* 1, (1877) 130).

Zu S. 326, Z. 5 v. u. im 1. Absatz. — Rekrystallisation des Pulvers (Korn-Dm. kleiner als 0.3 mm) beginnt bei  $149^\circ$  bis  $161^\circ$ . G. TAMMANN u. Q. A. MANSURI (*Z. anorg. Chem.* 126, (1923) 127).

2. *Thermisches.* — Zu S. 326, Z. 3 im letzten Absatz. — Spez. (Mol.-)Wärme des geschm. 0.0664 (18.5). REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 1, (1841) 129).

Zu S. 327, Z. 15 v. o. — Erstarrungspunkt  $494^\circ$ . M. AMADORI (*Gazz. chim. ital.* 49, (1919) I, 42).

Zu S. 327, Z. 26 v. o. — Unterkühlung beim Erstarren bis zu  $6^\circ$ . MÖNCKEMEYER.

Zu S. 328, Ende des 1. Absatzes. — Mol. Verdampfungswärme — 28518 cal.; Dampfdruck  $\log P$  (in Atm.) =  $-28.518: 4.571 \times 1/T + 5.085$ . O. BOSSE (*Dampfdrucke einiger Schwermetallsalze, Dissert., Danzig 1922*); H. v. WARTENBERG u. O. BOSSE (*Z. Elektrochem.* 28, (1922) 384).

5. *Elektrisches.* — Zu S. 329, Z. 13 v. u. — Beeinflussung der Leitfähigkeit des festen durch KCl und NaCl bei  $275^\circ$ : C. TUBANDT u. H. REINHOLD (*Z. Elektrochem.* 29, (1923) 313).

*δ) Chemisches Verhalten.* — Auf S. 330 lies auf Z. 1 des letzten Absatzes und füge gleich an:

1. *Licht und Wärme.* — Lange und kräftige Belichtung färbt durch B. von Photochloriden trocken oder mit W. bedecktes  $\text{PbCl}_2$  nacheinander graugelb, grau und schwarzgrau. Ziemlich schnell schwärzt sich das aus h. HCl krist. C. RENZ (*Z. anorg. Chem.* 116, (1921) 62).

Zu S. 330, Z. 2 v. u. — N, O und  $\text{CO}_2$  entw. bei  $400^\circ$  bis  $500^\circ$  Cl, W.-Dampf bei  $110^\circ$  langsam HCl, bei  $150^\circ$  reichlicher, beim Schmp. in großer Menge. W. SPRING (*Ber.* 18, (1885) 344).

2. *Wasserstoff und Wasser.* — Auf S. 331, Z. 2 und 3 v. o. lies: — Bei 600° im geschlossenen Rohr unter Atmosphärendruck sehr wenig. A. JOURNIAUX (*J. Chim. Phys.* 1, (1903) 609; *Compt. rend.* 136, (1903) 1005).

Zu S. 332, Z. 1 v. o. — Auflösungskonstante bei 25°, bezogen auf 1 ccm, 0.060. (Löslichkeit 1.08 g in 100 ccm W.) C. L. WAGNER (*Z. physik. Chem.* 71, (1910) 423, 434).

Zu S. 332, Ende des 2. Absatzes. — Lösungswärme bei 14° (aus der doppelten Umsetzung von Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und NaCl) — 2.98 WE. BERTHELOT (*Compt. rend.* 81, (1875) 1160).

3. *Hydroxyde.* — Zu S. 333, Z. 3 im vorletzten Absatz. — NaOH führt bei gewöhnlicher Temp. ohne Aenderung der Krystallform in rotes PbO über; 10 n. fast sofort, 5 n. nach 1 Stde. vollständig; 2,5 n. färbt nach kurzer Zeit einige Kristalle rot. V. KOHLSCHÜTTER u. H. ROESTI (*Ber.* 56, (1923) 287).

4. *Stickstoffverbindungen.* — Zu S. 333, Z. 3 v. u. — Fl. NH<sub>3</sub> wirkt schnell unter beträchtlicher Erwärmung. Das PbCl<sub>2</sub> schwillt auf, wahrscheinlich zu der NH<sub>3</sub>-Verb. E. C. FRANKLIN u. C. A. KRAUS (*Am. Chem. J.* 20, (1898) 822). Es quillt auf das 4- bis 5fache seines Vol. auf und liefert, ohne daß sich merklich PbCl<sub>2</sub> löst, Ammoniakate [S. 884]. W. BILTZ, nach Verss. von W. FISCHER (*Z. anorg. Chem.* 124, (1922) 231, 232). Wss. 2 bis 12 n. NH<sub>3</sub> macht die Kristalle schwach grünlichgelb und undurchsichtig, führt sie aber auch in längerer Zeit nicht in PbO über. KOHLSCHÜTTER u. ROESTI.

5. *Schwefel, Selen und ihre Verbindungen.* — So lies auf S. 335, Z. 1 v. o.

Zu S. 335, Z. 7 v. o. — FeS<sub>2</sub> verwandelt beim Erhitzen mit W. im geschlossenen Rohr in krist. PbS. H. N. STOKES (*J. Am. Chem. Soc.* 29, (1907) 313).

Zu S. 335, Ende des 1. Absatzes. — Unl. in SeOCl<sub>2</sub>. CL. R. WISE (*J. Am. Chem. Soc.* 45, (1923) 1233).

6. *Halogene und ihre Verbindungen.* — Zu S. 336, Z. 14 v. u. — Löslichkeit in HCl verschiedener Konz.: A. CRAIG (*Met. Ind. N. Y.* 20, (1922) 338). Die Löslichkeit von PbCl<sub>2</sub> in W. sinkt schon durch 0.35 Milliäq. (0.0127 g in 10 ccm) HCl auf fast die Hälfte, bleibt von etwa 0.7 Milliäq. annähernd ungeändert und steigt erst wieder bei beträchtlichen Mengen (47 Milliäq.). Im einzelnen in 10 ccm Lsg.:

|                     |       |       |       |       |       |       |       |      |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| Milliäq. HCl        | 0     | 0.35  | 0.675 | 1.125 | 1.5   | 2.3   | 3.4   | 4.5  |
| „ PbCl <sub>2</sub> | 0.42  | 0.22  | 0.125 | 0.11  | 0.103 | 0.099 | 0.090 | 0.08 |
| Milliäq. HCl        | 5.8   | 11.7  | 29.5  | 46.7  | 73.0  | 96.0  | 111.5 |      |
| „ PbCl <sub>2</sub> | 0.072 | 0.088 | 0.100 | 0.209 | 0.95  | 1.9   | 3.01  |      |

R. ENGEL (*Bull. soc. chim.* [3] 1, (1889) 694).

Auf S. 336, Z. 13 v. u. füge zu: — [s. a. *Ann. Chim. Phys.* [6] 17, (1889) 359]].

Zu S. 339, Z. 1 im 2. Absatz. — Br ersetzt bei 2 At. 12.4 [%?] Cl, bei 8 At. 20.5, bei 18 At. 33.8. POTILITZINE (*Russ. phys. Ges.* 7|19. 1. 1882; *Bull. soc. chim.* [2] 38, (1882) 258).

9. *Kohlenstoffverbindungen.* — Zu S. 340, Z. 1 v. o. — Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. führt beim Kochen vollständig in Pb(OH)<sub>2</sub>,2PbCO<sub>3</sub> [S. 434] über. R. SALVADORI (*Gazz. chim. ital.* 34, (1904) I, 89).

Zu S. 340, Z. 15 v. o. — Die Unlöslichkeit in A. ist alt bekannt. Siehe H. ROSE (*Pogg.* 110, (1860) 433).

Zu S. 340, Z. 24 v. o. — Ueber das Verhalten zu Pysidin s. a. S. 504.

Zu S. 340, Z. 26 v. u. — Wl. in h. Eisessig. A. COLSON (*Compt. rend.* 136, (1903) 891).

E. *Bleichlorid-Chlorwasserstoffe, Bleichlorwasserstoffsäuren.* a) H<sub>2</sub>PbCl<sub>4</sub>. a) *Die Säure.* — Auf S. 342, Z. 2 v. u. im vorletzten Absatz füge zu DITTE zu: — *Ann. Chim. Phys.* [6] 17, (1889) 361).

Zu S. 342, Ende des vorletzten Absatzes. — Scheint leicht zu dissoziieren, sodaß es krist. nicht isoliert werden konnte. ENGEL (695).

b)  $\text{HPbCl}_6$  oder  $\text{H}_2\text{PbCl}_6$ .  $\alpha$ ) Die Säure. — Zu S. 343, Z. 5 v. u. — 1<sup>a</sup> Aus PbS und Cl oder Hypochloriten in Ggw. von HCl bei niedriger Temp. [Siehe S. 803.] NATHANSON.

Zu S. 344, Z. 3 im letzten Absatz. — Beständig bei Ggw. von viel  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . A. NATHANSON mit F. LEYSER (*Z. Elektrochem.* 28, (1922) 310).

**II. Blei, Chlor und Sauerstoff.** A. *Bleioxychloride.* a) *Allgemeines und Verschiedenes.* — Zu S. 346, Z. 5 v. u. — Erhitzen gleicher Geww. PbO und  $\text{PbCl}_2$  mit W. auf 200° im geschlossenen Pt-Rohr liefert ein kristallinisches Pulver aus überwiegend Prismen. Die ziemlich häufig verzwilligten und zugespitzten Prismen weichen im allgemeinen Aussehen vom Matlockit [S. 348] ab. Ihre Winkel nähern sie diesem und entfernen sie vom Mendipit [S. 351]. CH. FRIEDEL u. E. SARASIN (*Arch. phys. nat.* [3] 27, (1892) 23).

Zu S. 346, Z. 1 v. u. — Aus PbO und NaCl in Ggw. von W.; aus  $\text{PbSO}_4$  und NaCl in Ggw. von NaOH oder von MgO und W.; aus  $\text{PbCl}_2$  und MgO. Bei bestimmten Verhältnissen entsteht in jedem Falle  $\text{PbO}\cdot\text{PbCl}_2$ , das als Grundlage für den Bleiweißersatz  $\text{Pb}(\text{OH})_2\cdot\text{PbCl}_2\cdot\text{PbCO}_3$  oder  $\text{Pb}(\text{OH})_2\cdot\text{PbCl}_2\cdot 2\text{PbCO}_3$  dient. S. GANELIN (*Engl. P.* 8981, 28. 4. 1896). Aus  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , NaCl und NaOH. G. LUNGE u. C. H. MAXWELL-LYTE (*Engl. P.* 13 656, 13. 7. 1893).

Zu S. 347, Z. 3 v. o. — Aus basischem Bleisulfat [S. 291] und einem l. Chlorid. F. M. LYTE (*Engl. P.* 2920, 27. 2. 1888); W. E. B. BLENKINSOP u. F. M. LYTE (*Engl. P.* 11926, 17. 8. 1888).

Zu S. 347, hinter den 2. Absatz. — W.-Dampf entw. HCl aus d) bei 140° bis 200°, e) 312° bis 335°, f) 420° bis 450°, g) 500° bis 555°, h) bei höchster Ofenhitze. W. SPRING (*Ber.* 18, (1885) 344).

d)  $\text{PbO}\cdot\text{PbCl}_2$ .  $\alpha$ ) *Wasserfrei.* — Zu S. 348, Z. 5 v. o. — Darst. aus  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PbSO}_4$ , PbO nach GANELIN s. oben unter a).

$\beta$ ) *Mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .*  $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$ . — Zu S. 349, Ende des 1. Absatzes. — 8. Verunreinigt mit  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und  $\text{MgCl}_2$  durch Lösen von PbO in konz.  $\text{MgCl}_2$ -Lsg. und Zers. der h. Lsg. mit W. [S. a. S. 443.] H. HOR (*Z. anorg. Chem.* 81, (1913) 41).

Zu S. 349, Z. 10 v. u. — Die Laurionit-Kristalle sind vielleicht molekulare Vereinigungen von Paralaurionit-Kristallen. C. A. KTEMAS (*Bull. soc. franç. minér.* 33, (1910) 173).

$\gamma$ ) *Mit 1½ Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* — Zu S. 350, 3. Absatz v. u. — Der amorphe flockige Nd. wurde nach dem Waschen bei 100° getrocknet. ANDRÉ (856).

e)  $2\text{PbO}\cdot\text{PbCl}_2$ . — Zu S. 351, Ende des 1. Absatzes. — Mendipit kaun mit Oel usw. zu Schutzanstrichen benutzt werden. F. W. EMERSON (*Engl. P.* 447, 17. 2. 1859).

f)  $3\text{PbO}\cdot\text{PbCl}_2$ .  $\gamma$ ) *Mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* — Zu S. 332, Ende des 2. Absatzes. — S. a. unter d).

$\delta$ ) *Mit 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* — Zu S. 352, Ende des vorletzten Absatzes. — Eingießen der Mutterlauge von  $\text{Ca}_2\text{Pb}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$  [S. 593] in stark überschüssiges k. W., Waschen, Trocknen bei 100°. Ebenso aus der Mutterlauge von  $\text{SrPb}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$  [S. 584] und der Ba-Verb. [S. 582] sowie aus der stark konz. h. Lsg. von PbO in  $\text{MgCl}_2$ . In letzterm Falle wird hartnäckig  $\text{MgCl}_2$  zurückgehalten. — Weißer amorpher Nd. G. ANDRÉ (*Compt. rend.* 104, (1887) 359).

i)  $6\text{PbO}\cdot\text{PbCl}_2$ .  $\alpha$ ) *Wasserfrei.* — *Lorettoit.* — Zu S. 353, Ende des 3. Absatzes v. u. — Angaben auch bei W. E. FORD (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 43, (1917) 493).

k)  $7\text{PbO}\cdot\text{PbCl}_2$ . — Zu S. 353, Z. 4 v. u. — In der Natur als *Chubutit*. — Gelb mit rötlichem Ton; vielleicht tetragonal. D. 7.952. Härte 2.5. Leicht schmelzbar. Ll. in  $\text{HNO}_3$ . H. CORTI (*An. soc. quim. Argent.* 6, (1918) 65; *Sci. Abstr.* 13, (1919) 298); W. E. FORD (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 47, (1919) 446).

B. Bleiverbindungen der Chlorsauerstoffsäuren. b) Bleichlorate. b<sup>1</sup>) Basisch. α) Verschiedenes. — Gleich hier hinter lies auf S. 355 im 4. Absatz v. u. — Ein stärker basisches Salz als β) ließ sich nicht darstellen. R. WEINLAND u. F. PAUL (*Z. anorg. Chem.* 129, (1923) 253).  $(\text{ClO}_3)_2$  läßt sich durch  $\text{S}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5]$ ,  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  ersetzen, in β) auch durch  $(\text{BrO}_3)_2$ , während α) dabei  $[\text{Pb}_5(\text{OH})_6](\text{BrO}_3)_4$  liefert. WEINLAND u. PAUL (245).

β)  $2\text{PbO}, \text{Pb}(\text{ClO}_3)_2, 2\text{H}_2\text{O}$ . *Tetrol-triplumbo-chlorat*.  $[\text{Pb}_3(\text{OH})_4](\text{ClO}_3)_2$ . — So lies zunächst auf S. 355 im 3. Absatz v. u. und fahre gleich fort: — Man digeriert die aus  $\frac{1}{20}$  Mol.  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$  (16.1 g) in 50 ccm W. durch verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gewonnene  $\text{HClO}_3$  mit der Aufschlammung von  $\frac{3}{20}$  Mol.  $\text{PbO}$  (33.5 g) in 10 ccm W. 1 Stde. auf dem Wasserbad, filtriert und läßt über Natronkalk in der Leere stehen. — Plattig-spitzwinkelige verwachsene Kristalle, unregelmäßig sechsseitige Tafeln oder Platten. Nicht umkristallisierbar. — Gef.  $73.03 \pm 0.13\%$  Pb (3 Best.),  $8.09 \pm 0.08$  OH (2 Best.),  $19.56 \pm 0.03$   $\text{ClO}_3$  (2 Best.) (ber. 72.57, 7.94, 19.49). WEINLAND u. PAUL (253).

γ)  $\text{PbO}, \text{Pb}(\text{ClO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$ . γ<sup>1</sup>) Mit  $\frac{1}{8}$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  [?]. — So fahre fort, lasse den 3. Absatz v. u. auf S. 355 folgen und schließe an:

γ<sup>2</sup>) Mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . *Diol-diplumbo-chlorat*.  $[\text{Pb}_2(\text{OH})_2](\text{ClO}_3)_2, \text{H}_2\text{O}$ . — Wie β) mit etwas weniger als  $\frac{1}{10}$  Mol. (20 g, ber. 22.3)  $\text{PbO}$ . — Fettig anzufühlende cm-große Prismen. Aus wenig W. unverändert umkristallisierbar. WEINLAND u. PAUL (253).  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  liefert  $[\text{Pb}_2(\text{OH})_2](\text{ClO}_3)_2[\text{Fe}(\text{CN}_6)]$  in zwei Isomeren. WEINLAND u. PAUL (247). — Gef.  $65.44 \pm 0.17\%$  Pb (4 Best.),  $5.38 \pm 0.01$  OH (2 Best.),  $26.37 \pm 0.02$   $\text{ClO}_3$  (3 Best.) (ber. 65.43, 5.37, 26.35). WEINLAND u. PAUL (253).

b<sup>2</sup>) Normal.  $\text{Pb}(\text{ClO}_3)_2, \text{H}_2\text{O}$ . — Zu S. 355, Ende des vorletzten Absatzes. — 4. Eindampfen der Lsg. von 33.6 g  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2, 3\text{H}_2\text{O}$  ( $\frac{3}{20}$  Mol.) in 157 ccm wss.  $\text{HClO}_3$  ( $\frac{4}{20}$  Mol.) und 6 ccm Essigsäure ( $\frac{2}{20}$  Mol.). WEINLAND u. PAUL (262).

Zu S. 355, Z. 1 im letzten Abschnitt. — Milchigweiße monokline Prismen, oft nur mit Basis. J. C. G. DE MARIIGNAC (*Mém. Soc. Phys. Genève* 14, (1855) 255 [I]); *Oeuvres compl.* I, 399 [II]).

Zu S. 355, Z. 3 v. u. — Dem  $\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$  ähnliche Kristalle. WEINLAND u. PAUL. D. 3.989; Aeq.-Vol. 98.3. P. NIGGLI (*Z. Kryst.* 56, (1921/2) 42). — Ziemlich luftbeständig; in feuchter Luft leicht feucht. MARIIGNAC.

Zu S. 355, Z. 2 v. u. — Gegen  $150^\circ$  geht  $\text{H}_2\text{O}$  fort (gef. 4.68%, ber. 4.59) ohne Zers. MARIIGNAC.

Zu S. 356, Z. 18 v. o. — Das wasserfreie entw. bei langsamem (schnellem) Erhitzen im Porzellanschiff 8.06% seines Cl, in Ggw. von  $\text{SiO}_2$  10.76 (16.00). W. SPRING u. E. PROST (*Bull. soc. chim.* [3] 1, (1889) 342).

Zu S. 356, Z. 2 v. n. im 1. Absatz. — Gef. nach (4) (aus je 2 Best.)  $52.99 \pm 0.005\%$  Pb,  $42.67 \pm 0.005$   $\text{ClO}_3$  (ber. 52.84, 42.57). WEINLAND u. PAUL.

c) Bleiperchlorate. c<sup>1</sup>) Basisch. α) Von unbekannter Zusammensetzung. — Auf S. 356 füge in die letzte Zeile des vorletzten Abschnitts als Literatur ein: — MARIIGNAC (I, 259; II, 402).

β)  $\text{PbO}, \text{Pb}(\text{ClO}_4)_2, x\text{H}_2\text{O}$ . β<sup>1</sup>) Mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — So lies auf S. 356, Z. 1 des letzten Absatzes.

Zu S. 356, Z. 2 im letzten Absatz. — Die Lsg., aus der die Verb. durch Verdnnsten bei gewöhnlicher Temp. oder Abkühlen krist., darf nicht zu konz. bleiben. MARIIGNAC (I, 260; II, 402).

Zu S. 357, Ende des 1. Absatzes. —  $\text{KClO}_4$  löst sich nicht in größeren Mengen als in W. Aus der h. gesättigten Lsg. krist. meist nur  $\text{KClO}_4$ , zuweilen die Verb. β) mit sehr wenig der K-Verb. [S. 536]. MARIIGNAC (I, 263; II, 404).

Auf S. 357 ist vor c<sup>2</sup>) einzufügen:

β<sup>2</sup>) Mit 2<sup>1</sup>/<sub>3</sub> Mol. H<sub>2</sub>O. Bzw. 3Pb(OH)(ClO<sub>4</sub>), 2H<sub>2</sub>O. — Siehe WEINLAND u. STROH auf S. 479

γ) 2PbO, Pb(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O. Bzw. Pb<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. — Siehe WEINLAND u. STROH auf S. 479.

c<sup>2</sup>) Normal. Pb(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 3H<sub>2</sub>O. — Zu S. 357, Z. 7 im 2. Absatz. — Die konz. Lsg. gesteht beim Verdunsten zu einer M. nadelförmiger Kristalle, die getränkt ist mit sirupartiger Mutterlauge. MARIIGNAC (I, 259; II, 401).

**III. Blei, Chlor und Stickstoff.** A. *Bleichlorid-Ammoniak(-Ammoniakate)*. A<sup>1</sup>. Mit zweiwertigem Blei. a) *Allgemeines*. — Zu S. 357, Ende des 3. Absatzes. — Läßt man fl. NH<sub>3</sub> in beträchtlichem Ueberschuß (10 bis 15 Mol.) in einem sich langsam erwärmenden Kohlensäureschnee-A.-Bade über Nacht auf PbCl<sub>2</sub> (gefällt und bei 100° bis 120° getrocknet) wirken, so entsteht PbCl<sub>2</sub>, 8NH<sub>3</sub>, aus dem durch Abbau die Verbb. mit 3<sup>1</sup>/<sub>4</sub>, 2, 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> und 1 Mol. NH<sub>3</sub> zu erhalten sind. Bei Zimmertemp. lassen sich die wasserfreien Einzelstoffe nicht vereinigen. W. BILTZ, nach Verss. von W. FISCHER (*Z. anorg. Chem.* 124, (1922) 231). Dissoziationstemp. bei 100 mm NH<sub>3</sub>-Druck (t°) und Dissoziationswärmen (Q WE.) (ber. mit einem 1 WE. nicht übersteigenden Fehler) nach BILTZ (243):

|                                                   |      |                               |      |                               |     |
|---------------------------------------------------|------|-------------------------------|------|-------------------------------|-----|
| 1 Mol. PbCl <sub>2</sub> mit Mol. NH <sub>3</sub> | 1    | 1 <sup>1</sup> / <sub>3</sub> | 2    | 3 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> | 8   |
| t°                                                | +93  | +34.6                         | +30  | -13                           | -36 |
| Q                                                 | 13.3 | 11.3                          | 11.0 | 9.4                           | 8.2 |

Die weitere Anordnung auf S. 357 wird folgende:

b) PbCl<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>. *Monoamminbleichlorid*. — Aus f) bei 78.46° (Sdp. des A.) und (nach c)) bei 34.65° (Sdp. der Ae.). — Tension des NH<sub>3</sub> bei 78.46° 13.2 mm (aus der Isothermen), 18 bei 80.14° (bei 1.4 Mol. NH<sub>3</sub>), 167 bei 99.6° (bei 0.83 Mol. NH<sub>3</sub>). BILTZ (235, 236).

c) 2PbCl<sub>2</sub>, 3NH<sub>3</sub>. *Sesquiamminbleichlorid*. — Die Angaben unter A<sup>1</sup>, b) auf S. 357 und folgende: — Ist vielleicht eine Mischverb. von b) mit d). BILTZ (245). — Aus f) bei 34.65° vor b). — NH<sub>3</sub>-Druck bei 21.7° 16 mm (bei 1.4 Mol. NH<sub>3</sub>), 34.65° 100 (aus der Isothermen bei 1.4 bis 1.0 Mol. NH<sub>3</sub>), 46.0° 267 (bei 1.23 Mol. NH<sub>3</sub>). BILTZ (235, 236).

d) PbCl<sub>2</sub>, 2NH<sub>3</sub>. *Diamminbleichlorid*. — Die Angaben unter b<sup>1</sup>, c) auf S. 357 und folgende: — Aus f) bei 0° nach e). — NH<sub>3</sub>-Druck bei 20.5° 32.8 mm (bei 1.8 Mol. NH<sub>3</sub>), 34.65° 140.5 (aus der Isothermen bei 1.8 bis 1.6 Mol. NH<sub>3</sub>), 46.1° 346 (bei 1.8 Mol. NH<sub>3</sub>). BILTZ (233, 236).

e) 4PbCl<sub>2</sub>, 13NH<sub>3</sub>. — Ist als Mischverb. von c), d) und f) zu betrachten. BILTZ (245). — Aus f) bei -21.2° und (vor d)) bei 0°. Man hält f) zwischen 0° und -21° (680 bis 230 mm Druck) und entfernt das unverbundene NH<sub>3</sub> bei -35° durch kurzes Evakuieren bei geöffnetem Hahn des Rk.-Gefäßes oder teilweise durch abwechselndes Evakuieren des Gefäßes und Öffnen des Hahns. Aus d) unter 376 bis 535 mm NH<sub>3</sub>-Druck nicht zu erhalten. — NH<sub>3</sub>-Druck bei -21.2° 34.1 mm (aus der Isothermen bei 2.7 Mol. NH<sub>3</sub>), -11.1° 113.2 (bei 2.6 Mol. NH<sub>3</sub>), 0° 360 (aus der Isothermen). — Gef. durch Erhitzen auf 200° bis 250° des bei 0° und 460 mm erhaltenen Bodenkörpers 3.29, 3.28 Mol. NH<sub>3</sub>, des bei -11° und 415 und 680 mm dargestellten 3.24 und 3.22 Mol., des bei -21° und 230 mm bleibenden 3.29 Mol. BILTZ mit FISCHER (232, 236, 238).

f) PbCl<sub>2</sub>, 8NH<sub>3</sub>. *Oktamminbleichlorid*. — Nach der Darst. unter a). Das Vol. des PbCl<sub>2</sub> wird das 4- bis 5fache. Das Diammin löst kein NH<sub>3</sub>. — NH<sub>3</sub>-Drucke

bei  $-78.5^{\circ}$  1.8 mm (aus der Isothermen bei 7.5 Mol.  $\text{NH}_3$ ),  $-50.0^{\circ}$  26.6 (bei 6.1 Mol.  $\text{NH}_3$ ),  $-21.2^{\circ}$  338 (aus der Isothermen bei 7.1 bis 6.0 Mol.  $\text{NH}_3$ ). BILTZ (231, 235).

B. *Ammoniumbleichloride*. B.<sup>1</sup> Mit zweiwertigem Blei. a) *Allgemeines und Verschiedenes*. — Zu S. 358, Z. 2 v. o. — S. a. unter Pb, K und N.

Zu S. 358, Z. 6 v. o. — Zusatz von nahezu gesättigter  $\text{PbCl}_2$ -Lsg. (0.909 g in 100 ccm W.) zu  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. veranlaßt die Krist. des  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in Würfeln. Die (wahren) Mischkristalle haben einfache Brechung, wohl weil der Gehalt an  $\text{PbCl}_2$  sehr schwach ist. Oft erscheinen sie, namentlich bei etwas schneller Abscheidung, in Form eines Kreuzes mit sehr kurzen Armen. P. GAUBERT (*Bull. soc. franç. minér.* 38, (1915) 165).

f)  $(\text{NH}_4)_4\text{PbCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — Zu S. 361, Z. 2 v. o. — K. FLECK (*Zur Kenntnis der Stanno- u. Plumboalkalidoppelhalogenide, Dissert., Bonn* (Hildesheim) 1915, 35).

IV. Blei, Chlor und Schwefel. A. *Bleisulfidchloride*. — Auf S. 365 ist hinter Abschnitt c) einzufügen:

c<sup>a</sup>)  $3\text{PbS} \cdot \text{PbCl}_2$ . — Aus sehr verd.  $\text{PbCl}_2$ -Lsg. durch Thioessigsäure in der Kälte. In der Wärme entsteht  $\text{PbS}$ . — Roter Nd. Sd. W. bräunt und zieht  $\text{PbCl}_2$  aus. — Gef. 84.05% Pb (ber. 83.21). N. TARUGI (*Gazz. chim. ital.* 25, (1895) I, 352; *L'Orosi* 18, (1895) 198).

B. *Bleisulfatchlorid*. — Zu S. 365, Ende des vorletzten Absatzes. — Allmähliches Zufügen eines mit W. versetzten Gemisches von 90 T.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $60^{\circ}$  Bé.) mit 10 T.  $\text{HCl}$  ( $18^{\circ}$  Bé.) zu  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ - oder  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. Durch Behandeln mit wenig Alkali wird der Nd. als Farbe wertvoller. W. BELL u. TH. M., sowie A. G. FELL (*Engl. P.* 3133, 28. 11. 1866). — Auch aus  $\text{PbCl}_2$  oder Bleioxychlorid (aus  $\text{PbO}$  und h. wss.  $\text{NaCl}$ ) durch wenig  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . TH. M. u. A. G. FELL (*Engl. P.* 1465, 17. 5. 1867).

V. Blei, Chlor und Fluor. A. *Bleifluoridchloride*. b)  $\text{PbFCl}$ . — Zu S. 366, Z. 2 im 2. Absatz. — BERZELIUS (*Lehrb. Chem.*, 4. Aufl. IV, 497). Man fällt neutrale  $\text{NaFl}$ -Lsg. mit stark überschüssiger nahezu gesättigter  $\text{PbCl}_2$ -Lsg., läßt stehen, filtriert, wäscht mit derselben  $\text{PbCl}_2$ -Lsg., dann mit W. und trocknet bei  $140^{\circ}$  bis  $150^{\circ}$ . G. STARCK (*Z. anorg. Chem.* 70, (1911) 173, 175).

Zu S. 366, Ende des 2. Absatzes. — Gef. 13.58 u. 13.55% Cl (ber. 13.56). STARCK (173).

## Blei und Brom.

I. Bleibromide. B.  $\text{PbBr}_2$ . a) *Wasserfrei*.  $\alpha$ ) *Bildung und Darstellung*. — Zu S. 367, Z. 8 im 2. Absatz. — Aus Pb und Br bei Ggw. von abs. A. in einigen Stdn. [Vgl. S. 79.] J. NICKLÈS (*Compt. rend.* 52, (1861) 869; *J. prakt. Chem.* 87, (1862) 237). Ueber die oberflächliche B. aus Pb- und Br-haltiger feuchter Luft s. S. 823.

$\beta$ ) *Physikalische Eigenschaften*. 1. *Mechanische*. — Auf S. 368 lies im 2. Absatz, Z. 5 v. o.: — „Trichiten“ (faserige Nadeln) statt „Trichter“; auf der folgenden Zeile „13“ statt „11“ und füge an: S. a. unter Pb und K [S. 536].

Auf S. 368, Z. 13 im 2. Absatz lies: — TH. HJORTDAHL (*Vidensk. Selsk. Forh.* 1878, Nr. 9; *Z. Kryst.* 3, (1879) 302).

Zu S. 368, Z. 4 v. u. im 2. Absatz. — D.<sup>19.2</sup> des gefällten 6.572. H. KECK bei F. W. CLARKE (*Am. Chem. J.* 5, (1883/4) 241).

2. *Thermisches*. — Zu S. 369, Z. 20 v. o. — Erstarrungspunkt  $380^{\circ}$ . G. HERRMANN (*Z. anorg. Chem.* 71, (1911) 287).

Zu S. 369, Z. 22 v. o. — Unterkühlung beim Erstarren  $3^{\circ}$ . MÖNKEMEYER.

Zu S. 369, Z. 4 v. u. im 1. Absatz. — Mol. Verdampfungswärme — 28 180 cal. Dampfdruck  $\log P$  (in Atm.) =  $-28\,180 : 4,571 \times 1/T + 5,183$ . Geringe Dissoziation. O. BOSSE (*Dampfdrucke einiger Schwermetallsalze, Dissert., Danzig 1922*); H. v. WARTENBERG u. O. BOSSE (*Z. Elektrochem.* 28, (1922) 384).

$\gamma$ ) *Chemisches Verhalten.* 2. Wasserstoff; Wasser; Alkalihydroxyde. — Zu S. 371, Z. 2 im 2. Absatz. — H red. noch weniger als das  $\text{PbCl}_2$  [S. 331] JOUNIAUX.

Zu S. 371, Z. 5 nach der Tabelle. — Auflösungskonstante bei 25°, bezogen auf 1 ccm, 0,078. (Löslichkeit 0,974 g in 100 ccm W.) Spez. Leitfähigkeit bei  $1/_{1024}$  n. 0,000 139,  $1/_{512}$  n. 0,000 265,  $1/_{256}$  n. 0,000 505. C. L. WAGNER (*Z. physik. Chem.* 71, (1910) 423, 434).

6. *Organische Verbindungen.* — Zu S. 373, Z. 1 v. o. — Unl. in A. und in Ae. NICKLÈS.

Zu S. 373, Z. 2 v. o. — Swl. in wasserfreiem Aceton. A. NAUMANN (*Ber.* 37, (1904) 4328). [S. a. S. 142.]

Zu S. 373, Z. 6 v. o. — Ueber die Löslichkeit in Pyridin s. a. S. 511.

Zu S. 373, Ende des 1. Absatzes. — Unl. in Bromoform. H. LECHER u. A. GOEBEL (*Ber.* 54, (1921) 2227).

C.  $\text{PbBr}_4$  (?). — Zu S. 373, Ende des Abschnitts C. — Bildet sich nicht beim Schütteln von  $\text{PbBr}_2$  mit der Lsg. von Br in Bromoform. LECHER u. GOEBEL.

## II. Blei, Brom und Sauerstoff. A. Bleioxybromide. e) $\text{PbO}, \text{PbBr}_2$ .

$\beta$ ) *Mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Bzw.  $\text{Pb}(\text{OH})\text{Br}$ . Diol-diplumbo-bromid.*  $[\text{Pb}_2(\text{OH})_2]\text{Br}_2$ . — So lies auf S. 374, Z. 1 im 3. Absatz v. u.

Zu S. 374, Z. 10 im 3. Absatz v. u. — 4. Aus der zu 500 ccm aufgefüllten zur Darst. von  $[\text{Pb}_2(\text{OH})_2](\text{ClO}_3)_2$  ( $1/_{20}$  Mol.) [S. 883] dienenden sd. Lsg. auf Zusatz von  $1/_{10}$  Mol. (10,3 g) NaBr in 250 ccm W. sofort. R. WEINLAND u. F. PAUL (*Z. anorg. Chem.* 129, (1923) 254).

Zu S. 374, Z. 5 v. u. im 3. Absatz v. u. — Weißliches staubfeines mikrokristallinisches Pulver. WEINLAND u. PAUL.

Zu S. 374, vor Z. 3 v. u. — Gef.  $68,30 \pm 0,10\%$  Pb (3 Bestt.), 5,66 OH,  $26,17 \pm 0,34$  Br (2 Bestt.) (ber. 68,13, 5,59, 26,28). WEINLAND u. PAUL.

f)  $2\text{PbO}, \text{PbBr}_2, x\text{H}_2\text{O}$ .  $\alpha$ ) *Wasserfrei.* — So lies auf S. 375, 4. Absatz, Z. 1, lasse die Angaben dort folgen und füge an:

$\beta$ ) *Mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .  $[\text{Pb}_3(\text{OH})_4]\text{Br}$ . Tetro-triplumbo-bromid.* — Aus der zu 150 ccm aufgefüllten zur Darst. von  $[\text{Pb}_3(\text{OH})_4](\text{ClO}_3)_2$  ( $1/_{20}$  Mol.) [S. 883] dienenden h. Lsg. durch  $1/_{10}$  Mol. (11,9 g) KBr in 50 ccm W. sofort. — Gelbliches, am Lichte nachdunkelndes mikrokristallinisches Pulver. — Gef. (je 2 Bestt.)  $73,25 \pm 0,22\%$  Pb,  $7,90 \pm 0,005$  OH,  $18,81 \pm 0,09$  Br (ber. 73,18, 8,01, 18,82). WEINLAND u. PAUL (255).

B. *Bleibromate.* B.<sup>1</sup> *Basisch.* a)  $3\text{PbO}, \text{Pb}(\text{BrO}_3)_2, 2\text{H}_2\text{O}$ . — So lies auf S. 376, Z. 1 im 3. Absatz v. u., lasse dann diesen folgen und füge an:

b)  $2\text{PbO}, \text{Pb}(\text{BrO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$ .  $\alpha$ ) *Mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* — Vielleicht  $[\text{Pb}: \text{O}:\text{Pb}(\text{OH})_2:\text{Pb}(\text{BrO}_3)_2]$ . WEINLAND u. PAUL (246). — Man kocht die Lsg. von 9,6 g ( $1/_{100}$  Mol.)  $\text{Pb}(\text{BrO}_3)_2$  in 200 ccm W. mit 8,9 g ( $1/_{100}$  Mol.)  $\text{PbO}$ , filtriert und läßt erkalten. Aus der Mutterlauge d) in geringer Ausbeute. — Schwach gelbstichiges Pulver, u. Mk. länglich sechseckige regelmäßige Täfelchen. — Gef.  $67,19 \pm 0,06\%$  Pb (2 Bestt.), 3,49 O,  $27,78 \pm 0,15$   $\text{BrO}_3$  (2 Bestt.) (ber. 67,02, 3,45, 27,59). WEINLAND u. PAUL (256).

$\beta$ ) *Mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .  $[\text{Pb}_3(\text{OH})_4](\text{BrO}_3)_2$ . Tetrol-triplumbo-bromat.* — Aus der auf 300 ccm verd. sd. mit  $1/_{10}$  Mol. (15,1 g)  $\text{NaBrO}_3$  in 200 ccm W. ver-



setzten Lsg. von  $\frac{1}{20}$  Mol.  $[\text{Pb}_3(\text{OH})_4](\text{ClO}_3)_2$  [s. 883] über Nacht. — Lichtorangefarbene Nadeln in halbkugeligen Drusen. — Gef. (wohl infolge geringer Beimengung einer stärker basischen Verb.)  $68.06 \pm 0.07\%$  Pb (5 Bestt.),  $26.41 \pm 0.16$  BrO<sub>3</sub> (3 Bestt.) (ber. 65.74, 27.06). WEINLAND u. PAUL (255).

c)  $3\text{PbO}, 2\text{Pb}(\text{BrO}_3)_2, 3\text{H}_2\text{O}$ . [*Hexol-pentaplumbo-bromat.*]  $[\text{Pb}_5(\text{OH})_6](\text{BrO}_3)_4$ . — Läßt sich betrachten als b,  $\beta$ ) + d). WEINLAND u. PAUL (245). — Man versetzt die auf 250 ccm verd. Lsg. von  $\frac{1}{20}$  Mol.  $[\text{Pb}_2(\text{OH})_2](\text{ClO}_3)_2$  [s. 883] sd. mit der von  $\frac{1}{10}$  Mol. (15.1 g) NaBrO<sub>3</sub> in 100 ccm W., filtriert und läßt erkalten. — Silberglänzende unregelmäßig sechseckige Blättchen. — Gef.  $62.52 \pm 0.15\%$  Pb (4 Bestt.),  $5.94 \pm 0.05$  OH (3 Bestt.),  $31.35 \pm 0.24$  BrO<sub>3</sub> (4 Bestt.) (ber. 62.80, 6.19, 31.02). WEINLAND u. PAUL (256).

d)  $\text{PbO}, \text{Pb}(\text{BrO}_3)_2, \text{H}_2\text{O}$ . *Bzw. Pb(OH)BrO<sub>3</sub>. Diol-diplumbo-bromat.*  $[\text{Pb}_2(\text{OH})_2](\text{BrO}_3)_2$ . — Kochen von  $\frac{2}{100}$  Mol. PbO mit  $\frac{2}{100}$  Mol.  $\text{Pb}(\text{BrO}_3)_2$  in 200 ccm W. oder von  $\frac{1}{100}$  PbO mit  $\frac{2}{100}$   $\text{Pb}(\text{BrO}_3)_2$  in 200 oder 400 ccm W. wie b,  $\alpha$ ). — Silberglänzende Blättchen von unregelmäßiger Begrenzung. WEINLAND u. PAUL (256). K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> führt in  $[\text{Pb}_2(\text{OH})_2](\text{BrO}_3)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6], \text{H}_2\text{O}$  und in  $[\text{Pb}_2(\text{OH})_2]_2[\text{Pb}_5(\text{OH})_4](\text{BrO}_3)_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  über. WEINLAND u. PAUL (247). — Gef. (wohl etwas mit einem stärker basischen Salze verunreinigt)  $59.60 \pm 0.26\%$  Pb (6 Bestt.),  $4.88 \pm 0.02$  OH (3 Bestt.),  $35.26 \pm 0.12$  BrO<sub>3</sub> (5 Bestt.) (ber. 58.84, 4.83, 36.33). WEINLAND u. PAUL (256).

B<sup>2</sup>. Normal.  $\text{Pb}(\text{BrO}_3)_2, \text{H}_2\text{O}$ . — So lies auf S. 376, Z. 1 im vorletzten Absatz.

Zu S. 376, Z. 11 v. u. im vorletzten Absatz. — Aus D. 4.95(?) folgt Aeq.-Vol. 97.1. P. NIGGLI (Z. Kryst. 56, (1921/2) 42).

III. Blei, Brom und Stickstoff. A. *Bleibromid-Ammoniak(e)-Ammoniak(e)*. a) *Allgemeines*. — So lies auf S. 376, Z. 5 v. u. und fahre fort: — Wie bei PbCl<sub>2</sub> [s. 884] sind aus PbBr<sub>2</sub> und fl. NH<sub>3</sub> Verb. mit 1, 2, 3, 5 $\frac{1}{2}$  und 8 Mol. NH<sub>3</sub> zu erhalten. Feste Lsgg. treten nicht auf. BILTZ (mit FISCHER) (231, 239). — Weiß. Dissoziationstemp. bei 100 mm NH<sub>3</sub>-Druck und ungefähre ber. Dissoziationswärmen nach BILTZ (243):

|                                                   |      |       |     |                 |     |
|---------------------------------------------------|------|-------|-----|-----------------|-----|
| 1 Mol. PbBr <sub>2</sub> mit Mol. NH <sub>3</sub> | 1    | 2     | 3   | 5 $\frac{1}{2}$ | 8   |
| t°                                                | +144 | +42.5 | -9  | -23             | -38 |
| Q                                                 | 15.6 | 11.4  | 9.5 | 9.0             | 8.2 |

b)  $\text{PbBr}_2, \text{NH}_3$ . — Aus f) bei 110.6°. — NH<sub>3</sub>-Druck bei 110.6° 16.7 mm, 139.4° 76.9, 156.6° 152.7, 184.35° 459. BILTZ (239).

c)  $\text{PbBr}_2, 2\text{NH}_3$ . — Die Angaben auf S. 376, Z. 4 bis 1 v. u. und folgende: — Aus f) bei 34.4°. — NH<sub>3</sub>-Druck bei 34.74° 57.8 mm, 55.6° 235.3, 61.2° 311.4. BILTZ.

d)  $\text{PbBr}_2, 3\text{NH}_3$ . — Aus f) bei -28° bis 0°. — NH<sub>3</sub>-Druck bei -28.7° 28.3 mm, 0° 188.3, +18.5° 596. BILTZ.

e)  $2\text{PbBr}_2, 11\text{NH}_3$ . — Mischverb. aus d) und f). BILTZ (245). — Aus f) bei -52° bis 0°. — NH<sub>3</sub>-Druck bei -45° 17 mm, -28° 71.9, 0° 432. BILTZ (238).

f)  $\text{PbBr}_2, 8\text{NH}_3$ . — Nach a) bei -78.5° unter ungefährer Vervierfachung des Vol. des NH<sub>3</sub>. — NH<sub>3</sub>-Druck bei -52° 27.3 mm, -29.4° 202.3, -10.9° 700. BILTZ.

B. *Ammoniumbleibromide*. a) *Allgemeines*. — Zu S. 377, Ende des 1. Absatzes. — PbBr<sub>2</sub> veranlaßt die Krist. des NH<sub>4</sub>Br in Würfeln, die einfach

brechen. J. W. RETGERS (*Z. physik. Chem.* 9, (1892) 267); P. GAUBERT (*Bull. soc. franç. minér.* 38, (1915) 165).

**V. Blei, Brom und die übrigen Halogene.** B. *Blei, Brom und Chlor*. B<sup>1</sup>. *Allein. Bleichloridbromide.* a) *Das System.* — S. 378, Z. 1 v. u. — F. MATTHES mit der Literaturangabe ist zu streichen. Er referiert nur MÖNKEMEYER (*N. Jahrb. Miner. Beil.* 22, (1906) 23).

Zu S. 378, letzte Zeile. — MATTHES mit Literatur ist zu streichen. Er gibt nur die Ergebnisse von MÖNKEMEYER wieder.

Auf S. 379, Z. 2 bis 3 v. o. lies: — K. MÖNKEMEYER (*N. Jahrb. Miner. Beil.* 22, (1906) 23).

b) *Allgemeine Darstellung der Verbindungen.* — Zu S. 379, Z. 5 v. n. im 2. Absatz. — Gültigkeit des Teilungsgesetzes im Gleichgew. zwischen den Mischkristallen und ihren Lsgg.: G. MEYER (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* 42, (1923) 301).

## Blei und Jod.

**I. Bleijodide.** B.  $PbJ_2$ . *Bleijodid.* a) *Kristalloides.* — Zu S. 381, Z. 2 v. o. — In der *Natur* als Anflug auf der Grube Cuatro Ties, Sierra Gorda bei Caracoles. FRENZEL (*Miner. Mitt.* [2] 11, (1890) 220).

α) *Bildung und Darstellung.* — Zu S. 381, Z. 6 v. o. — Ueber die oberflächliche B. anf Pb durch J-haltige feuchte Luft s. S. 823.

Zu S. 381, Z. 10 v. u. — Rhythmische Bänder, in denen die kleinen  $PbJ_2$ -Teilchen nicht zu größeren zusammentreten, entstehen, wenn ein Tropfen konz.  $Pb(NO_3)_2$ -Lsg. an den Raud eines Glases gebracht wird, das einen Tropfen verd. KJ-Lsg. auf einem Objektträger bedeckt. K. NOTBOOM (*Koll. Z.* 32, 247; *C.-B.* 1923, I, 1549).

β) *Physikalische Eigenschaften.* 1. *Mechanische.* — Zu S. 382, Z. 9 im 2. Absatz. — Dimorphie läßt sich thermisch nicht feststellen. K. MÖNKEMEYER (*N. Jahrb. Miner. Beil.* 22, (1906) 23).

Zu S. 382, anschließend an Z. 2 v. n. im 2. Absatz. — Beim Füllen von  $Pb(NO_3)_2$  durch J in KJ-Lsg. entstehen znnächst J-Kristalle, an die sich Tafeln von  $PbJ_2$  ansetzen. O. LEHMANN (*Z. Kryst.* 1, (1877) 490). [S. a. unter Pb und K, S. 539.]

2. *Thermisches.* — Zu S. 382, Z. 10 v. n. — Die in der Hitze dunkelroten Kristalle werden beim Abkühlen gelbröt und gelb. Beim Erwärmen werden die Farben in umgekehrter Reihenfolge durchlaufen. MÖNKEMEYER (22). — Verdampf bei gewöhnlicher Temp. stärker als die Oxyde [S. 848, 855, 858]. ZENGHELIS (222).

Zu S. 383, Z. 7 v. o. — Eine Umwandlung ergibt sich durch die Abkühlungskurve nicht. MÖNKEMEYER (22).

3. *Optisches und Magnetisches.* — Zu S. 383, Z. 6 im 2. Absatz. — S. a. unter 2.

γ) *Chemisches Verhalten.* 2. *Wasserstoff; Wasser; Alkalihydroxyde.* — So lies auf S. 384 im Anfange des letzten Absatzes und füge gleich an: — H red. bei Rotglut nicht, weder strömend noch im geschlossenen Rohr. A. JOUNIAUX (*Compt. rend.* 136, (1903) 1005).

3. *Stickstoffverbindungen.* — Zu S. 385, Z. 4 im letzten Absatz. — Schnell l. in fl.  $NH_3$ . E. C. FRANKLIN u. C. A. KRAUS (*Am. Chem. J.* 20, (1898) 823, 828).

5. *Halogene und ihre Verbindungen.* — Zu S. 386, Z. 1 im 2. Absatz. — Fl liefert in der Kälte  $PbF_2$  unter Erglühen. H. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [6] 24, (1891) 258).

b) *Kolloides.* — Zu S. 389, Z. 7 des vorletzten Absatzes. — Diese Sole sind optisch negativ, haben aber positive Strömungsdoppelbrechung. Sie bestehen also aus Blättchen,

die sich mit der Symmetrieachse senkrecht zur Strömungsrichtung stellen. H. ZOCHER (*Z. physik. Chem.* 98, (1921) 293).

**III. Blei, Jod und Stickstoff.** B. *Bleijodid-Ammoniak*. a) *Von unbekannter Zusammensetzung und Allgemeines.* — So lies auf S. 398, 3. Absatz v. u. und füge an diesen an: — Das durch Sättigen von festem  $\text{PbJ}_2$  mit  $\text{NH}_3$ -Gas bei Zimmertemp. entstehende Tetrammin läßt sich zum Di- und Monammin abbauen. EPHRAIM. Die aus festem  $\text{PbJ}_2$  und fl.  $\text{NH}_3$  bei tiefer Temp. erhaltliche Verb. mit 8 Mol.  $\text{NH}_3$  [wie auf S. 884] liefert beim Abbau die Verb. mit 5, 2, 1 und  $\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{NH}_3$ , zwischen letzterm und  $\text{PbJ}_2$  wahrscheinlich Mischkristalle. BILTZ (mit FISCHER) (241, 242). Dissoziationsstemp. bei 100 mm  $\text{NH}_3$ -Druck und ber. annähernde Dissoziationswärmen nach BILTZ (243):

|                                              |               |      |      |     |       |
|----------------------------------------------|---------------|------|------|-----|-------|
| 1 Mol. $\text{PbJ}_2$ mit Mol. $\text{NH}_3$ | $\frac{1}{2}$ | 1    | 2    | 5   | 8     |
| t°                                           | +126          | +88  | +33  | -3  | -51.5 |
| Q                                            | 14.4          | 13.2 | 11.3 | 9.7 | 7.8   |

Die weitere Anordnung wird statt der auf S. 398 und 399 folgende:

b)  $\text{PbJ}_2, \frac{1}{2}\text{NH}_3$ . — Aus g) bei  $80^\circ$  bis  $115^\circ$ . — [Gelb?]  $\text{NH}_3$ -Druck bei  $110.6^\circ$  48.3 mm,  $114.9^\circ$  63.9,  $156.6^\circ$  361.5. BILTZ (241, 242).

c)  $\text{PbJ}_2, \text{NH}_3$ . — Die Angaben im vorletzten Absatz auf S. 398 und folgende: — Aus g) bei  $60^\circ$ . — Hellgelb.  $\text{NH}_3$ -Druck bei  $55.9^\circ$  11 mm,  $80.2^\circ$  71,  $111^\circ$  302.2. BILTZ.

d)  $\text{PbJ}_2, 2\text{NH}_3$ . — Die Angaben im letzten Absatz auf S. 398 und folgende: — Aus g) bei  $0^\circ$ . — Hellgelb.  $\text{NH}_3$ -Druck bei  $16.5^\circ$  13.7 mm,  $34.45^\circ$  111.7,  $55.9^\circ$  317. BILTZ.

e)  $\text{PbJ}_2, 4\text{NH}_3$ . — Die Angaben im 1. Absatz auf S. 399 und folgende: — Ist wohl die unvollkommen aufgebaute Verb. f). BILTZ (242).

f)  $\text{PbJ}_2, 5\text{NH}_3$ . — Ist wohl eine Mischverb. von d) und g). BILTZ (245). — Aus g) zwischen  $-78.5^\circ$  und  $0^\circ$ . — Schwach hellgelb.  $\text{NH}_3$ -Druck bei  $-30.9^\circ$  9.8 mm,  $0^\circ$  122,  $+16.5^\circ$  387.6,  $+17.1^\circ$  403. BILTZ (241, 242).

g)  $\text{PbJ}_2, 8\text{NH}_3$ . — Aus  $\text{PbJ}_2$  und fl.  $\text{NH}_3$  bei  $-78.5^\circ$  unter Verdoppelung des Vol. — Weiß.  $\text{NH}_3$ -Druck bei  $-78.5^\circ$  6 mm,  $-56.5^\circ$  64.8,  $-34^\circ$  423. BILTZ (240, 242).

**V. Blei, Jod und die übrigen Halogene.** B. *Blei, Jod und Chlor*. B.<sup>1</sup> *Allein. Normale Bleichloridjodide*. a) *Das System und Verschiedenes.* — Auf S. 403, Z. 6 im 2. Absatz lies statt „F. MATTES“ usw.: — K. MÖNKEMEYER (*N. Jahrb. Miner. Beil.* 22, (1906) 26). [MATTES führt nur die Ergebnisse von MÖNKEMEYER an.]

Zu S. 404, Z. 2 v. o. — Aus  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. fällt durch ein Gemisch von HCl und HJ (u. Mk.) zunächst krist.  $\text{PbCl}_2$ , das bald in  $\text{PbJ}_2$  übergeht. Wird eine  $\text{PbCl}_2$  enthaltende Lsg. mit etwas HJ erhitzt, so scheidet sich beim Erkalten  $\text{PbCl}_2$  in Kristallen aus. An diese setzen sich dann in regelmäßiger paralleler Stellung gelbe hexagonale Tafeln von  $\text{PbJ}_2$  an. Bei Ggw. von sehr wenig  $\text{PbJ}_2$  erhält man zunächst äußerst feine lange Trichiten und an diesen blaßgelbe Prismen, vermutlich Mischkristalle von  $\text{PbCl}_2$  mit  $\text{PbJ}_2$ . O. LEHMANN (*Z. Kryst.* 10, (1885) 340).

C. *Blei, Jod und Brom*. C.<sup>1</sup> *Bleibromidjodide*. — Zu S. 406, Z. 1 dieses Abschnitts. — S. a. unter Pb, K, J und Br [S. 546, oben.]

a) *Das System und Allgemeines.* — Auf S. 406, Z. 6 in diesem Abschnitt lies statt „F. MATTES“ usw.: K. MÖNKEMEYER (*N. Jahrb. Miner. Beil.* 22, (1906) 24). [MATTES führt nur die Ergebnisse von MÖNKEMEYER an.]

C.<sup>4</sup> *Bleichloridbromidjodid.* — Auf S. 407, Z. 6 v. u. lies und füge dann an: — F. MATTHES (*N. Jahrb. Miner. Beil.* 31, (1911) 364, 385). Ordnet man unter dem Erhitzungsmikroskop  $PbCl_2$ ,  $PbBr_2$  und  $PbJ_2$  sektorenförmig an, schm. und läßt abkühlen, so bleibt der mittlere Teil, in dem sich alle drei Schmelzflüsse berühren, länger fl. als die radialen Mischungszonen je zweier Verbh. O. LEHMANN (*Z. Kryst.* 10, (1885) 324; *Wied. Ann.* 24, (1885) 1; *Molekularphysik*, Leipzig 1888, I, 753).

## Blei und Phosphor.

I. *Bleiphosphide.* A. *Von verschiedener Zusammensetzung.* b) *Auf nassem Wege.* — Zu S. 408, Ende des 2. Absatzes. — So werden, selbst in mehreren Tagen, nur wenige Flocken erhalten. Saure Pb-Lsgg. geben keine Ndd. Mit großer Leichtigkeit: Man leitet  $PH_3$  in die Lsg. von  $Pb(C_2H_3O_2)_2$  in KOH oder  $NH_3$ , wobei der braunschwarze Nd. sich zum großen Teil als glänzender Spiegel an die Gefäßwand legt und die Lsg.  $H_3PO_4$  aufweist, wäscht mit verd. KOH und W. und trocknet über  $H_2SO_4$  in der Leere. Dabei wird die schwarze schmierige M. oberflächlich durch Oxydation grau. Sie nimmt (wie die Analysen erweisen) 7.5 bis 10% O auf. — Verglimmt, zuweilen schon beim Reiben in der Achtschale, immer beim Erwärmen an der Luft mit einem P-Flämmchen. Beim Erhitzen im  $CO_2$ -Strom bleibt der gesamte P im graubraunen Rückstand. K. verd. Säuren zers. Ll. in  $HNO_3$ . Konz.  $H_2SO_4$  entw. neben  $PH_3$  nicht  $SO_2$ . P. KULISCH (*Ann.* 231, (1885) 344).

B.  $Pb_3P_2$ . — Man läßt zu alkoh. KOH in einem von  $PH_3$  durchströmten Erlenmeyer langsam so viel alkoh.  $Pb(C_2H_3O_2)_2$  tropfen, daß in der Fl. noch  $OH^-$ -Ionen bleiben, filtriert und wäscht mit A. Schlechtes Filtrieren und trübes Filtrat weisen auf Beimengung von Pb hin. Beim Absaugen sinkt der P-Gehalt um 1 bis 2%. Natriumplumbitlg. liefert Ndd. mit 2 bis 4% P. — Schwarze Flocken. Zers. sich so leicht, daß bei der Darst. auf den Kolbenwänden meist ein Pb-Spiegel erhalten wird. W. und Laugen zers. schon in der Kälte langsam; konz. oder w. liefern Pb,  $PH_3$  und  $H_3PO_4$ . Verd. Säuren entw. reichlich  $PH_3$ , den k. konz.  $HNO_3$  zum Teil oxydiert. Wrkg. anderer Reagentien wie nach KULISCH unter A, b). — Gef. Pb:P = 3.026 (3.044): 2; 9.01 (8.96)% P (ber. 9.08). A. BRUKL (*Z. anorg. Chem.* 125, (1922) 255).

C.  $PbP_5$ . — Er folgt der Abschnitt I, B. von S. 408.

II. *Blei, Phosphor und Sauerstoff.* B. *Bleiphosphite.* b) *Normal.*  $PbHPO_3$ . — Zu S. 409, Z. 3 v. u. im vorletzten Absatz. — Die h. Lsg. in 30%ig. HCl läßt  $PbCl_2$  in rhombischen Blättchen krist. R. WEINLAND u. F. PAUL (*Z. anorg. Chem.* 129, (1923) 262).

E.<sup>1</sup> *Bleiphosphate.* E.<sup>1</sup> *Die Systeme.* a) *Das System  $PbO-P_2O_5$ .* — So lies auf S. 410, Z. 1 im letzten Absatz, lasse den Abschnitt bis S. 411, Ende des 1. Absatzes folgen und füge an:

b) *Das System  $PbO-Pb_3(PO_4)_2$ .* — Die Abkühlungskurve ergibt die beim Schm. beständigen Verbh.  $8PbO, P_2O_5$  oder  $5PbO, Pb_3(PO_4)_2$  bei 42.02% (16.66 Mol.-%)  $Pb_3(PO_4)_2$  und 860°, sowie  $4PbO, P_2O_5$  oder  $PbO, Pb_3(PO_4)_2$  bei 78.50% (50 Mol.-%) und 980° mit Umwandlung bei 256°. Für die B. von  $10PbO, 3P_2O_5$  oder  $PbO, 3Pb_3(PO_4)_2$  sind keine Anzeichen vorhanden. Eutektika bei 25.69% (8.67 Mol.-%) und 820°, 52.18% (23.11 Mol.-%) und 840°, 87.92% (66.66 Mol.-%) und 970°. M. AMADORI (*Gazz. chim. ital.* 49, (1919) I, 55 [II]).

E.<sup>2</sup> *Blei(2)orthophosphate.* 1. *Basisch.* b)  $8PbO, P_2O_5$ . — Zu S. 411, 3. Absatz. — Bzw.  $5PbO, Pb_3(PO_4)_2$ . — S. unter E<sup>1</sup>, b).

e)  $4\text{PbO}_3\text{P}_2\text{O}_5$ . — Zu S. 411, Z. 1 im 3. Absatz v. u. — S. unter E<sup>1</sup>, b).

2. Normal. a) Tertiär.  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ .  $\alpha\omega = 1.9549$  (B), 1.9702 (D), 1.9994 (F);  $\epsilon = 1.9232$ , 1.9364, 1.9618. Dispersion stärker für  $\omega$  als  $\epsilon$ . F. ZAMBONINI (*Riv. Miner.* 45, 1; *Bull. soc. franç. minér.* 38, (1915) 237).

Zu S. 412, Z. 4 im 2. Absatz. — Spez. (Mol.-)Wärme 0.0798 (64.7). REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 1, (1841) 129). — Der Umwandlungspunkt bei 782° konnte nicht gef. werden. Schmp. 1015°. ZAMBONINI. Erstarrungspunkt 1014°. 1006° kommt der mit wenig PbO und äußerst wenig eines unbekanntes Körpers verunreinigten Verb. zu. M. AMADORI (*Atti dei Linc.* [5] 27, (1918) I, 143 [I]; II, 42).

Zu S. 412, Z. 8 v. u. im 2. Absatz. —  $\text{HNO}_3$  zers. wie das  $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$  [S. 673]. DUVILLIER.

b) Sekundär.  $\text{PbHPO}_4$ . — Zu S. 413, Z. 6 v. o. — Triklin-rhombisch. D. 5.661. Aeq.-Vol. 53.6. P. NIGGLI (*Z. Kryst.* 56, (1921/2) 42, 44).

E<sup>5</sup>. Bleipyrophosphate. b) Normal.  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . — Zu S. 415, Z. 2 im letzten Absatz. — Spez. (Mol.-)Wärme des geschm. 0.0821 (48.3). REGNAULT.

V. Blei, Phosphor und Halogene. A. Bleifluoridphosphat.  $\text{PbFl}_2$ ,  $3\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ . Fluorpyromorphit. — Zu S. 423, Z. 2 und 4 im 3. Absatz. — Der Höchstpunkt der Erstarrungskurve bei 1098° und 90.85% (75 Mol.-%)  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$  entspricht der Verb. Keine Umwandlung beim Erstarren. Vielmehr Abscheidung von etwas eutektischer Mischung aus Verunreinigungen des  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$  (hauptsächlich PbO). — Bis 1 cm lange und 1 mm dicke sechsseitige Prismen. Kristallographisch nicht bestimmbar. Isomorph mit der Cl-Verb., den V- und As-Verbb. Mit den Bestandteilen unbegrenzt mischbar. Eutektika bei 14.82% (5 Mol.-%)  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$  und 698°; bei 98.40 (95%) und 1004°. AMADORI (I; II, 43, 70). [An dieser Stelle auch die früheren Angaben.]

B. Bleichloridphosphite. a) Von nicht angegebener Zusammensetzung. — So lies auf S. 423, Z. 1 im 3. Absatz v. u., lasse dann diesen folgen und füge an:

b)  $\text{PbCl}_2, \text{PbHPO}_3, \text{H}_2\text{O}$ . Phosphito-diplumbo-chlorid. — Konstitution bei WEINLAND u. PAUL (250). — Man setzt zur sd. Lsg. von  $\text{PbCl}_2$  in möglichst wenig W. so viel  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , daß sich das zunächst ausgeschiedene  $\text{PbHPO}_3$  wieder löst. Aus der Lsg. von  $\text{PbHPO}_3$  in 30% ig. HCl nicht zu erhalten. — Seidenglänzende Nadelchen. — Gef. 70.80% Pb, 11.98 Cl, 14.02  $\text{HPO}_3$  (ber. 71.03, 12.16, 13.72). R. WEINLAND u. F. PAUL (*Z. anorg. Chem.* 129, (1923) 262).

C. Bleichloridphosphate. C<sup>1</sup>. Das System. — So lies auf S. 423, Z. 1 im vorletzten Absatz und fahre fort: — Die Erstarrungskurve der Schmelzen der Bestandteile gibt als Höchstpunkt bei 89.74% (75 Mol.-%)  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$  und 1156° die Verb.; ferner Eutektika bei 12% (4.44 Mol.-%) und 480°, bei 98.5% (95.75 Mol.-%) und 996°. Weder die künstliche noch die natürliche Verb. hat einen Umwandlungspunkt, den W. EISSNER (*Dissert., Leipzig* 1913; *N. Jahrb. Miner.* 1914, I, 205) zu 670° (Schmp. 1103°) angibt. AMADORI (II, 49).

C<sup>2</sup>. Einzelne Verbindungen. — Es folgen a), b), c) von S. 423 bis 426 mit folgenden Ergänzungen:

a)  $\text{PbCl}_2, 3\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ .  $\alpha[\text{Pb}\{(\text{PbPO}_3\text{O})_2\text{Pb}\}_2]\text{Cl}_2$ . A. WERNER (*Ber.* 40,

(1907) 4448). — Entstehung in Roure und Rosiers (Pontgibaud) durch Eiw. von Apatit-Lsg. in  $\text{CO}_2$ -W. auf Bleiglanz. Pseudomorphoseu auf diesem, Cerussit und Quarz. F. GONNARD (*Compt. rend.* 106, (1888) 77).

Zu S. 423, Z. 14 im vorletzten Absatz (Darst. 3.). — Man läßt die 40%  $\text{PbCl}_2$  enthaltende Schmelze von  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$  langsam erkalten, bis gegen  $1000^\circ$  unter Verflüchtigung des meisten sie umgebenden  $\text{PbCl}_2$  sich Kristalle ausscheiden und wäscht mit w. Wasser. AMADORI (II, 70).

Zu S. 423, letzte Zeile. — Nach (3) strohfarbene etwa 0.5 mm dicke sechsseitige [hexagonale] Prismen;  $a:c=1:0.73358$ ;  $(10\bar{1}1):(1011)=80^\circ 32'$ ,  $(10\bar{1}1):(0001)=*40^\circ 16'$ ,  $(10\bar{1}1):(10\bar{1}0)=*49^\circ 44'$ ,  $(10\bar{1}0):(01\bar{1}1)=*71^\circ 8\frac{1}{2}'$ ,  $(10\bar{1}1):(01\bar{1}1)=37^\circ 42\frac{1}{2}'$ . [Vergleich mit natürlichen Kristallen im Original.] AMADORI (II, 71).

Zu S. 424, Z. 2 v. o. — Krist. wohl aus der Lsg. des amorphen in KOH durch Luft- $\text{CO}_2$  zu erhalten. G. CÉSARÒ (*Bull. Acad. Belg.* 1905, 327).

Zu S. 424, Z. 20 v. o. — Die glänzende Orangefarbe wird nicht durch Cr, die grüne nicht durch FeII verursacht. N. COLLIE (*J. Chem. Soc.* 55, (1889) 91, 94).

Zu S. 424, Z. 15 v. u. im 1. Absatz. — Bildet mit den Bestandteilen eutektische Gemenge. Aus den Schmelzen mit der Fl-Verb., mit Mimetesit oder Vanadinit Mischkristalle. AMADORI (II). [Auch dieser Stelle auch die Angaben unter AMADORI (I).]

Zu S. 424, Z. 12 v. u. im 1. Absatz. — Die Radioaktivität steht im Zusammenhang mit der Färbung; grüne Proben haben viel, braune wenig Ra. In 1 g Mineral sind  $8.44 \times 10^{-13}$  bis  $1.30 \times 10^{-9}$  g Ra,  $9.88 \times 10^{-5}$  bis  $1.17 \times 10^{-4}$  g Th. Verschiedenheiten treten auch in demselben Fundgebiet auf, aber nicht in den einzelnen Teilen gleichförmiger Kristalle. M. BAMBERGER u. G. WEISSENBERGER (*Monatsh.* 36, (1915) 169). Radioaktiv sind auch Pyromorphite aus Sardinien, L. FFANCOSONI, L. GRANATA, A. NIEDDU u. G. ANGELINO (*Gazz. chim. ital.* 48, (1918) I, 112), (von Gennamari Ingurtoso), E. PUXEDDU u. A. MARINI (*Ann. Chimica appl.* 13, (1923) 34). — JANNETAZ auch *Bull. soc. franç. minér.* 15, (1892) 133).

Zu S. 424, Z. 10 v. u. im 1. Absatz. — Erstarrungspunkt des von PbO völlig freien  $1156^\circ$ . Beim Abkühlen keine Umwandlung. AMADORI (I).

Zu S. 424, Z. 5 v. u. im 1. Absatz. — Die mit Apatit isomorphen Kristalle des Pyromorphits werden durch Erhitzen in demselben Sinne elektrisch wie jeuer: Beim Erkalten werden die Enden der Hauptachse (Endflächen und umliegende Pyramidenflächen) positiv, die seitlichen Prismenflächen negativ. W. G. HANKEL (*Wied. Ann.* 18, (1883) 423). Wird bei heftigem Schütteln im glühenden hoch evakuierten Felsenglasrohr, wobei er vollständig zerstäubt, negativ geladen. DE. 5.9 statt unter 5, weil die Struktur durch das Glühen nur an der Oberfläche vollständig verändert ist. A. COEHN u. A. LOTZ (*Z. Phys.* 5, (1921) 246, 251).

Zu S. 424, Z. 3 v. u. — Die verschiedenen Arten Pyromorphit scheinen nur wenig in ihrer Zus. voneinander abzuweichen: Orangefarbener (grüner, gelber) von Leadhills gab 81.4 (—, 81.6)% PbO, 2.6 (2.6, 2.8) Cl, 15.7 (15.9, 15.9)  $\text{P}_2\text{O}_5$  (ber. 81.7, 2.6, 15.6). COLLIE (93).

Zu S. 425, Ende des 3. Absatzes v. u. — Grünbleierz [Pyromorphit oder Mimetesit?] aus Neu-Bulach, unweit Calw im württemberg. Schwarzwald mit 1.6% Cu, 0.02 Ag, 0.002 Au. A. SCHMIDT (*Z. prakt. Geol.* 27, (1919) 157). — Al-haltige Abarten s. S. 602 und 603. — Viele Analysen anderer Forscher und eigene bei AMADORI (II, 88, 92).

Auf S. 426 ist vor Abschnitt D. einzufügen:

C.<sup>a</sup> *Bleifluoridchloridphosphat. Fluorchlorpyromorphit.* — Aus den Schmelzen krist. Mischkristalle. AMADORI (II, 63).

D. *Bleibromidphosphit.*  $2\text{PbBr}_2 \cdot \text{PbHPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — Konstitution: WEINLAND u. PAUL (250). — 1. Entsprechend B, b). — 2. Aus der h. Lsg. von  $[\text{Pb}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2](\text{BrO}_3)_2$  in 80% ig.  $\text{H}_3\text{PO}_3$ . — Weiße seidenglänzende dünne oft cm-lange Nadelchen. Bei  $120^\circ$  wasserfrei. — Gef. (nach (2,?)  $59.50 \pm 0.20\%$  Pb (3 Bestt.),  $30.49 \pm 0.06$  Br (2 Bestt.),  $7.66 \pm 0.19$   $\text{HPO}_3$ , 1.68  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 59.81, 30.76, 7.70, 1.73). WEINLAND u. PAUL (261).

D.<sup>a</sup> *Bleibromidphosphat.*  $\text{PbBr}_2 \cdot 3\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ . — So lies auf S. 426, Z. 1 im Abschnitt D. und fahre fort: — Konstitution entsprechend derjenigen der Cl-Verb. [S. 891]. WERNER.

## Blei und Bor.

B. *Bleiborate*. c) *Normal*.  $\text{PbO}, \text{B}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$ . — Zu S. 427, Z. 16 v. u. — Spez. (Mol.-) Wärme des wasserfreien geschm. 0.0905 (26.5). REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 1, (1841) 129).

d) *Sauer*. *Bleipolyborate*. d<sup>3</sup>)  $\text{PbO}, 2\text{B}_2\text{O}_3, 4\text{H}_2\text{O}$ . — Zu S. 428, Z. 4 in diesem Abschnitt. — Spez. (Mol.-) Wärme des geschm. 0.1141 (41.4). REGNAULT.

## Blei und Kohlenstoff.

I. **Blei und Kohlenstoff allein.** *Bleicarbid* (?). — Zu S. 429, Z. 2 im 3. Absatz v. u. — S. a. S. 824.

Zu S. 429, Ende des 3. Absatzes v. u. — 4. Reduktion von PbO durch  $\text{CaC}_2$  [S. 26] führt zu Pb, da ein Carbid nicht besteht. MOISSAN.

III. **Blei, Kohlenstoff und Sauerstoff.** A. *Bleicarbonate*. A.<sup>1</sup> *Allgemeines über Kristalloide*. — Zu S. 430, Z. 9 im 2. Absatz. —  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{NaHCO}_3$  bei gewöhnlicher Temp. sowie  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bei 60° bis 80° fallen Pb-Salze etwas schwieriger als Hg-Salze, leichter als viele andere. R. C. WELLS (*U. S. Geol. Surv. Bull.* 609; *C.-B.* 1916, II, 840).

A.<sup>2</sup> *Basisch*. g)  $3\text{PbO}, 2\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ . g<sup>3</sup>) *Im Laboratorium dargestelltes*. α) *Künstlicher Hydrocerussit*. — Zu S. 434, Z. 9 im vorletzten Absatz. — L. BOURGEOIS auch (*Compt. rend.* 106, (1888) 1642).

g<sup>4</sup>) *Bleiweiß*. α) *Geschichte, Verwendung und Natur*. — Zu S. 436, Z. 4 v. u. — Das holländische Verf. kam aus China nach Holland. W. H. ADOLPH (*Scient. Monthly*, Mai 1922; *Chem. Met. Engng.* 26, (1922) 914).

β) *Darstellung*. β<sup>4</sup>) *Andere Nichtniederschlagsverfahren*. — Zu S. 442, Z. 2 v. o. — Essigsäure und W. werden durch Behälter an den Längswänden einer Drehtrommel in regelbaren Mengen aus Vorratsgefäßen entnommen und nach Erhitzung in doppelwandigen Röhren auf das Pb gesprüht, das mit  $\text{CO}_2$  an der einen Schmalseite der Trommel eingeführt wird. NATIONAL LEAD CO. (*Franz. P.* 537325, 23. 6. 1921).

γ) *Eigenschaften*. — Zu S. 451, letzte Zeile im zweiten Absatz. — Diffusion der strahlenden Wärme: L. GODARD (*Compt. rend.* 106, (1888) 547).

A.<sup>3</sup> *Normal*.  $\text{PbCO}_3$ . a) *Kristalloid*. α) *Vorkommen*. — Zu S. 454, Z. 2 im 2. Absatz. — Entstehung in Roure und Rosiers (Pontgibaud) durch Einw. von Apatit-Lsg. in  $\text{CO}_2$ -W. auf Bleiglanz. F. GONNARD (*Compt. rend.* 106, (1888) 77).

β) *Bildung und Darstellung*. β<sup>1</sup>) *Aus Blei und festen Bleiverbindungen*. — Zu S. 454, Z. 14 im letzten Absatz (Darst. 5.) = Vgl. a. oben die B. in der Natur.

γ) *Physikalische Eigenschaften*. — Zu S. 456, Z. 15 im 2. Absatz. — Nach (13) und (14) mikrokristallines körniges Pulver. V. KOHLSCHÜTTER u. H. ROESTI (*Ber.* 56, (1923) 287).

Zu S. 458, Z. 1 im 2. Absatz. — Cerussit ist 8.4 bis 8.6 mal so hart wie Speckstein. F. PFAFF (*Sitzungsber. Erlangen*, Juli 1883; *Sitzungsber. Bayr. Akad.* 1884, 255; *Z. Kryst.* 10, (1885) 532).

Zu S. 458, Z. 2 im 2. Absatz. — Nach D. 6.6 Aeq.-Vol. 40.5. P. NIGGLI (*Z. Kryst.* 56, (1921/2) 42).

Zu S. 458, Z. 11 im 2. Absatz. — Mittlerer Brechungsindex von Cerussit 1.977; Brechungsvermögen 0.441. H. C. SORBY (*Miner. Mag.* 2, (1878) 1; *Z. Kryst.* 3, (1879) 313).

Zu S. 458, Z. 6 v. u. im 2. Absatz. — Spez. (Mol.-)Wärme von Weißbleierz 0.0814 (21.7), NEUMANN (*Pogg.* 26, (1831) 1); 0.0791 (21.1) (klare Kristalle von der Washington-Grube, Davidson Co., Nordcarolina; 16° bis 50°). H. KOPP (*Ann. Suppl.* 3, (1864/5) 103, 295). — Die Verteilung der beim Erhitzen von Cerussit von Wolfach erzeugten el. Spannungen (beim Erkalten positiv auf den Enden der Hauptachse, negativ auf den Mittelkanten und den anliegenden Stücken der Pyramidenflächen, schwach positiv oder negativ oder unel. auf einigen Eckpunkten der Basis und einem Teil der Polkanten) läßt sich nur erklären, wenn die Kristalle als Sechslinge betrachtet werden. W. G. HANKEL (*Sächs. Ber.* 1881; *Wied. Ann.* 18, (1883) 426).

δ) *Chemisches Verhalten.* — Zu S. 460, Z. 11 im 2. Absatz. — Lösungsgeschwindigkeit in 10% ig. HNO<sub>3</sub> für Cerussit die 0.757fache des Kalkspats. W. SPRING (*Bull. soc. chim.* [3] 3, (1890) 176). [Einzelangaben im Original.]

Zu S. 460, Z. 18 im 2. Absatz. — H<sub>2</sub>S unter Druck führt in krist. PbS über. STOKES. [Näheres S. 869.]

A<sup>4</sup>. *Saure Bleicarbonate.* a) 4PbO,5CO<sub>2</sub>[?]. — Auf S. 462, Ende des 3. Absatzes lies: — B. BOUSSINGAULT.

B. *Bleiacetate.* B<sup>2</sup>. *Pb<sup>II</sup>-Verbindungen.* a) *Basisch.* a<sup>3</sup>) 3PbO,Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O. — Zu S. 464, Z. 6 im 3. Absatz. — Eingießen von NH<sub>3</sub> in Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. Neben PbO und 3PbO,H<sub>2</sub>O [S. 185 u. 844]. PAYEN; KOHLSCHÜTTER u. ROESTI (281).

b) *Normal.* Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. α) *Wasserfrei.* — Zu S. 471, Z. 4 bis 7 im letzten Absatz. — S. a. S. 474 und unten bei β<sup>2</sup>).

Zu S. 471, nach Z. 3 v. u. — Man entwässert β) in der Leere über konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und etwas KOH, löst in überschüssiger 99.4% ig. Essigsäure, dest. sie möglichst über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 30 mm ab und entfernt den Rest durch Trocknen wie vorher. So frei von basischem Acetat und analysenrein. C. SCHALL u. W. MELZER (*Verh. Ges. Naturf.* 1922); C. SCHALL (*Z. Elektrochem.* 28, (1922) 506).

Zu S. 472, Z. 4 v. o. — Schmp. 204°. SCHALL u. MELZER.

Zu S. 472, Z. 18 v. u. — Löslichkeit

|               | bei t° | 0    | 5    | 10   | 15   | 20   | 25   | 30   | 35   | 40    | 45    | 50    |
|---------------|--------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|
| g in 100 g W. |        | 19.7 | 23.7 | 29.3 | 35.6 | 44.3 | 55.2 | 69.7 | 88.9 | 116.0 | 153.0 | 221.0 |
| in % der Lsg. |        | 16.5 | 19.4 | 22.8 | 26.4 | 30.7 | 35.6 | 41.1 | 47.1 | 53.7  | 60.7  | 67.6  |

Diese durch Schweben eines Schwimmers ermittelten Zahlen fallen bei niedrigen Temp. mit den gravimetrisch bestimmten zusammen, sind bei höheren größer, weil das durch Hydrolyse entstehende basische Acetat die Löslichkeit beeinflusst. M. L. DUNDON u. W. E. HENDERSON (*J. Am. Chem. Soc.* 44, 1196; *C.-B.* 1922, III, 699).

Zu S. 472, Z. 13 v. u. — L. in 99.4% ig. Essigsäure zu 1.89 g-Mol./l. Spez. (x × 10<sup>7</sup>) und Aequivalent-Leitfähigkeiten (A) sowie Temp.-Koeffizienten (c) dieser Lsgg.:

| 1000 η | κ <sub>18°</sub> | κ <sub>25°</sub> | A <sub>18°</sub> | A <sub>25°</sub> | c       |
|--------|------------------|------------------|------------------|------------------|---------|
| 2      | 1093.8           | 1188.6           | 0.05469          | 0.05943          | 0.01200 |
| 1      | 518.4            | 561.7            | 0.05184          | 0.05617          | 0.01193 |
| 1/2    | 210.6            | 227.6            | 0.04212          | 0.04552          | 0.01152 |
| 1/4    | 63.4             | 67.9             | 0.0254           | 0.0272           | 0.01104 |
| 1/8    | 30.7             | 32.4             | 0.0246           | 0.0259           | 0.00791 |
| 1/16   | 16.9             | 17.4             | 0.0270           | 0.0278           | 0.00423 |
| 1/32   | 6.5              | 6.8              | 0.021            | 0.022            | 0.0068  |



$\beta$ ) *Mit 3 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Zu S. 473, Ende des 1. Absatzes. — In der Verb. ist jedenfalls ein Komplex enthalten, denn es sind Nitrate und Perchlorate von  $[\text{Pb}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2]$ ,  $[\text{Pb}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3]$ ,  $[\text{Pb}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4]$  und  $[\text{Pb}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_5]$  [s. unten] darstellbar. R. WEINLAND u. R. STROH (*Ber.* 55, (1922) 2219).

$\beta^1$ ) *Darstellung.* — Zu S. 473, Z. 15 u. u. (Darst. 3). — Man erwärmt Essigsäure-äthylester gelinde mit W. und PbO, läßt die Rk. von selbst weiter gehen und kühlt zuletzt ab. SOC. CAMUS, DUCHEMIN & CIE. u. G. CRIQUEBOEUF (*Franz. P.* 521766, 16. 5. 1916).

$\beta^2$ ) *Eigenschaften.* — Zu S. 474, Z. 11 im 2. Absatz. — Kleine Kristalle, von denen aus größere nach der Umgebung wandern, am Pol eines starken Magneten, der auf einer Glasplatte steht, die mit einer mit Gummilsg. ( $\frac{1}{5}$ ) versetzten  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg. bedeckt ist. C. DECHARME (*Wied. Ann. Beibl.* 12, (1888) 71).

Zu S. 474, Z. 16 v. u. — Ueber  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in wenigen Stunden wasserfrei. I. PLÖCHL (*Ber.* 13, (1880) 1646).

Zu S. 474, Z. 11 v. u. — Bei 100° geht außer  $\text{H}_2\text{O}$  teilweise Essigsäure fort. PLÖCHL.

Zu S. 474, Z. 4 v. u. — L. in fl.  $\text{NH}_3$ . E. C. FRANKLIN u. C. A. KRAUS (*Ann. Chem. J.* 20, (1898) 828).

Zu S. 475, Z. 4 v. o. — L. in 15 bis 16 T. 80% ig. A. bei 19°, in stärkerm viel weniger. PLÖCHL.

Zu S. 475, Z. 3 v. u. im 1. Absatz. — L. in 99.4% ig. Essigsäure zu 3.64 g-Mol./l. Spez. ( $\times 10^3$ ) und Äquivalentleitfähigkeit ( $\mathcal{A}$ ) sowie Temp.-Koeffizienten (c) dieser Lsgg.:

| 1000 $\eta$    | $\times 18^\circ$ | $\times 25^\circ$ | $\mathcal{A}_{18^\circ}$ | $\mathcal{A}_{25^\circ}$ | c       |
|----------------|-------------------|-------------------|--------------------------|--------------------------|---------|
| 2              | 1422.0            | 4707.4            | 0.22110                  | 0.23537                  | 0.00922 |
| 1              | 1293.7            | 1377.4            | 0.12937                  | 0.13774                  | 0.00924 |
| $\frac{1}{2}$  | 481.4             | 512.4             | 0.09623                  | 0.10248                  | 0.00920 |
| $\frac{1}{4}$  | 156.3             | 166.4             | 0.06252                  | 0.0666                   | 0.00923 |
| $\frac{1}{5}$  | 56.8              | 60.4              | 0.0454                   | 0.0483                   | 0.00905 |
| $\frac{1}{10}$ | 26.4              | 28.1              | 0.0422                   | 0.0450                   | 0.00920 |
| $\frac{1}{32}$ | 14.6              | 15.8              | 0.0467                   | 0.0506                   | 0.01174 |

SCHALL u. MELZER. — Unl. in wasserfreiem Äthylacetat. E. ALEXANDER (*Rkk. von Salzen in Äthylacetat, Dissert., Gießen* 1899); A. NAUMANN (*Ber.* 37, (1904) 3601).

$\delta$ ) *Wäßrige Lösungen.* — Gleich hier hinter lies auf S. 475, Z. 1 im letzten Absatz: — In ihnen ist  $[\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2](\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  anzunehmen, wie aus den Umsetzungen mit  $\text{KBrO}_3$  und Natriumpikrat hervorgeht. R. WEINLAND u. F. PAUL (*Z. anorg. Chem.* 129, (1923) 243).

$\delta^1$ ) *Physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 476, nach den Tabellen der D.D. — *Oberflächenspannung* von 0.5 n. Lsg., ber. aus dem Tropfengew.: J. L. R. MORGAN u. W. W. MCKIRAHAN (*J. Am. Chem. Soc.* 35, (1913) 1759).

Zu S. 477, Anfang des 2. Absatzes. — *Spezifische Wärme* der Lsg. von 1 Mol.  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  in 200 Mol. W. ( $D^{15}$  1.063) 0.9322, in 100 Mol. W. (1.122) 0.8797, in 50 Mol. W. (1.228) 0.7925, in 25 Mol. W. (1.402) 0.6824. MARIIGNAC bei TH. GERLACH (*Z. anal. Chem.* 27, (1888) 353).

Zu S. 477, vor Z. 21 v. u. — Ueber die anormale Dampfspannungserniedrigung s. a. G. TAMMANN (*Mém. Acad. Pétersb.* [7] 35, (1887) Nr. 9).

Zu S. 478, Z. 4 v. u. im vorletzten Absatz. — Der el. Widerstand wächst beim Stehen etwas, mehr beim Erhitzen. Aus mehreren Mol. bildet sich ein basisches Salz nicht mehr, wenn die Verd. so weit getrieben wird, daß die

Lsg. nur noch 1 Mol. hat. Der Wert des el. Widerstandes geht also durch einen Höchstpunkt und nimmt dann mit wachsenden Mengen W. ab. Die umgekehrte Rk. verläuft zwischen 1 Mol. basischem Salz und 1 oder mehreren Mol. freier Säure. G. FOUSSEREAU (*Compt. rend.* 104, (1887) 1266, 1267 [I]). [S. a. unter  $\delta^1$ ].

Zu S. 478, Ende des vorletzten Absatzes. — Potentialdifferenz zwischen einer Lsg. und einer andern von der halben Konz. (elektromotorische Verdünnungskonstante) 2.6 Millivolt. J. MOSER (*Monatsh.* 7, (1886) 273). [Vgl. J. MIESLER (*Monatsh.* 8, (1887) 193).]

$\delta^2$ ) *Chemisches Verhalten.* — Zu S. 478, Z. 6 v. u. — Bei 100° [und darunter, FOUSSEREAU (I, 1265)] beginnt in verd. Lsg. umkehrbare Zers. Der Widerstand bei der Konz.  $\frac{1}{4836}$  ( $\frac{1}{785.9}$  äq.) wird nämlich von 216300 in der Kälte 219700 durch 40 Min. langes Erhitzen auf 100°. Er beträgt nach 3 Tage langem Erkalten 217100. G. FOUSSEREAU (*Ann. Chim. Phys.* [6] 12, (1887) 563). [S. a. oben.]

Zu S. 478, Z. 4 v. u. — *Wasserstoff* unter Druck fällt [S. 833] bei höherer Temp. Pb, bei niedrigerer basisches Salz. IPATJEW u. WERCHOWSKI.

Zu S. 479, Z. 15 v. u. im vorletzten Absatz. —  $\text{KBrO}_3$  führt in  $[\text{Pb}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2]$  ( $\text{BrO}_3$ )<sub>2</sub> über. WEINLAND u. PAUL.

Zu S. 480, Z. 7 v. u. im 1. Absatz. — [Ueber Einw. von A. s. a. S. 475.] Die h. Lsg. von 3 T. gibt mit der von 1 T. Bleiformiat nach Erkalten und einigem Stehen oder Zusatz von A. kugelförmig vereinigte Nadeln von  $\text{Pb}_2(\text{CHO}_2)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . [Näheres im Original.] PRÜCHL (1645). — Digallussäure (wss. Lsg.) fällt einen gelbgrauen amorphen dicken Nd., l. in verd. Essigsäure. C. BÖTTINGER (*Ber.* 17, (1884) 1477). — Natriumpikrat liefert  $[\text{Pb}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2](\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [S. 897]. WEINLAND u. PAUL.

B.<sup>3</sup> *Pb<sup>IV</sup>-Verbindung.*  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4$ . — Zu S. 481, letzte Zeile. — Hier lies: (*Z. Elektrochem.* 28, (1922) 474). Entsteht auch als primäres Zwischenprod. bei Elektrolyse des geschm.  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ , zerfällt aber durch die Wärme sekundär in die Angangsverb.,  $\text{C}_2\text{H}_6$  und  $\text{CO}_2$ . C. SCHALL (*Z. Elektrochem.* 28, (1922) 506).

C. *Bleioxalate.* C<sup>2</sup>. *Normal.*  $\text{PbC}_2\text{O}_4$ . — Zu S. 484, Z. 4 im 2. Absatz. —  $\text{HNO}_3$  löst (h.) zu  $[\text{Pb}_2\text{C}_2\text{O}_4](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{HClO}_4$  (h.) zu  $[\text{Pb}_2\text{C}_2\text{O}_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  oder  $[\text{Pb}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . [S. diese Verb.] R. WEINLAND u. F. PAUL (*Z. anorg. Chem.* 129, (1923) 244).

IV. Blei, Kohlenstoff und Stickstoff. B. *Mit Sauerstoff.* — Auf S. 490 ist hinter Verb. c) einzufügen:

c<sup>a</sup>) *Bleinitratacetate. Bleiacetonitrate.* — Konstitution und Leitfähigkeit wie bei den Perchloratacetaten [S. 899].

$\alpha$ )  $[\text{Pb}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — Man läßt die mit 2.8 ccm 62% ig.  $\text{HNO}_3$  (0.04 Mol.) versetzte Lsg. von 22.8 g  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (0.06 Mol.) in 10 ccm W. über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bis zur Sirupdicke verdunsten, saugt den dicken Brei ab und streicht auf Thon. [Trocknen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ?] — Mkr. Nadelchen. Aus W. nicht umkristallisierbar. — Gef. 62.19% Pb, 12.55  $\text{NO}_3$ , 23.68  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$  (ber. 62.18, 12.40, 23.62). R. WEINLAND u. R. STROH (*Ber.* 55, (1922) 2224).

$\beta$ )  $[\text{Pb}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . *Diplumbo-triacetato-nitrat.* — Entsprechend  $\alpha$ ) bei  $\text{HNO}_3$ :  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 = 1:2$  — Nadelchen, häufig strahlenförmig. Aus W. nicht umkristallisierbar. — Gef. 61.56% Pb, 9.48  $\text{NO}_3$ , 26.02  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$  (ber. 61.71, 9.24, 26.37). WEINLAND u. STROH (2225).

$\gamma$ )  $[\text{Pb}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2](\text{NO}_3)_4$ . *Diacetato-triplumbo-nitrat.* — Eindampfen von 30 ccm der zur Darst. von  $[\text{Pb}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2](\text{ClO}_4)_2$  ( $\frac{1}{40}$  Mol.) benutzten Lsg. mit der von 4.3 g ( $\frac{1}{20}$  Mol.)  $\text{NaNO}_3$  in 10 ccm W. auf dem Wasserbade. —

Kristallinisch-körnige Häufung. — Gef. im Mittel aus 3 u. 2 Best.  $60.14 \pm 0.04\%$  Pb,  $23.95 \pm 0.25\%$  NO<sub>3</sub> (ber. 60.36, 24.09). R. WEINLAND u. F. PAUL (*Z. anorg. Chem.* 129, (1923) 251).

f) *Bleinitratoxalate*. f<sup>2</sup>) *Normal*.  $Pb_2(NO_3)_2(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ . *Bzw.*  $[Pb_2C_2O_4](NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ . *Oxalato-diplumbo-nitrat*. — So lies auf S. 490, Z. 1 im vorletzten Absatz und fahre fort: — Konstitution: WEINLAND u. PAUL (244).

Zu S. 490, Z. 2 im vorletzten Absatz. — AUS  $\frac{1}{20}$  Mol  $PbC_2O_4$  in 70 ccm h. 30% ig. HNO<sub>3</sub> sofort. WEINLAND u. PAUL (252).

Zu S. 290, Z. 2 im letzten Absatz. — Ziemlich dicke unregelmäßig begrenzte Blättchen. WEINLAND u. PAUL.

Zu S. 290, Z. 2 v. u. — Gef. nach (1) 62.35% Pb, 18.02 NO<sub>3</sub>, 13.05 C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (ber. 62.55, 18.72, 13.29). WEINLAND u. PAUL.

An den Schluß von S. 490 füge an:

g) *Bleiacetatpikrat*.  $Pb(C_2H_3O_2)_2, Pb[C_6H_2(NO_2)_3O]_2 \cdot H_2O$ . *Bzw.*  $[Pb_2(C_2H_3O_2)_2][C_6H_2(NO_2)_3O]_2 \cdot H_2O$ . — 1. Man setzt zur Lsg. von 15.2 g ( $\frac{1}{25}$  Mol.)  $Pb(C_2H_3O_2)_2, 3H_2O$  in 25 ccm W. die ber. Menge Natriumpikratlsg., filtriert von dem sofort abgeschiedenen dunkelgelben körnigen Nd. und läßt krist. — 2. Aus der zur Darst. von  $[Pb_2(C_2H_3O_2)_2](ClO_4)_2$  benutzten Lsg. [s. 899], die k. oder h. mit 5% ig. Natriumpikratlsg. so lange versetzt ist, wie sie klar bleibt, in kurzem. — Citronengelbe lange abgeschrägte Tafeln (1) oder Prismen (2). Das trockne verpufft beim Erhitzen. WEINLAND u. PAUL (251).

WEINLAND u. PAUL.

| Berechnet   |       | Gefunden          |                  |
|-------------|-------|-------------------|------------------|
|             | nach  | (1)               | (2)              |
| Pb          | 40.44 | $40.71 \pm 0.02$  | $40.61 \pm 0.06$ |
| Pikrinsäure | 44.52 | $44.40 \pm 0.005$ | $44.24 \pm 0.02$ |

Mittel aus je 2 Best. WEINLAND u. PAUL.

V. Blei, Kohlenstoff und Schwefel (Selen). A. *Allein und mit Sauerstoff*. a) *Bleithiocarbonate*. — Auf S. 491 ist nach dem 2. Absatz einzufügen:

a<sup>3</sup>) *Bleiacidodithiocarbonat*. (S:C(N.N<sub>2</sub>)(S.pb). —  $Pb(C_2H_3O_2)_2$  fällt aus dem Na-Salz einen gelblichweißen Nd. — Stark komplex; sehr explosiv; l. in verd. k. HNO<sub>3</sub> und HCl. F. SOMMER (*Ber.* 48, (1915) 1840).

d) *Bleisulfatcarbonate*. d<sup>1</sup>)  $PbSO_4, 3PbCO_3$  und  $Pb(OH)_2, PbSO_4, 2PbCO_3$ . — Zu S. 492, Ende des 1. Absatzes. — *Cerussit*-Kristalle aus der Sirjanowsk'schen Grube im Altai haben 6.35 PbSO<sub>4</sub> neben 87.60 PbCO<sub>3</sub>. P. v. JEREMEJEV (*Verh. russ. miner. Ges.* 36, (1899) 12; *Z. Kryst.* 32, (1900) 429).

α) *Künstliches*. — Auf S. 492, Z. 1 im 2. Absatz lasse die Formel fort und lies: „Nach  $PbSO_4, 3PbCO_3$  bei . . . .“

Zu S. 492, Ende des 2. Absatzes. — Man bringt in ein Pt-Rohr  $PbCO_3$ , W. und konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10% des  $PbCO_3$ ), die erst nach Verschließen des Pt-Rohrs durch Umkehren der Röhren, in denen sie eingeschlossen ist, sich mit dem W. mischen kann, erhitzt wiederholt auf 200° bis 240° und sondert aus der fast vollständig krist. M. die überwiegende Menge der hexagonalen Prismen [s. zur Kristallform S. 492], die stark auf das polarisierte Licht wirken, ab. — HNO<sub>3</sub> läßt 1 At. Pb zurück und löst 3 At. (gef. aus 1.995 g im Rückstand 0.5825 g PbSO<sub>4</sub>, aus der Lsg. 1.691). — Gef. 77.6% Pb (ber. für die erste Formel von d<sup>1</sup>) 74.8, für die zweite 76.7). CH. FRIEDEL u. E. SARASIN (*Arch. phys. nat.* [3] 27, (1892) 22).

Auf S. 494 ist nach dem 2. Absatz einzufügen:

g) *Bleidithionatacetat*.  $PbS_2O_6, 2Pb(C_2H_3O_2)_2$ . *Bzw.*  $[Pb_2(C_2H_3O_2)_2]_2S_2O_6$ .

*Diacetato-diplumbo-dithionat.* — Aus  $[\text{Pb}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2](\text{ClO}_4)_2$  ( $1/40$  Mol., 30 ccm der zu seiner Darst. [S. 699] benutzten Lsg.) und  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $1/40$  Mol., 6.1 g, in 25 ccm W.) bald. Ausbeute schlecht. — Unregelmäßig begrenzte fettige Blättchen. — Gef. im Mittel aus 3 u. 2 Bestt.  $59.73 \pm 0.02\%$  Pb,  $16.66 \pm 0.12 \text{ S}_2\text{O}_6$  (ber. 59.83, 17.05). WEINLAND u. PAUL (250).

B. *Mit Stickstoff. Bleirhodanide.* — Zu S. 494, Z. 1 im letzten Absatz. — B.<sup>1</sup> *Pb<sup>II</sup>-Verbindungen.* a) *Normal.* a<sup>1</sup>)  $\text{Pb}(\text{SCN})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . a) *Wasserfrei.* — So lies auf S. 494, Z. 2 im letzten Absatz.

Zu S. 494, Z. 8 im letzten Absatz. — Aus  $\text{CrPb}_3(\text{OH})_4(\text{SCN})_5$  durch sd. W. in Kristallen. J. ROESLER (*Ann.* 141, (1867) 195).

Zu S. 494, Z. 9 im letzten Absatz. — Das käufliche ist schwach gelb, das reine farblos. LECHER u. GOEBEL (2226, Fußnote 7).

Zu S. 494, Z. 2 v. u. —  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  liefert mit der organischen Lsg.  $\text{S}_2(\text{SCN})_2$ . H. LECHER u. A. GOEBEL (*Ber.* 55, (1922) 1483).

Zu S. 495, Z. 7 v. o. — Unl. in Bromoform. H. LECHER u. A. GOEBEL (*Ber.* 54, (1921) 2227).

*Auf S. 495 ist nach dem 1. Absatz einzufügen:*

β) *Mit  $1/2$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* — Man versetzt die Lsg. von  $1/16$  Mol.  $[\text{Pb}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2](\text{ClO}_4)_2$  in 50 ccm W. sd. mit konz.  $(\text{NH}_4)\text{SCN}$ -Lsg. bis zur bleibenden Trübung, filtriert und läßt erkalten. — Kurze Prismen, häufig zu gestrickten Formen vereinigt. — Gef. (Mittel aus je 2 Bestt.)  $62.35 \pm 0.02\%$  Pb,  $35.10 \pm 0.02 \text{ SCN}$  (ber. 62.34, 34.95). WEINLAND u. PAUL (262).

*Auf S. 496 ist nach dem 1. Absatz einzufügen:*

B.<sup>2</sup> *Blei(4)-rhodanid (?)*. — Entsteht beim Schütteln von  $\text{SCN}$ -Lsg. [einmal im Original Br] in Bromoform mit  $\text{Pb}(\text{SCN})_2$  nicht. LECHER u. GOEBEL (2227).

B.<sup>3</sup> *Ammoniumbleirhodanid (?)*. — Konnte nicht erhalten werden. W. K. WALLBRIDGE u. H. L. WELLS (*Am. Chem. J.* 28, (1902) 260).

VI. *Blei, Kohlenstoff und Halogene.* — Zu S. 496, Z. 1 im 4. Absatz. — Streiche  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ .

VI<sup>a</sup>. *Blei, Kohlenstoff und Chlor.* A. *Bleichloridcarbonate.* b)  $\text{Pb}_2\text{Cl}_2\text{CO}_3$ . — Zu S. 496, Ende des vorletzten Absatzes. — Auf Bleiröhren durch die Einw. der Mineralquellen von Bourbonne-les-Bains (Haute-Marne), begünstigt wahrscheinlich durch das  $\text{CaCO}_3$  des umhüllenden Betons. DAUBRÉZ (*Compt. rend.* 81, (1875) 183).

b<sup>1</sup>) *Natürliches.* — Zu S. 496, Z. 5 im letzten Absatz. — Nach Aetz- und Lösungsverst. holoedrisch; gestützt durch Lauediagramme. F. RINNE u. W. ANDERS (*Sächs. Ber.* 73, 117; C.-B. 1921, III, 1111).

b<sup>2</sup>) *Künstliches.* — Zu S. 497, Z. 11 v. o. (Darst. 4). — Man erhitzt 3 g  $\text{PbCl}_2$  und 2 g  $\text{PbCO}_3$  eine Nacht mit W. auf  $180^\circ$  im verschlossenen Pt-Rohr. Mehrmaliges Erhitzen vermehrt die Menge der Kristalle, macht sie aber nicht größer. FRIEDEL u. SARASIN (21).

c) *Basisch [?]*. — Zu S. 497, Ende des vorletzten Absatzes. — Aus  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaOH}$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder aus  $\text{Pb}_2\text{OCl}_2$  und Alkalicarbonat oder -bicarbonat entstehen  $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{PbCl}_2 \cdot \text{PbCO}_3$  oder  $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{PbCl}_2 \cdot 2\text{PbCO}_3$ , die als Bleiweißersatz dienen. S. GANELIN (*Engl. P.* 8981, 28. 4. 1896).

C. *Bleichlorat- und -perchloratacetate.* — So lies auf S. 499 im 3. Absatz und fahre gleich fort:

C.<sup>1</sup> *Bleichloratacetate. Basisch.* a)  $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{ClO}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . *Diol-diacetato-triplumbo-chlorat.*  $[\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2](\text{ClO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . — Lsgg. mit 2 Mol.  $\text{HClO}_3$  und  $3\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  [?  $\text{PbO}$ ] oder 1 oder 2  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$

und 1 PbO oder mit  $\text{HClO}_3 : \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} : \text{PbO} = 2 : 3 : 3$  werden auf dem Wasserbade zur Krist. gedampft. — Regelmäßig sechsseitige dicke durchsichtige Platten. Explodiert beim Erhitzen mit größter Heftigkeit. — Gef. (aus je 3 Best.)  $62.34 \pm 0.02\%$  Pb,  $3.55 \pm 0.14$  OH,  $17.09 \pm 0.14$   $\text{ClO}_3$  (ber. 69.49, 3.42, 17.68). WEINLAND u. PAUL (261).

b)  $\text{Pb}_2(\text{OH})(\text{ClO}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . *Ol-acetatodiplumbo-chlorat*. [ $\text{Pb}_2(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ]( $\text{ClO}_3$ )<sub>2</sub>·2 $\frac{1}{2}$ H<sub>2</sub>O. — Man löst auf dem Wasserbade in 50 ccm wss.  $\text{HClO}_3$  ( $\frac{1}{10}$  Mol.) PbO bis zur schwach alkal. Rk., in dieser Lsg.  $\frac{1}{20}$  Mol. (19 g)  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , filtriert, dampft auf dem Wasserbade ein und läßt über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in der Leere stehen. — Dicke Schuppen, dachziegelartig über einander gelagert. Explodiert beim Erhitzen mit heftigem Knall und durchschlägt darunter liegendes Eisenblech. — Gef.  $58.86 \pm 0.16\%$  Pb (2 Best.),  $2.60 \pm 0.09$  OH (4 Best.),  $23.54 \pm 0.07$   $\text{ClO}_3$  (2 Best.) (ber. 59.00, 2.42, 23.76). WEINLAND u. PAUL (260).

C.<sup>2</sup> *Bleiperchloratacetate*. *Bleiacetatoperchlorate* [ $\text{Pb}_x(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_y$ ]( $\text{ClO}_4$ )<sub>z</sub>, aq. a) *Allgemeines*. — So lies auf S. 499 im 3. Absatz und fahre nach dessen Schluß fort: — Im Kation werden die Pb-At. durch die Acetato-Reste C(CH<sub>3</sub>) mit Hilfe von Nebenvalenzen der O-At. zusammengehalten („Brücken“). — Kristalle. Die el. Leitfähigkeit entspricht der Zus. aus [ $\text{ClO}_4$ ]<sup>-</sup>-Anionen und [ $\text{Pb}_x \cdot (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_y$ ]<sup>+</sup>-Kationen. Explodieren heftig durch Schlag und bei starkem Erhitzen, einmal schon beim Herausnehmen aus der Mutterlauge. Bis auf c) aus W. nicht umkristallisierbar.  $\text{NaNO}_2$  reduziert bei vorsichtigem Erhitzen und Schm. in gelinder Rotglut ohne Explosion. R. WEINLAND u. R. STROH (Ber. 55, (1922) 2221, 2220, 2222).

b) [ $\text{Pb}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ]( $\text{ClO}_4$ )<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O. *Diacetato-diplumbo-perchlorat*. — Man rührt 44.6 g PbO (0.2 Mol.) mit 20 ccm W. zu einem dünnen Brei an, fügt 44.4 ccm 50% ige  $\text{HClO}_4$  (0.3 Mol.) und 5.9 ccm Eisessig (0.1 Mol.) zu, erwärmt 2 Stdn. unter mehrfachem Rühren auf dem Wasserbad, filtriert, läßt entweder über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verdunsten oder bringt auf dem Wasserbade zur Krist., saugt ab, preßt zwischen Fließpapier und trocknet über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Gute Ausbeute. — Farblose übereinander geschichtete Platten von rhombischem Umriß. Mol. Leitfähigkeit der 0.01 mol. Lsg. bei 14° 219 (gegen 189.7 bei  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ), sodaß Zerfall in etwa 3 Ionen. WEINLAND u. STROH (2222). —  $\text{NaNO}_3$  führt in [ $\text{Pb}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ]( $\text{NO}_3$ )<sub>4</sub> [s. 896] über, verändert also das Kation, während dieses bei Umsetzung mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  und mit Natriumpikrat [s. 897] erhalten bleibt. WEINLAND u. PAUL (243).

|                                  | WEINLAND u. STROH. |       |          |       |       |
|----------------------------------|--------------------|-------|----------|-------|-------|
|                                  | Berechnet          |       | Gefunden |       |       |
| Pb                               | 55.30              | 55.52 | 55.42    |       |       |
| $\text{ClO}_4$                   | 26.54              |       | 26.58    | 26.30 |       |
| $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ | 15.76              |       |          |       | 15.50 |

c) [ $\text{Pb}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_5$ ]( $\text{ClO}_4$ )<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O. *Tetraplumbo-pentacetato-perchlorat*. — Nach b) — 1. aus ber. Mengen PbO,  $\text{HClO}_4$  und  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , — 2. bei  $\text{HClO}_4 : \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 = 1 : 1$  beim Verdunsten. — In Bücheln vereinigte Nadeln oder dicke Säulen von sechsseitigem Querschnitt. W. zers. beim Umkrist. nicht (gef. 56.84% Pb, 20.43  $\text{ClO}_4$ ). Mol. Leitfähigkeit der 0.01 n. Lsg. bei 14° 334.5 (gegen 330.0 bei  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ), sodaß Zerfall in 4 Ionen. WEINLAND u. STROH (2223).

|                                  | WEINLAND u. STROH. |       |          |       |       |
|----------------------------------|--------------------|-------|----------|-------|-------|
|                                  | Berechnet          |       | Gefunden |       |       |
|                                  |                    | nach  | (1)      |       | (2)   |
| Pb                               | 56.83              | 56.64 |          | 56.64 |       |
| $\text{ClO}_4$                   | 20.47              |       | 20.29    |       | 20.44 |
| $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ | 20.23              |       |          | 20.04 |       |

d)  $[\text{Pb}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *Diplumbo-triacetato-perchlorat*. — 1. Nach b) durch Lösen von 22.7 g PbO (0.1 Mol.), mit 10 ccm W. aufgeschlämmt, in 14.8 ccm 50% ig.  $\text{HClO}_4$  (0.1 Mol.) und 5.9 ccm Eisessig (0.1 Mol.), Filtrieren und Verdunsten an der Luft. — 2. Ebenso bei  $\text{PbO}:\text{HClO}_4:\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H} = 3:2:4$ . — 3. Verdunsten der mit 5.9 ccm 50% ig.  $\text{HClO}_4$  (0.04 Mol.) versetzten Lsg. von 22.8 g  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (0.06 Mol.) in 30 ccm W. an der Luft. — 4. Ebenso bei  $\text{HClO}_4:\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 = 3:5$  und 1:2, in letzterm Falle neben e). — Farblose Nadelchen, nach (3) zum Teil mkr. Mol. Leitfähigkeit der 0.01 n. Lsg. bei 14° 172. WEINLAND u. STROH (2223).

|                                  |       | WEINLAND u. STROH. |       |      |      |  |
|----------------------------------|-------|--------------------|-------|------|------|--|
| Berechnet                        |       | Gefunden           |       |      |      |  |
|                                  | nach  | (1)                | (2)   | (3)  |      |  |
| Pb                               | 57.01 | 57.35              | 57.40 | 14.4 | 13.9 |  |
| $\text{ClO}_4$                   | 13.68 |                    | 14.5  |      |      |  |
| $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ | 24.36 |                    | 23.20 |      |      |  |

e)  $[\text{Pb}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4](\text{ClO}_4)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ . — 1. Man löst 33.5 g PbO (0.15 Mol.) unter Zusatz von wenig W. in 14.7 ccm Eisessig und 11.1 ccm 50% ig.  $\text{HClO}_4$  (0.075 Mol.), filtriert und läßt an der Luft krist. — 2. Verdunsten der Lsg. von 15.2 g  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (0.04 Mol.) in wenig W., die mit 3 ccm 50% ig.  $\text{HClO}_4$  (0.02 Mol.) und 5.9 ccm Eisessig (0.1 Mol.) versetzt ist. Ohne Zusatz von Eisessig krist.  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ . Ausbeute schlechter als nach (1). — Häufig scheidet sich neben der Verb. die äußerlich schmierig aussehende d) ab. — Große rhomboederähnliche Kristalle. Mol. Leitfähigkeit der 0.01 n. Lsg. bei 14° 195.8 (gegen 189.7 bei  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ), sodaß Zerfall in etwa 3 Ionen. Aus der Lsg. in W. krist. Bleiacetat. WEINLAND u. STROH (2224).

|                                  |       | WEINLAND u. STROH. |       |      |  |
|----------------------------------|-------|--------------------|-------|------|--|
| Berechnet                        |       | Gefunden           |       |      |  |
|                                  | nach  | (1)                | (2)   |      |  |
| Pb                               | 61.16 | 61.20              | 61.04 |      |  |
| $\text{ClO}_4$                   | 9.79  |                    | 9.60  | 9.48 |  |
| $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ | 29.04 |                    | 29.20 |      |  |

Auf S. 499 ist nach Abschnitt C. einzufügen:

C<sup>a</sup>. *Bleiperchloratoxalate*. a)  $\text{Pb}_4(\text{ClO}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . *Trioxalato-tetraplumbo-perchlorat*.  $[\text{Pb}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . — Konstitution: WEINLAND u. PAUL (244). — Aus der filtrierten Lsg. von  $\frac{1}{20}$  Mol.  $\text{PbC}_2\text{O}_4$  (aus 16.5 g  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  und 7.1 g  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) und  $\frac{1}{20}$  Mol. PbO in 175 ccm h. 50% ig.  $\text{HClO}_4$ . Bei  $\text{PbO}:\text{PbC}_2\text{O}_4 = 1:2$  mit  $\text{PbC}_2\text{O}_4$  gemischt, bei 1:3 aus der Mutterlange vom zunächst abgeschiedenen  $\text{PbC}_2\text{O}_4$ . — Prismen, teilweise sechsseitige Säulen. W. zers. — Gef.  $60.09 \pm 0.18\%$  Pb (3 Best.),  $14.10 \pm 0.07$   $\text{ClO}_4$  (2 Best.),  $18.96 \pm 0.08$   $\text{C}_2\text{O}_4$  (3 Best.) (ber. 59.98, 14.40, 19.11). WEINLAND u. PAUL (252).

b)  $\text{Pb}_2(\text{ClO}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . *Oxalato-diplumbo-perchlorat*.  $[\text{Pb}_2\text{C}_2\text{O}_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . — Aus der auf dem Wasserbade hergestellten Lsg. von  $\frac{1}{20}$  Mol.  $\text{PbC}_2\text{O}_4$  (nach a)) in 150 ccm 50% ig.  $\text{HClO}_4$ . — Lange dünne dachförmig begrenzte Tafeln. Verpufft beim Erhitzen sehr schwach. — Gef.  $54.55 \pm 0.03\%$  Pb, 26.43  $\text{ClO}_4$ ,  $11.72 \pm 0.20$   $\text{C}_2\text{O}_4$  (ber. 54.86, 26.33, 11.65). WEINLAND u. PAUL (252).

## VI<sup>b</sup>. Blei, Kohlenstoff und Brom.

Auf S. 500 ist nach dem 2. Absatz einzufügen:

C. *Bleibromatacetate*.  $\text{Pb}(\text{BrO}_3)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ . Bzw.  $[\text{Pb}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2](\text{BrO}_3)_2$ . *Diacetato-diplumbo-bromat*. — Aus den in solchen Mengen gemischten Lsgg. von 1 Mol.  $\text{KBrO}_3$  in 1 l W. und 1 Mol.  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in  $\frac{1}{2}$  l W.

daß  $\text{KBrO}_3 : \text{Pb} = 1:1$  bis 4, nach kurzem Stehen. — Sehr dünne unregelmäßig begrenzte Blättchen, u. Mk. mit den Farben dünner Blättchen. Das trockne verpufft bei  $165^\circ$  ( $\pm 5^\circ$ ). — Gef.  $52.53 \pm 0.04\%$  Pb (Mittel aus 2 Bestt.),  $32.53 \text{ BrO}$ , (ber.  $52.57, 32.45$ ). WEINLAND u. PAUL (252).

D. *Bleibromidrhodanide*. — So lies an f S. 500 im 3. Absatz.

**VIII. Bleisalze mit organischen Verbindungen. VIII<sup>a</sup>. Von Bleinitrat. E. Mit Thioharnstoff.** — Hier hinter lies auf S. 503:

a)  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2, 2\text{CS.N}_2\text{H}_4$ . — Aus der Mutterlauge von b) über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Prismen. — Gef.  $42.85, 42.88, 42.92\%$  Pb;  $17.45 \text{ N}$  (ber.  $42.81, 17.43$ ). V. J. MEYER (*Dissert., Berlin 1905*); A. ROSENHEIM u. V. J. MEYER (*Z. anorg. Chem.* 49, (1906) 18).

b)  $2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2, 11\text{CS.N}_2\text{H}_4$ . — Erkalten der w. wss. Lsg. von 1 Mol.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  und 2 Mol. Thioharnstoff. — Weiße lange verfilzte Nadeln. Aus W. und schwach salpetersaurer Lsg. umkristallisierbar. — Gef. unmittelbar und nach Umkrist.  $27.58, 27.53, 27.58, 27.31, 27.52\%$  Pb;  $24.18, 24.27, 24.20, 24.26 \text{ N}$  (ber.  $27.61, 24.28$ ). MEYER; ROSENHEIM u. MEYER.

**VIII<sup>c</sup>. Von Bleichloriden. VIII<sup>c</sup>.<sup>1</sup>. Von  $\text{PbCl}_2$ . G. Mit Thioharnstoff.** — Gleich hier hinter lies auf S. 505, Z. 3 v. n.: — Die Rk. von  $\text{PbCl}_2$ -Lsg. gegen Lackmus wird durch Schwefelharnstoff alkal. B. RÄTHER (*Ber.* 17, (1884) 307).

**VIII<sup>c</sup>.<sup>2</sup>. Von  $\text{PbCl}_4$ .** — Auf S. 508 ist hinter Verb. h) einzufügen:

i) *Mit Hexamethylentetramin.* —  $\text{H}_2\text{PbCl}_6$  bildet mit der Base eine ähnliche Verb. wie  $2\text{SnCl}_4, \text{HCl}, 3\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4, 4\text{H}_2\text{O}$  oder  $3\text{SnCl}_4, \text{H}_2\text{SnCl}_6, 6\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4, 8\text{H}_2\text{O}$ , deren Zus. wegen der schnellen Zers. nicht bestimmt werden kann. PR. RÄY u. P. V. SARKAR (*J. Chem. Soc.* 119, (1921) 391).

**VIII<sup>e</sup>. Von Bleijodiden. VIII<sup>e</sup>.<sup>1</sup>. Von  $\text{PbJ}_2$ .** — Auf S. 514 füge vor dem vorletzten Absatz ein:

C<sup>a</sup>. *Mit Piperidin.*  $\text{PbJ}_2, 2\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$ . *Plumbindipiperidiniumjodid.*  $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N.HJ})_2\text{Pb}$ . — Aus der sd. Lsg. der Bestandteile in n-Heptan. — Hellgelbe Nadeln. CL. S. LEONARD (*J. Am. Chem. Soc.* 43, (1921) 2618).

## Blei und Kalium.

**I. Blei und Kalium allein und mit Sauerstoff. A. Bleikalium.**

b) *Das System.* — Anf S. 517, Z. 2 v. u. im 1. Absatz füge vor „deuten“ ein: — von 2.04 anf 1.40 bzw. von 1.40 auf 0.5 Volt.

c) *Verbindungen.  $\beta$ )  $\text{Pb}_2\text{K}$ .* — Zu S. 517, Ende des 3. Absatzes. — Besteht die Verb., so ist das Potential gegen Pb in 0.002 n. KCl in Pyridin nm höchstens 0.1 Volt edler als das von  $\text{PbK}_2$ . KREMANN u. PRESSFREUND (21).

B. *Kaliumplumbite.* b) *In Lösung.* — Zu S. 518, Ende. — Methyljodid liefert nicht Methylbleisäure, sondern  $\text{PbJ}_3$  und  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Zunächst entsteht wohl letzterer und KJ. J. G. F. DRUCKE (*Chem. N.* 124, (1922) 215).

**II. Blei, Kalium und Stickstoff. D. Kaliumbleinitrate.** — Anf S. 525, Z. 2 im 2. Absatz lies znnächst:

a) *Im Schmelzfluß.*  $\alphaAllgemeines. — Erhitzt man die Bestandteile einige Grade über den Schmp., indem man in ein ständig gerührtes Oelbad ein weites Reagensglas einbringt, das unten gepulvertes  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , darüber ein dünnes Glimmerblättchen, durch dessen mittleres Loch die Kugel eines Thermometers zur Hälfte eingeführt ist, und zu oberst eine Schicht gepulvertes  $\text{KNO}_3$  hat, rührt mit dem Thermometer um und läßt abkühlen, so scheidet sich bei 0 bis 46.86%  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  aus der Schmelze  $\text{KNO}_3$ , darüber  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  aus. Die Temp. der beginnenden Erstarrung sind:$

| % $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ | 0   | 10  | 20  | 30  | 40  | 46.86 | 50  | 60  | 70      |
|------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-------|-----|-----|---------|
| t°                           | 320 | 300 | 285 | 268 | 246 | 207   | 210 | 238 | 335 (?) |

Bei nicht sehr viel mehr als 320° beginnen beide Bestandteile sich zu zers. Gemenge mit 80, selbst 90%  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  liefern gleichfalls klare Fl. ohne Zers. Bei höherer Temp. entw. sich  $\text{NO}_2$  (unter Beimengung von O?). FR. GUTHRIE (*Phil. Mag.* [5] 17, (1884) 473, 475).

$\beta$ ) *Eutektikum* mit 46.86%  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . — Man setzt zu geschm.  $\text{KNO}_3$  trockenes  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , läßt abkühlen, wobei einer der Bestandteile krist., fügt von dem andern so viel zur Schmelze, bis er seinerseits beim Abkühlen krist. und wiederholt dies drei- oder viermal, bis die Erstarrungstemp. bei 207° konstant wird. Die Temp. kann zunächst auf 203° sinken, steigt aber auf 207° durch Impfen mit dem Eutektikum, während einer der festen Bestandteile kein Erstarren bewirkt. — Weiß, undurchsichtig, porzellanartig. Die Kristallform ist vielleicht eine andere wie die der Bestandteile. Schmp. 207°. — Gef. bei 2 Darstt. 46.38 u. 47.34%  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . GUTHRIE (471).

b) *In Lösung.* — Zu S. 525, Z. 19 im 2. Absatz. — Das Vorhandensein komplexer Mol. in den Lsgg. ergibt sich aus der inneren Reibung  $\eta$ . Diese beträgt für Lsgg. mit je 1 Mol.  $\text{KNO}_3$  und  $\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  im Vol. 1, verglichen mit der aus den Reibungen der Einzelstoffe ber.  $\eta_1$  nach A. KANITZ (*Z. physik. Chem.* 22, (1897) 348, 357):

|          | 1      | 1 | 2      | 4      | 8      |
|----------|--------|---|--------|--------|--------|
| D.       | 1.1987 |   | 1.1004 | 1.0490 | 1.0270 |
| $\eta$   | 1.1391 |   | 1.0760 | 1.0210 | 1.0034 |
| $\eta_1$ | 1.0738 |   | 1.0233 | 1.0042 | 0.9986 |

Zu S. 525, nach Z. 18 v. u. — Bei der Erhöhung der Löslichkeit des  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  in W. durch  $\text{KNO}_3$ , die mit steigender Temp. abnimmt, dürften die B. von Komplexen und die Hydratation eine Rolle spielen. S. GLASTONE u. H. N. SAUNDERS (*J. Chem. Soc.* 123, (1923) 2134).

**III. Blei, Kalium und Schwefel.** A. *Kaliumbleisulfate.* A.<sup>1</sup> *Pb<sup>II</sup>-Verbindungen.* c)  $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ . — Gleich hier hinter füge auf S. 527, Z. 1 des 3. Absatzes ein: S. a. VII., B. auf S. 905.

C. *Blei, Kalium, Schwefel und Stickstoff.* — Das hiernach auf S. 529 folgende erhält das Vorzeichen „C<sup>2</sup>.“ Vorher ist einzufügen:

C.<sup>1</sup> *Kaliumbleinitratsulfat.* — Das Eutektikum  $\text{KNO}_3$ - $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  [s. oben] schm. mit dem Eutektikum  $\text{KNO}_3$ - $\text{K}_2\text{SO}_4$  (2.36%) (Schmp. 300°) zu einer durchsichtigen Fl. Dieselbe kann durch Lösen von  $\text{PbSO}_4$  (4.61% Maximum) in geschm.  $\text{KNO}_3$  erzielt werden. Der Schmp. sinkt dadurch um 5° auf etwa 315°. Die Schmelze läßt beim Abkühlen  $\text{PbSO}_4$  krist. Bei beträchtlich erhöhter Temp. entw. sie  $\text{NO}_2$ . GUTHRIE (477).

**IV. Blei, Kalium und Halogene.** IV.<sup>b</sup> *Blei, Kalium und Chlor.* C. *Kaliumbleiperchlorat.*  $2\text{KClO}_4 \cdot 7\text{PbO} \cdot 7\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$  (?). — Zu S. 536, Ende von Zeile des 2. Absatzes. — Aus zieml. konz. Lsg. als körniger, sandähnlicher, mit feinerem Pulver in kleiner Menge vermischter Absatz.



Zu S. 536, Z. 6 im 2. Absatz. — Ll.

Zu S. 536, Z. 2 v. u. im 2. Absatz. — J. C. G. DE MARIIGNAC (*Mém. Soc. Phys. Genève* 14, (1855) 262, 268; *Oeuvres compl.* I, 403, 408).

Zu S. 536, Tabelle. — „6.12“ und „7.87“ sind aus der Differenz gef.

**IV<sup>d</sup>. Blei, Kalium und Jod.** A. *Kaliumblei(2)-jodide*. b)  $\text{KPbJ}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .  $\gamma$ ) *Mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Zu S. 541, Z. 6 v. u. im 1. Absatz (Darst. 9). — Auch aus Bleiphosphat und überschüssigem KJ leicht. CAMPANI.

**VI. Blei, Kalium und Kohlenstoff.** A. *Sauerstoffverbindungen*.

a) *Kaliumbleicarbonat*. — Gleich hier hinter füge auf S. 547, Z. 2 v. o. ein: — Besteht wohl. Konz. Lsgg. von  $\text{PbCO}_3$  in  $\text{K}_2\text{CO}_3$  trüben sich durch W.-Zusatz. H. GOELUM u. G. STOFFELLA (*J. Chim. Phys.* 8, (1910) 163).

### Blei und Cäsium.

A: *Blei, Cäsium und Stickstoff*. a) *Cäsiumbleinitrit*. — So lies zunächst in diesem Abschnitt auf S. 555, lasse dann die Angaben unter A. von dort folgen und schließe an:

b) *Cäsiumbleinitrat* (?). — Bildet sich wohl in Lsg., weil diese viel mehr  $\text{CsNO}_3$  aufnehmen kann als bei Abwesenheit von  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , ist aber so ll., daß es nicht krist. erhalten werden kann. H. L. WELLS u. H. P. BEARDSLEY (*Am. Chem. J.* 26, (1901) 276).

### Blei und Natrium.

**I. Blei und Natrium allein und mit Sauerstoff.** A. *Bleinatrium*.

A<sup>1</sup>. *Allgemeines und Verschiedenes*. a) *Darstellung*. — Zu S. 560, Z. 7 im vorletzten Absatz. — Man schm. Pb in einem dickwandigen Fe-Tiegel und trägt, wenn es zu erstarren beginnt, Na nach und nach ein. Die Verb.-Wärme reicht aus, um das Bad eben noch fl. zu halten, in welchem Zustand es merkliche Mengen Fe nicht aufnimmt. Man läßt (zur Best. der Abkühlungskurve) langsam in H. erkalten. Auch Umschm. in H. Gießen in flache Messingformen. J. GOEBEL (*Z. Ver. d. Ing.* 63, (1919) 424; *Z. Met.* 14, (1922) 425 [IV]).

b) *Das System*. — Zu S. 561, Z. 9 v. o. — Bei 58.8 bis 76.6 At.-% Na scheidet sich nicht  $\text{PbNa}_2$ , sondern  $\text{Pb}_2\text{Na}_5$  ab. CALINGAERT u. BOESCH.

Zu S. 561, Z. 27 v. o. — Die Angaben von Mathewson konnten im wesentlichen bestätigt werden. J. GOEBEL (*Z. anorg. Chem.* 106, (1919) 211; IV, 426).

Zu S. 561, Z. 20 v. u. im 1. Absatz. — Es bestehen die Verb. [ $\text{PbNa}_4$ ],  $\text{PbNa}_2$  (182°),  $\text{PbNa}$  (366°) und  $\text{Pb}_2\text{Na}_5$  (400°). Letztere bildet feste Lsgg. mit  $\text{PbNa}$  (50 bis 52 At.-% Na),  $\text{PbNa}_2$  (70 bis 71.4) und  $\text{PbNa}_4$  (71.4 bis 72.4). Eutektika: [ $\text{PbNa} + \text{Pb}_2\text{Na}_5$ ] bei 327°, [ $\text{PbNa}_4 + \text{Pb}_2\text{Na}_5$ ] bei 372°. G. CALINGAERT u. W. J. BOESCH (*J. Am. Chem. Soc.* 45, (1923) 1901).

Zu S. 561, Z. 8 v. u. im 1. Absatz. — Die Verb.  $\text{Pb}_5\text{Na}_2$  und  $\text{PbNa}$  liegen bei den theoretischen Zuss. (4.3 und 10% Na). GOEBEL (IV, 426).

Zu S. 561, nach Z. 4 v. u. im 1. Absatz. — Mit dem Zustandsschaubild stehen D. und Härte in engem Zusammenhang. Der Verlauf der D. läßt die Sättigungsgrenze der Mischkristalle erkennen. Diese reicht bei langsamer Abkühlung mit fallender Temp. nicht an das Pb heran, sondern stellt mit 0.8% Na auch bei normaler Temp. den Gleichgewichtszustand dar. GOEBEL (IV, 431). Die Härte erreicht (bei 0 bis 10% Na) die niedrigsten Werte bei  $\text{Pb}_5\text{Na}_2$  und  $\text{PbNa}$ ; Höchstwerte bei der Mischkristallgrenze und dem Pb-ärmern Eutektikum. Die Mischkristalle sind

nach langsamer Abkühlung härter als nach Abschreckung, am meisten an der Sättigungsgrenze (0.8% Na). Das Umgekehrte gilt für das Eutektikum. GOEBEL (IV, 428).

c) *Eigenschaften und Verwendung.* — Zu S. 561, Z. 1 im letzten Absatz. — Gefügebilder s. bei GOEBEL (IV, 431).

Zu S. 562, nach Z. 2 v. o. — Bei etwa 1% Na silbergrauer, 4% mattsilber-, 10% hellsilberglänzender Bruch; läuft bei 1% Na hellblau, bei 4% langsam, bei 10% sehr schnell blau an. Nach Abschrecken von 2.7% Na an (bis 10%) spröde; bei 1.08% Biegewinkel 60°, bei 0.98 und 0.80% 70° (Pb über 90°). GOEBEL (IV, 426).

Zu S. 562, Z. 19 v. o. — Höchste Härte (5 bis 6 Brinell) bei 2.5% Na. C. O. THIEME (*J. Ind. Eng. Chem.* 12, (1920) 446). Härte nach Brinell (20 kg, 4 mm, 20 Sek.) der in k. Formen gegossenen Legierungen, I. nach Erstarren, II. nach 7 Tagen Lagerung, nach GOEBEL (IV, 427):

| % Na | 0         | 0.80       | 2.05       | 2.71       | 4.22       | 6.25       | 9.80       |
|------|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| I.   | 4.1 ± 0.1 | 24.0 ± 3.9 | 31.7 ± 2.6 | 19.5 ± 1.7 | 24.7 ± 2.3 | 29.5 ± 2.9 | 20.4 ± 2.1 |
| II.  | 4.1 ± 0.1 | 34.1 ± 4.7 | 33.2 ± 3.0 | 24.4 ± 2.5 | 18.1 ± 2.3 | 29.0 ± 3.0 | 18.6 ± 1.7 |

nach langsamem Abkühlen:

| % Na  | 0         | 0.82       | 2.34       | 3.49       | 6.07       | 9.02       |
|-------|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Härte | 4.0 ± 0.1 | 26.6 ± 2.5 | 25.4 ± 2.1 | 20.3 ± 2.4 | 22.5 ± 1.9 | 18.7 ± 1.8 |

Verschiedene Abschrecktempp. beeinflussen die Härte etwa in demselben Maße. Die Nachhärtung wird durch Erwärmen (10 Min., 300°) aufgehoben, setzt aber sofort wieder ein. GOEBEL (IV, 429).

Zu S. 562, Z. 7 v. u. im 1. Absatz. — Die spez. Geww. sind bedeutend größer als die ber., bei den in k. Formen gegossenen Legierungen (g/ccm):

| % Na  | 0.26   | 0.50   | 0.65   | 0.80   | 0.95   | 1.13   | 1.37   | 1.69   |
|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| g/ccm | 11.125 | 10.961 | 10.865 | 10.770 | 10.642 | 10.491 | 10.331 | 10.129 |

Durch langsame Abkühlung werden die Legierungen etwas lockerer. GOEBEL (IV, 431, 430).

Zu S. 563, nach Z. 5 v. o. — Die Korrosion nimmt von 0 bis 0.75 oder 0.85% Na stark zu. GOEBEL (IV, 432).

A.<sup>2</sup> *Bestimmte Verbindungen.* b)  $Pb_5Na_2$ . — Zu S. 563, Z. 1 im 4. Absatz. — Schmp. 320°. GOEBEL (IV, 426).

Zu S. 563, Z. 3 im 4. Absatz. — Bruchgefüge matt silberglänzend, körnig, langsam blau anlaufend. GOEBEL (IV, 430).

c)  $PbNa$ . — Zu S. 563, Z. 1 im 5. Absatz. — Schmp. 366°. GOEBEL (IV, 426).

Zu S. 563, Z. 4 im 5. Absatz. — Der faserige Bruch ist frisch hell silberglänzend, oxydiert sofort nach Herst., schneller als bei Na, sodaß er in wenigen Minuten blau wird. GOEBEL (IV, 430).

B. *Natriumphumbite.* — Zu S. 564, Z. 7 v. u. im vorletzten Absatz. — Konz. der  $Pb^{2-}$ -Ionen in der Lsg. von  $PbO$  in n.  $NaOH$   $2.2 \times 10^{-16}$ . S. GLASSTONE (*J. Chem. Soc.* 121, (1922) 1456). Bei 25° ist in g-Mol/l nach GLASSTONE (62):

| Konz. des NaOH | $PbO_xH_2O$ in Lsg. | Na-Plumbit | Rückständ. NaOH | $[HPbO_2^-]$ $[OH^-]$ | $\frac{PbO_xH_2O}{PbO}$ |
|----------------|---------------------|------------|-----------------|-----------------------|-------------------------|
| 0.9985         | 0.0620              | 0.06155    | 0.9370          | 0.0657                | 1.78                    |
| 0.7489         | 0.0484              | 0.04795    | 0.7010          | 0.0684                |                         |
| 0.4993         | 0.0345              | 0.03405    | 0.4653          | 0.0732                | 1.77                    |
| 0.2496         | 0.0178              | 0.01735    | 0.2323          | 0.0747                |                         |
| 0.1177         | 0.00881             | 0.00836    | 0.1093          | 0.0765                | 1.74                    |
| 0.0499         | 0.00392             | 0.00347    | 0.0464          | 0.0748                | 1.70                    |

Zu S. 564, Ende des vorletzten Absatzes. — Potential Pb/PbO<sub>x</sub>H<sub>2</sub>O in n. NaOH gegen die Hg/HgO-Elektrode in n. NaOH bei 20° — 0.554 Volt (PbO — 0.559). GLASSTONE (63).

C. *Natriumplumbate*. a) *Verschiedenes*. — Zu S. 565, Ende des 3. Absatzes. — CNJ fällt aus einer Lsg. von 3 g Bleiacetat in 80 g wss. NaOH sofort einen rotgelben Nd., der nach Herauslösen des PbJ<sub>2</sub> durch gelindes Erwärmen rotes PbO<sub>2</sub> hinterläßt. A. GURMANN (Ber. 42, (1909) 3626).

II. Natrium, Blei und Stickstoff. B. *Natriumbleinitrate*. a) *Schmelzen*. — Zu S. 568, Ende des 2. Absatzes. — Das wie bei K-Pb-Nitrat [S. 902] erhaltene Eutektikum mit 42.84% Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> schm. bei 268°. GUTHRIE (474).

b) *Lösungen*. — Zu S. 568, Z. 5 v. u. im vorletzten Absatz. — Die Erniedrigung der Löslichkeit des Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in W. durch NaNO<sub>3</sub>, die mit der Temp. wächst, dürfte durch B. von Komplexen und Hydratation zu erklären sein. S. GLASSTONE u. H. N. SAUNDERS (J. Chem. Soc. 123, (1923) 2134).

IV. Blei, Natrium und Halogene. B. *Natriumchlorid mit Bleichloriden*. a) *Mit PbCl<sub>2</sub>*. γ) *Lösungen und Abscheidungen daraus*. — Auf S. 572 lies im 3. Absatz, Z. 5 v. o. — „702“ statt „792“.

VII. Blei, Natrium und Kalium. B. *Kaliumnatriumbleisulfat*. K<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>Pb<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>7</sub> oder 3(K,Na)<sub>2</sub>4PbO,6SO<sub>3</sub> oder im wesentlichen K<sub>2</sub>Pb(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. a) *Natürlich*. — So lies zunächst im 4. Absatz auf S. 578.

Zu S. 578, Z. 3 im 4. Absatz. — Zus. gemäß b) nach der 3. Formel. ZAMBONINI (II, 1421). Die Analysen von PISANI würden das basische Salz 3(K,Na)<sub>2</sub>O,4PbO,6SO<sub>3</sub> ergeben. ZAMBONINI (II, 1419). — In der Lava von 1868, ZAMBONINI (I), als Neubildung (1919) auf den Laven am Boden des Vesuvkraters, gesammelt von MALLADRA. ZAMBONINI (II, 1420).

Zu S. 578, Z. 4 v. u. im 4. Absatz. — Rhomboedrisch. F. ZAMBONINI (Miner. vesuv. 1910 [I]; Compt. rend. 172, (1921) 1420 [II]). a:c = 1:3.761. {0001} kombiniert mit {1015} oder {1011} (am häufigsten sehr nahe einem regulären Oktaeder) oder {0112} oder {1015} und {1012} oder {1010} und {1013}. Etwas Perlmutterglanz auf den Basis-, Glasglanz auf den Rhomboederflächen. ω = 1.712 (Na). ZAMBONINI (II, 1420).

Zu S. 578, Z. 9 von Abschnitt B. — Auch k. W. zers. sehr schnell. ZAMBONINI (II, 1421).

Auf S. 578 ist vor dem letzten Absatz einzufügen:

b) *Künstlich*. (K,Na)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,PbSO<sub>4</sub>. — Im wesentlichen K<sub>2</sub>Pb(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. — Man erhitzt ein Gemenge von 5 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 9 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 7.5 g PbSO<sub>4</sub> 1 Stde. auf 1000°, läßt langsam erkalten, behandelt mit 2%ig. K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg., wäscht mit 0.4%ig. und trocknet zwischen Papier. — Blättchen, zuweilen von sechsseitigem Umriß, optisch einachsigt, negativ, ω = 1.71 (Na). Aehnlich a). D. 4.50. Mol.-Vol. 105.4. — Gef. 17.53% K<sub>2</sub>O, 1.31 Na<sub>2</sub>O, 47.48 PbO, 33.62 SO<sub>2</sub>, Summe 99.94; 90% K<sub>2</sub>Pb(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> mit 10% Na<sub>2</sub>Pb(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. ZAMBONINI (II, 1421).

## Blei und Baryum.

A. *Bleibaryum*. a) *Das System*. — Zu S. 579, Ende des vorletzten Absatzes. — Die Legierungen mit 0 bis 6% Ba haben nach der thermischen und mkr. Analyse bei 4.5% Ba und 291° ein Eutektikum von Pb mit einer Verb. (vermutlich Pb<sub>3</sub>Ba), die in der Mikrostruktur bei 4.5 bis 6% Ba in stabförmigen Kristallen auftritt. In der Legierung mit 0.7% Ba umgibt dieses Eutektikum homogene Kristallite von Pb oder einer sehr wenig Ba enthaltenden festen Lsg. W. A. COWAN, L. A. SIMPKINS u. G. O. HIERS (Trans. Am. Electrochem. Soc. 40, (1921) 27; Chem. Met. Engng. 25, (1921) 1183).

b) *Darstellung und Eigenschaften.* — Zu S. 579, Z. 6 im letzten Absatz. — Man stellt durch Elektrolyse von geschm.  $\text{BaCl}_2$  mit geschm. Pb als Kathode Legierungen mit 6% Ba und mit ihnen an Ba ärmere durch Verdünnen mit Pb dar. COWAN, SIMPKINS u. HIERS (1183).

Zu S. 579, Z. 9 v. u. — *Baryum- oder Lurgi-Lagermetall* mit etwa 3% Ba (auch Ca und Na) hat D. 10 bis 11; Schwindmaß etwa 0,9%; Elastizitätsgrenze 3,3 kg/qmm; Druckfestigkeit 25 kg/qmm; Härte 23 bis 32 kg/qmm bei gewöhnlicher Temp., 20 bei 100°, 11 bei 200°. Die Gleitfähigkeit steht bei kleinen Drucken derjenigen von Pb-Sn-Sb und PbCa nach, ist besser als die von Sn-Sb und Cu-Sn, bei hohen Lasten besser als die der andern Legierungen. Sie leidet stark bei andauerndem Ueberhitzen unter Luftzutritt. Dabei sinkt die Kugeldruckhärte von 32 auf 30 in 2 Stdn., 20 in 3 Stdn., 6 in 4 Stdn.; dagegen [s. dazu HEYN (*Z. Met.* 12, (1920) 399)] unter trockner Holzkohle nur auf 29 in 3 Stdn., 25 in 12 Stdn., aber 7 in 13 Stdn. J. CZOCHRALESKI (*Z. Met.* 12, (1920) 373, 386, 389, 390, 388, 382, 383). [S. a. CZOCHRALESKI u. WELTER (*Lagermetalle und ihre technol. Bewertung, Berlin* 1920).] Schmp. etwa 250°. MATHESIUS (*Z. Met.* 12, (1920) 394). Die Legierungen haben niedrigeren Schmp. und größere scheinbare Flüssigkeit als Pb. Die Legierung mit 1,2% Ba schm. vollständig bei 317°, zeigt beginnende Erstarrung bei 317°, vollendete bei 291°. Beim Umschm. verlieren die Legierungen Ba durch Oxydation an der Luft. COWAN, SIMPKINS u. HIERS (1184, 1185).

Zu S. 579, Z. 2 v. u. — Abgeänderte Lagermetalle s. a. unter Pb-Bi-Ba, Pb-Zn-Ba, Pb-Zn-Mg, Pb-Zn-Al, Pb-Zn-Bi.

Zu S. 580, Ende des 1. Absatzes. — Die Legierungen mit höchstens 10% Ba [S. 579] sind als Lötmetalle brauchbar, weil sie fest und hart sind, und weil Ba die Oxyde der zu vereinigenden Metalle löst. METALLBANK u. METALLURG. GES. A.-G. (*D. R.-P.* 359812, 15. 11. 1917).

B. *Blei, Baryum und Sauerstoff.* B.<sup>2</sup> *Plumbate.* c) *Baryumorthoplumbat.*  $\text{Ba}_2\text{PbO}_4$ . — Zu S. 580, Z. 4 im letzten Absatz. — 2. Erhitzen von  $\text{BaO}_2$  (2 und 1 Mol.) mit PbO (auch  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ) auf über 500°. [Rk. bei niedrigerer Temp. s. S. 851.] J. A. HEDVALL u. N. v. ZWEIGBERGK (*Z. anorg. Chem.* 108, (1919) 127).

C. *Baryumblëinitrat.* — Zu S. 581, Z. 2 im 2. Absatz. — Die Darst. aus den Schmelzen ist wegen Zers. der Salze unter dem Schmp. nicht möglich. TAMMANN (205).

Zu S. 581, Z. 10 im 2. Absatz. — Zusatz des löslicheren  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  zur Lsg. steigert seinen Gehalt in den Mischkristallen anfangs nur wenig. Umgekehrt wirkt Zusatz des schwerer l.  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ . Die Löslichkeitsisotherme des Salzpaars ist keine gerade Linie, sondern hat die Form  $\Gamma$ . G. TAMMANN (*Z. anorg. Chem.* 107, (1919) 204).

Zu S. 581, Z. 12 im 2. Absatz. — Die Abkühlungsgeschwindigkeit des Gemisches der gesättigten Lsgg. beeinflusst nicht unerheblich die Zus. der Mischkristalle. D. STRÖMHOLM u. THE SVEDBERG (*Z. anorg. Chem.* 61, (1909) 339).

Zu S. 581, Ende des 2. Absatzes. — Der Mischkristall mit 0,77 Mol.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  zerfällt unter gesättigter  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. zu einem feinem Kristallpulver von  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ . AMBRONN u. LE BLANC.

D. *Blei, Baryum und Schwefel.* c) *Baryumbleisulfat.* — Zu S. 581, Ende des vorletzten Absatzes. — Pb-haltiger Baryt wird als eigenes Mineral, *Hokutolit*, angenommen, ist aber nur  $\text{BaSO}_4$  mit wechselnden Mengen  $\text{PbSO}_4$  in isomorpher Mischung. Kruste auf dem Geröll und Gestein in fließendem W. von 40° bis 50°. R. ŌHASHI (*Miner. Mag.* 19, (1920) 73; C.-B. 1921, I, 126).

Auf S. 583 ist vor Abschnitt J. einzufügen:

H.<sup>a</sup> *Baryumbleiphosphat*.  $3(\text{Ba,Pb})\text{O}, 2\text{P}_2\text{O}_5, 8\text{H}_2\text{O}$ . — *Ferrazit*. — Nach HUSSAK D. 3.095. — Gef. 8.87% BaO, 45.63 PbO, 24.92 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 12.48 H<sub>2</sub>O (gebunden), 8.96 Kaolin und Wavellit, Summe 100.86; nach Abzug der Verunreinigungen auf 100 gebracht: 9.65, 49.65, 27.12, 13.58. T. H. LEE u. L. FL. DE MORAEA (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 48, (1919) 353).

### Blei und Strontium.

A. *Bleistrontium*. — Zu S. 583, Z. 2 im 5. Absatz v. u. — Man schm. Pb mit 12.6% Sr in H und stellt aus Pb<sub>3</sub>Sr die Sr-ärmern Legierungen durch Schm. mit Pb dar. Sie können auch aus Pb-Na unter einer Decke von geschm. SrCl<sub>2</sub> erhalten werden. — Sr ist in Pb in festem Zustand praktisch unl. Der Schmp. des Pb steigt durch wenig Sr stark, dann (bis 12% Sr) wenig. Bei 676° krist. Pb<sub>3</sub>Sr (12.35% Sr). Die eutektische Horizontale liegt beim Schmp. des Bleis. U. Mk. bildet Pb<sub>3</sub>Sr helle Kristalle, je nach der Abkühlungsgeschwindigkeit dendritisch oder kubisch-oktaedrisch. E. PIWOWARSKY (*Z. Met.* 14, (1922) 300).

C. *Strontiumbleinitrat*. — Gleich hier hinter füge auf S. 583, Z. 1 des letzten Absatzes ein: — Die Herst. der Mischkristalle aus Schmelzen ist wegen Zers. der Salze unter ihrem Schmp. unmöglich. G. TAMMANN (*Z. anorg. Chem.* 107, (1919) 205).

Zu S. 583, Ende. — Der Mischkristall mit 82% Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> zerfällt unter gesättigter Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. zu einem feinen Kristallpulver von Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. H. AMBRONN u. M. LE BLANC (*Sächs. Ber.* 1894, 173).

D. *Blei, Strontium und Schwefel*. b) *Strontiumbleidithionat*. (Sr,Pb)S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, 4H<sub>2</sub>O. — Zu S. 584, Ende dieses Abschnitts. — Verwittert bei kleinen Mengen des Sr-Salzes viel schwerer als reines PbS<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, 4H<sub>2</sub>O. J. H. VAN'T HOFF (*Z. physik. Chem.* 5, (1890) 323).

### Blei und Calcium.

I. *Bleicalcium*. A. *Allgemeines und Verschiedenes*. a) *Darstellung*. — Zu S. 585, Z. 16 im letzten Absatz (Darst. 1.). — Schnelles Erhitzen beider Metalle im H-Strom. Bei Ca-reichen Legierungen (mehr als 40 At.-%) sehr heftige Rk. unter Feuererscheinung; Schmelzen bei 900° bis 1150°. N. BAAR (*Z. anorg. Chem.* 70, (1911) 373). Die Legierungen mit bis 6% Ca dienen zur Darst. der andern. Man taucht Ca unter geschm. Pb bei 500°, schabt eine Kruste von CaO u. a. ab und verhütet Temp.-Steigerung und damit Oxydation durch schnelles Eintragen von Pb-Barren. W. A. COWAN, L. D. SIMPKINS u. G. O. HIERS (*Chem. Met. Engng.* 25, (1921) 1182; *Trans. Am. Electrochem. Soc.* 40, (1921) 27).

Zu S. 586, Z. 2 v. u. — 3.<sup>a</sup> Erhitzen von Pb mit CaCl<sub>2</sub> oder Calciumcyanamid, zweckmäßig in reduzierender Atm. mit Flußmittel (CaF<sub>2</sub>, Karnallit, CaCl<sub>2</sub>). METALLBANK u. METALL. GES. A.-G. (*D. R.-P.* 381 577, 3. 12. 1916).

b) *Das System*. — Zu S. 586, Ende des 2. Absatzes. — Außer der Verb. Pb<sub>3</sub>Ca bestehen PbCa (Schmp. 950°) und PbCa<sub>2</sub> (Schmp. 1105°). 2 Reihen Mischkristalle: 25 bis 28 und 66.6 bis 77.5 At.-% Ca. Eutektika: [Mischkristall 28 At.-% Ca + PbCa] bei 634° und 36.2 At.-% Ca; [Mischkristall 77 At.-% Ca + Ca] bei 700° und 89 At.-% Ca; [PbCa + PbCa<sub>2</sub>] bei 950°. Ob sich auf der Ca-Seite bei Beginn der Krist. reines Ca oder ein sehr bleiarmer Mischkristall ausscheidet, bleibt dahingestellt. Die mkr. Feststellung der Struktur ist allgemein nur bis 50 At.-% Ca möglich. Bei 35 bis 50 At.-% Ca zeigen die Schlißflächen an der Luft dunkelbraun angelaufene abgerundete Kristallite von PbCa neben dem hellen entsprechenden Eutektikum. Bis 62.5 At.-% Ca lassen sich von Struktur-

elementen das stark oxydierte und dadurch schwarz erscheinende  $PbCa_3$ , und das hellere sekundäre  $PbCa$  erkennen. Bei 93.1 At.-% Ca zeigt sich primär gebildetes Ca neben einem Eutektikum aus zwei Kristallarten. BAAR (375, 376). — Das Schmelzdiagramm nach DONSKI und nach BAAR wird bestätigt. Die in der Mikrostruktur der Legierungen mit 1.5 und 3.2 % Ca in der Pb-Grundmasse auftretenden Stäbe oder Nadeln von  $Pb_3Ca$  sind aus kubischen Kristallen aufgebaut. COWAN, SIMPKINS u. HIERS (1182).

c) *Eigenschaften.* — Zn S. 586, Z. 1 im vorletzten Absatz. — Struktur s. unter b).

Zn S. 586, Z. 3 und 7 im vorletzten Absatz. — Die Legierung mit 1 % Ca wird leicht blasig. Brinellhärte 15. C. O. THIEME (*J. Ind. Eng. Chem.* 12, (1920) 446).

Zu S. 586, Z. 10 im vorletzten Absatz. — Bei 0.8 % Ca liegt der Punkt der vollständigen Verflüssigung bei 440°, der des Beginns und Endes der Erstarrung bei 327°. Beim Umschm. der Legierungen entsteht kein Verlust durch Oxydation, vielleicht weil mit dem käuflichen Ca eine schützende oder desoxydierende Verunreinigung eingeführt wird. [Vgl. dazu Pb-Ba, S. 906, und Pb-Ca-Ba, S. 910.] COWAN, SIMPKINS u. HIERS (1184, 1185). Tempp. der beginnenden Krist. nach DONSKI [bis 41,2 At.-% Ca] und BAAR (374):

|           |      |      |      |              |              |      |               |      |      |      |
|-----------|------|------|------|--------------|--------------|------|---------------|------|------|------|
| At.-% Ca  | 0    | 9.2  | 18.8 | 24.6         | 26.0         | 30.6 | 36.2 u. 41.2  | 42.4 | 46.2 | 49.5 |
| Gew.-% Ca | 0    | 2.0  | 4.3  | 6.0          | 6.4          | 7.9  | 9.9 n. 12.0   | 12.5 | 14.3 | 16.2 |
| t°        | 330  | 548  | 617  | 649          | 648          | 641  | (Haltep. 623) | 795  | 893  | 937  |
| At.-% Ca  | 51.8 | 57.1 | 62.5 | 68.2         |              | 74.1 | 80.2          | 86.6 | 93.2 | 100  |
| Gew.-% Ca | 17.2 | 20.5 | 24.4 | 29.4         |              | 35.7 | 44.1          | 55.6 | 72.5 | 100  |
| t°        | 982  | 1070 | 1105 | 1102 bis 964 | 1030 bis 788 | 967  | 807           | 770  | 808  |      |

Zu S. 586, Z. 8 v. n. im vorletzten Absatz. — *Calciumlagermetall* mit etwa 2.5 % Ca (auch Na, Cd, Cu, Sn) hat D. 10 bis 11; Schwindmaß etwa 0.9%; Elastizitätsgrenze 2.6 kg/qmm; Stauchfähigkeit 25%; Druckfestigkeit 16 kg/qmm; Kugeldruckhärte 28 bis 32 kg/qmm bei gewöhnlicher Temp., 20 bei 100°, 10 bei 200°. Die Gleitfähigkeit steht bei kleinen Drucken der von Pb-Sn-Sb nach, übertrifft die von Pb-Ca, Sn-Sb und Cu-Sn; ist bei hohen Lasten kleiner als die von Pb-Ba, größer als die der anderen Legierungen. Sie leidet stark bei andauerndem Erhitzen unter Luftzutritt. Dabei sinkt die Härte von 28 auf 25 in 5 Stdn., auf 20 in 7 Stdn., auf 5 in 11 Stdn.; dagegen unter trockner Holzkohle nur auf 27 in 5 Stdn., auf 25 in 7 Stdn., auf 21 in 11 Stdn. J. CZOCHRALSKI (*Z. Met.* 12, (1920) 373, 386, 384, 390, 388, 383). Schmp. 290°. MATHESIUS (*Z. Met.* 12, (1920) 394).

Zu S. 586, Ende des vorletzten Absatzes. — Abgeänderte Lagermetalle s. a. nnter Pb-Zn-Ca, Pb-Zn-Mg, Pb-Zn-Al.

Zn S. 586, Z. 4 v. n. — Die Legierung mit 1 % Ca verfärbt sich an der Luft sehr schnell. THIEME. In den Schliften wird an der Luft  $PbCa$  dunkelbraun,  $PbCa_3$  schwarz. Kompakte Legierungen mit mehr als 40 At.-% Ca können im Exsikkator bis zu 1 Monat aufbewahrt werden. An der Luft zerfallen sie zu einem tief schwarzen Pulver. Porzellan wird durch Legierungen bis 70 At.-% Ca nicht angegriffen. BAAR (376, 377).

Zu S. 587, Z. 2 v. o. — Beim Schm. wird die Oberfläche mit einem Schwimmer aus Fe bedeckt. Die zwischen diesem und der Tiegelwand bleibenden Teile werden [wie gewöhnlich] durch eine C-Decke geschützt. METALLBANK u. METALLURG. GES. A.-G. (*D. R.-P.* 351656, 19. 9. 1919).

B. *Einzelne Legierungen.* — Anf S. 587 füge nach B, b) an:

c)  $PbCa$ . — Die Verb. ergibt sich ans der Abkühlungskurve [s. nnter A.] dadurch, daß die bei 42 At.-% Ca bei 634° auftretenden eutektischen Haltepunkte bei 49.5 At.-% Ca verschwinden, und daß die bei mehr als 50 At.-% Ca bei 950° vorhandenen bei 50 At.-% den Höchstwert annehmen. BAAR (374).

d)  $PbCa_2$ . — S. a. unter A. — Diese Verb. besteht, weil der Beginn der Krist. zwischen 63 und 68 At.-% Ca einen Höchstwert hat und die von 50 At.-% Ca ab vorhandene Zeitdauer der Krist. bei 67,5% verschwindet. BAAR (376).

## II. Blei, Calcium und Sauerstoff. II.<sup>a</sup> Allein. B. *Calciumplumbate*.

a) *Von unbekannter Zusammensetzung*. — Zn S. 587, Z. 3 v. u. im 3. Absatz v. n. — 4.  $PbSO_4$  wird mit CaO und W. erhitzt. ST. MELZER (*D. R.-P.* 379316, 29. 6. 1921).

III. Blei, Calcium und Schwefel. D. *Calciumbleidithionat*.  $(Ca,Pb)_2S_2O_6$ ,  $4H_2O$ . — Zn S. 592, Ende des 4. Absatzes v. u. — Verwittert bei kleinen Mengen des Ca-Salzes viel schwerer als reines  $PbS_2O_6, 4H_2O$ . J. H. VAN'T HOFF (*Z. physik. Chem.* 5, (1890) 323).

V. Blei, Calcium und Phosphor sowie Kohlenstoff. B. *Calciumbleicarbonat*. a)  $(Ca,Pb)CO_3$ . a) *Plumbocalcit*. — Zu S. 594, Z. 1 im 2. Absatz. — Geht auch als *Tarnowitzit* oder *Tarnovicit*. [S. a. unter  $\beta$ .]

Zu S. 594, Ende des 3. Absatzes. — *Tarnovicit* von Tarnowitz, D. 2.977 bis 2.986, mit 95,94%  $CaCO_3$ , 3,86  $PbCO_3$ , 0,16  $H_2O$ , Summe 99,96, TH. BÖTTGER (*Pogg.* 47, (1839) 497); D. 3.29, mit 93,02  $CaCO_3$ , 6,64  $PbCO_3$ . H. TRAUBE (*Z. Kryst.* 15, (1889) 412).

$\beta$ ) *Plumboaragonit*. — Zu S. 594, Ende des 3. Absatzes. — Aragonit von der Beltongrain-Grube, Leadhills-Bezirk, enthielt in einer Probe, D. 2.699, 0,86%  $PbCO_3$ , in einer andern, D. 2.758 bis 2.766, 3,51. J. ST. THOMSON (*Miner. Mag.* 7, (1887) 143; *Z. Kryst.* 14, (1888) 396). — Ein bleihaltiger Aragonit geht [s. a. unter  $\alpha$ ] auch als *Tarnowitzit*. WEBSKY (*Z. d. Geol. Ges.* 9, (1857) 737). Gef. 2,24 bis 4,76% PbO oder 2,61 bis 5,70  $PbCO_3$ . H. TRAUBE (*Z. d. Geol. Ges.* 46, (1894) 50).

## VI. Blei-Calcium mit andern Metallen. B. *Mit Baryum*. a) *Allein*.

a<sup>1</sup>) *Das System*. — Zn S. 594, Ende des vorletzten Absatzes. — Homogene Körner von Pb, das bis 0,2% Ca und 0,4% Ba in fester Lsg. zu enthalten scheint, sind umgeben von einem bei 284° schm. Eutektikum aus dieser festen Lsg. und  $Pb_3Ba$ . In diese Grundmasse aus fester Lsg. und Eutektikum sind Kristalle von  $Pb_3Ca$  eingebettet. W. A. COWAN, L. D. SIMPKINS u. G. O. HIERS (*Chem. Met. Engng.* 25, (1921) 1183; *Trans. Am. Electrochem. Soc.* 40, (1921) 27).

a<sup>2</sup>) *Einzelne Legierungen*. — Zn S. 594, Z. 4 im letzten Absatz. — Zur Darst. von *Frary-Metall* [dasselbe wie *Ulco Hard Metal*] schm. die UNITED LEAD CO. Pb in Töpfen von je 2 t Fassungsvermögen, überschichtet mit einem leicht schm.  $CaCl_2$ - $BaCl_2$ -Gemenge 7,5 bis 10 cm hoch, schm. dieses mit Hilfe einer eingesenkten Graphitanode und elektrolysiert unter deren Heben und Senken etwa 3 Tage, bis etwa 2%  $Ca + Ba$  vom kathodischen Pb aufgenommen sind, wobei die ans den reichlich entstehenden Carbiden und den Chloriden an den Gefäßwänden und um die Anode sich bildende harte Kruste so weit bestehen gelassen wird, daß nicht Strom unmittelbar von der Anode zum Topf übergehen kann. Man läßt die geschm. Legierung am Boden ab, mischt die aus einer Reihe von Gefäßen stammenden Mengen gnt durch, legiert u. U. noch mit 0,25% Hg oder kleineren Mengen anderer Elemente und gießt in mit W. gekühlte Formen. COWAN, SIMPKINS u. HIERS (1181).

Zu S. 594, Z. 9 im letzten Absatz. — Hierher die Angaben über *Frarymetall* [nicht *Ferrymetall*] von S. 594, Z. 5 bis 1 v. n. mit folgenden Ergänzungen: — *Frarymetall* gibt beim Anschlagen einen hellen Klang, der wahrscheinlich größtenteils durch Ba verursacht wird. — Seine Härte bei 25° (29,6 Brinell) ist etwa die von Babbittmetall und einer Legierung aus 75% Sn, 12 Sb, 10 Pb, 3 Cu; bei 100° größer (20,9) als die dieser Legierungen (14 u. 13) und schon bei 20° höher als die anderer Weißlagermetalle, z. B. eines aus 80 Pb, 15 Sb, 5 Sn (22,5). Härte und Festigkeit von Pb-Ca-Ba wachsen mit der Zeit, namentlich wenn die Härte, wie bei geringem Ca-Ba-Gehalt, zunächst verhältnismäßig klein ist. So steigt die Härte bei 2 Ba + 0,77 Ca in 7 Tagen von 25,7 Brinell auf 29,2; bei 0,4 Ba + 0,77 Ca von 13,8 auf 21,8; bei

1 Ba + 0.5 Ca + 0.2 Hg von 22.6 auf 24.4. Gepreßtes, gewalztes und geschmiedetes Frarymetall nimmt durch Wärmebehandlung an Härte zu, z. B. Blech von 14.4 auf 25.3 Brinell. Bei Verw. als Lagermetall widersteht das harte  $Pb_3Ca$  dem Druck, während das Pb (oder die feste Lsg. kleiner Mengen Ca und Ba darin) in der Grundmasse für die Plastizität sorgt. — Die Legierung mit 1.2% Ba und 0.8 Ca verflüssigt sich vollständig bei 446°; die Erstarrung beginnt bei 316°, ist vollendet bei 284°. Die entsprechenden kritischen Punkte sind bei Ggw. von noch 0.25 Hg 445°, 314°, 280°; die für Pb-Ba und Pb-Ca siehe S. 906 und 908. Beim Umschm. von Frarymetall entstehen keine Verluste durch Oxydation, aus denselben Gründen wie bei Pb-Ca, zum Unterschiede von Pb-Ba. Manche Verunreinigungen wirken schädlich. COWAN, SIMPKINS u. HIERS (1185, 1184).

C. *Mit Strontium.* — So lies auf S. 595, Z. 9 v. o. und fahre fort: — a) *Allein.* — Nun folgt die Angabe unter D, a) auf S. 595, dann:

b) *Mit Schwefel. Strontiumcalciumbleidithionat.* — Anf Mischkristalle deuten die optischen Eigenschaften. R. BRAUNS (*Die opt. Anomalien der Kristalle*, Leipzig 1891, 259).

c) *Mit Baryum.* — Zu S. 595, Ende des 4. Absatzes. — Man elektrolysiert die geschm. Mischung der Chloride mit einer Kathode aus geschm. Pb, bis die Zus. der Salzmischung im Gleichgew. ist, trägt in kleinen Anteilen das der erstrebten Zus. der Legierung entsprechende Salzgemenge ein und führt der Kathode so viel Pb zu wie ihr durch die abgelassene Legierung entzogen wird. W. MATHESIUS (*D. R.-P.* 355 429, 24. 12. 1920). Man läßt auf einem Pb-Bade Na auf  $CaCl_2$  wirken, zieht die Salzschrift von der Legierung ab, bringt  $BaCl_2 + SrCl_2$  auf und elektrolysiert weiter. So entsteht Pb mit 2% Ca und je 1% Sr und Ba. W. u. H. MATHESIUS (*Engl. P.* 185 124, 24. 8. 1922). — Die Mikrostruktur der als Lagermetall dienenden Legierung mit 1.90% Ca, 1.00 Sr, 1.10 Ba, 1.37 Cu, 0.10 Na zeigt auf etwa 2% der Fläche (100 auf 1 qmm) hellrote äußerst harte Kristalle a aus Cu-reichem Ca, auf 50% weniger helle und harte b aus  $Pb_3Ca$  und  $Pb_3Sr$ , sowie 2 Eutektika, auf 36% ein weniger dunkles c, Pb-reich und am wenigsten hart, auf 12% ein stärker dunkles d, Ba-reich und etwas weicher als b. c enthält auch kleine Mengen der Erdalkalimetalle und von Na in fester Lsg., die das Härten beschleunigen. — Beim Abkühlen der Schmelze wirkt die beginnende Abscheidung von b impfend auf die von a, das nun verhältnismäßig schnell unter Wärmeentw. krist., sodaß die Erstarrungskurve bei etwa 550° für kurze Zeit wagerecht wird. Die Abscheidung von b schreitet bis etwa 310° fort. Dann erscheint c und bei etwa 290° d. — Lineares Schwindmaß 0.77 bis 0.79%. Härte 28 Brinell (10 mm, 500 kg). Schlagfestigkeit 16.5 kg/qmm bei 15° (14.8 bei 100°, 11.2 bei 175°); Höhenverminderung beim Stauchen bis zum Bruch 26.7 (33.0, 37.6)%. E. PIWOWARSKY bei L. FILIPOFF (*Met. Ind. Lond.* 22. (1923) 146).

## Blei und Magnesium.

A. *Bleimagnesium.* a) *Allgemeines und Verschiedenes.* α) *Darstellung.* — Zu S. 595, Z. 4 des vorletzten Absatzes. — Im Graphittiegel unter  $KCl + LiCl$ . STEFANOW (I, 218).

Zu S. 595, Z. 13 im vorletzten Absatz (Darst. 1.). — Schm. und Abkühlen unter H-Strom. GOEBEL.

β) *Das System.* — Zu S. 596, Z. 4 v. o. — Die Einzelmetalle scheiden sich aus den mit einander vollständig mischbaren Schmelzen ohne nachweisbare Beimengung aus. G. TAMMANN (*Z. anorg. Chem.* 53, (1907) 454). Ans Mitteilungen von STENQUIST [S. 596 unter γ); auch *Bayer. Ind. Gewerbebl.*, 22. 1. 1921]



sowie BENEDICKS (ebenda) ist zu folgern: Pb kann fest wenig Mg lösen unter B. VON Mischkristallen. W. GUERTLER (*Z. Met.* 13, (1921) 245).

$\gamma$ ) *Physikalische Eigenschaften.* — Gleich hier hinter lies auf S. 596, Z. 1 des 2. Absatzes. — Mit steigender Menge Mg (bis 13%) stahlgrau, an der Luft allmählich grauschwarz. J. GOEBEL (*Z. Met.* 14, (1922) 360).

Zu S. 596, Z. 7 im 2. Absatz. — Statt „*angew.*“ lies „*anorg.*“. Die Härte (Brinell, 20 kg, 4 mm, 20 Sek.) nimmt bis 2% Mg schnell zu, fällt dann etwas bis zur eutektischen Legierung und steigt langsam wieder. Die Nachhärtung der abgeschreckten untereutektischen Legierungen erreicht sehr schnell (in 24 Stdn.) ihren Höchstwert und nimmt dann langsam ab, indem die Härte sich der des stabileren Zustandes der langsam abgekühlten Legierungen nähert. GOEBEL. Im einzelnen nach GOEBEL:

| % Mg | kalt gegossen |               |            | langsam abgekühlt |               |            |
|------|---------------|---------------|------------|-------------------|---------------|------------|
|      | sofort        | nach 24 Stdn. | 3 Mon.     | sofort            | nach 24 Stdn. | 3 Mon.     |
| 0    | 4.1 ± 0.1     | 4.1 ± 0.1     | 4.1 ± 0.1  | 4.0 ± 0.1         | 4.0 ± 0.1     | 4.0 ± 0.1  |
| 0.5  | 8.9 ± 0.3     | 10.1 ± 0.3    | 8.9 ± 0.3  | 8.1 ± 0.2         | 8.8 ± 0.2     | 8.2 ± 0.1  |
| 1.5  | 16.5 ± 0.6    | 18.4 ± 0.4    | 15.4 ± 0.4 | 15.1 ± 0.4        | 15.5 ± 0.3    | 15.2 ± 0.4 |
| 3.0  | 16.7 ± 0.8    | 18.1 ± 0.7    | 20.7 ± 0.5 | 15.6 ± 0.2        | 15.9 ± 0.4    | 17.2 ± 0.5 |
| 5.8  |               |               |            | 18.2 ± 0.8        | 18.3 ± 0.7    |            |
| 12.4 |               |               |            | 25.5 ± 0.9        | 23.7 ± 1.0    |            |
| 13.0 | 29.2 ± 0.7    | 27.1 ± 1.0    |            |                   |               |            |

Zu S. 596, Z. 11 im 2. Absatz. — Die untereutektischen Legierungen haben eine gewisse Zähigkeit; die übereutektischen sind sehr spröde. GOEBEL.

Zu S. 596, Ende des 2. Absatzes. — Das Potential der Legierungen gegen Pb in 0.5 mol.  $MgSO_4$  ist zuerst etwa das des Mg (—1.50 Volt) und sinkt zwischen 25 und 36 At.-% Pb um etwa 0.14 Volt auf 1.08. Dieses Potential der Verb.  $PbMg_2$  bleibt ungefähr bis gegen 90 At.-% Pb und fällt dann zu dem des Pb ab. R. KREMANN u. J. GMACHL-PAMMER (*Z. Met.* 12, (1920) 360).

$\delta$ ) *Chemisches Verhalten.* — Zu S. 597, Z. 1 v. o. — Die Unbeständigkeit an der Luft nimmt mit steigendem Mg-Gehalt schnell zu. Bei 7% Mg in 4 Wochen starker Angriff, bei 13% Mg nach 6 Stdn. raue glanzlose Oberfläche. GOEBEL.

Zu S. 597, Z. 4 v. o. — Das schwarze Pulver dürfte aus Magnesiumsuboxyd und Pb, teilweise vielleicht auch aus  $Pb_2O$  bestehen. Die Oxydation an feuchter Luft wird jedenfalls durch B. von Ortselementen beschleunigt, in denen bei bleireichen Legierungen  $PbMg_2$ , bei bleiarmeren Mg Lösungselektrode ist. KREMANN u. GMACHL-PAMMER.

b)  $PbMg_2$ . — Zu S. 597, Z. 2 im 2. Absatz. — Bildungswärme verhältnismäßig klein. KREMANN u. GMACHL-PAMMER (361).

Zu S. 597, Z. 3 im 2. Absatz. — Härte 3.5 (Mohs). P. SUSTSCHINSKY (*Z. Kryst.* 38, (1903) 265).

Zu S. 597, Ende des 2. Absatzes. — Der schnelle Zerfall der Verb. an der Luft erklärt sich dadurch, daß sie verhältnismäßig unedel ist. KREMANN u. GMACHL-PAMMER.

## Blei und Aluminium.

A. *Bleialuminium.* a) *Darstellung und Natur.* — Zu S. 600, Z. 2 im letzten Absatz. — Blatt-Al schm. beim Erhitzen mit Pb in der Leere und mengt sich gut bei Dunkelrotglut. Die entstehende Legierung erniedrigt beim

Lösen in mehr Pb dessen Erstarrungspunkt nicht. C. T. HEYCOCK u. F. H. NEVILLE (*J. Chem. Soc.* **61**, (1892) 905). — Zwischen „sich“ und „nicht“ ist „d.“ einzufügen.

Zu S. 600, Z. 4 im letzten Absatz. — Die Angabe auch bei: C. R. A. WRIGHT u. C. THOMPSON (*Proc. Roy. Soc.* **48**, (1890) 25).

Zu S. 600, Z. 15 im letzten Absatz. — Bleiben die geschm. Mischungen der Metalle einige Stdn. bei 800° ruhig stehen, so hält im Durchschnitt das Pb 0.07% Al gel., das Al 1.91% Pb. Die Grenze für das Gleichförmigbleiben geschm. Pb-Sn-Al-Legierungen entspricht der binären Legierung nach  $PbAl_7$ , C. R. A. WRIGHT (*Proc. Roy. Soc.* **52**, (1892/3) 16, 18), während die Ag-Pb-Al-Legierungen auf  $Pb_3Al$  hindeuten. WRIGHT (23). Für die Konz. der Mischkristalle gilt dasselbe wie bei Pb-Zn [S. 727]. TAMMANN.

Zu S. 600, Ende. — Andere Metalle bilden ternäre Legierungen, die im allgemeinen die Merkmale wie die ternären von Pb-Zn [S. 727] haben. WRIGHT u. THOMPSON (I, 26).

b) *Eigenschaften.* — Zu S. 601, Z. 9 v. o. — Zufügen eines Oxydationsmittels erhöht die D. und die Widerstandsfähigkeit gegen Druck und chem. Angriff. F. MILLIKEN für S. F. WEAVER u. J. M. REPLIEE (*Am. P.* 1385223, 24. 5. 1920).

Zu S. 601, Z. 10 v. o. — Schmpp., gemessen mit dem Pt/Pt-Ir-(Ni-Cu-)Thermoelement: bei 8% Pb 643 (645)°, 6% 648 (652)°, 4% 637 (635)°. H. PÉCHEUX (*Compt. rend.* **143**, (1906) 397).

## Blei und Silicium.

B. *Bleisilikate.* B<sup>1</sup>. *Allgemeines und Verschiedenes.* a) *Vorkommen und Darstellung.* — Zu S. 605, Z. 8 v. u. im vorletzten Absatz. — 6. Aus Pb-Lsgg. durch l. Silikate. Die Fällung erfolgt leichter als in den Lsgg. des Ni, Ag, Mg, Ca; schwieriger als in denen des Cd, Mn, Zn, Cu. R. C. WELLS (*U. S. Geol. Surv. Bull.* 609; *Chem. N.* **113**, (1916) 206). — So lies zunächst und füge dann die Angaben von S. 605 unter 6. an.

b) *Das System PbO-SiO<sub>2</sub>.* — Zu S. 606, Z. 9 v. o. — S. a. P. WEILLER (*Chem. Ztg.* **35**, (1911) 1063).

B<sup>2</sup>. *Einzelne Verbindungen und Schmelzen.* h)  $3PbO, 2SiO_2$ . *Bleipyro- oder -mesosilikat.*  $Pb_3Si_2O_7$ . *Barysilit.* — Zu S. 610, Ende des vorletzten Absatzes. — Gef. in zwei kristallographisch etwas verschiedenen [Ausführliches darüber im Original] Arten, D. 6.53 (6.706) aus Jakobsbergs Mangangruben bei Nordmarken von R. MAUZELIUS (N. SAHLBOM) 77.63 (77.70)% PbO, 16.61 (16.50) SiO<sub>2</sub>; mit 1.75 (0.52) CaO, 3.05 (2.83) MnO u. a. Summe 99.95 (99.82). G. FLINK (*Ark. Kem. Min.* **6**, (1916/17) No. 21, 14).

k)  $PbO, SiO_2, xH_2O$ . *Bleimetasilikat.*  $PbSiO_3, xH_2O$ . α) *Wasserfrei.* — So lies auf S. 611, Z. 1 des Abschnitts k).

Zu S. 611, Z. 2 v. u. — Daraus ergibt sich die Mol.-Wärme 22.1 (ber. als Summe der At.-Wärmen 21.0). G. TAMMANN (*Z. anorg. Chem.* **125**, (1922) 302).

Auf S. 612 ist hinter dem 2. Absatz einzufügen:

β) *Mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Man gießt 0.5% ige Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>- und 4% ige Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. zusammen, filtriert den sich gut absetzenden Nd. ab und trocknet auf dem Wasserbade. — Weiß. Schm. in schwacher Glut. Hygroskopisch. H<sub>2</sub>S wirkt sehr leicht ein. — Gef. 68.3% Pb, 24.1 SiO<sub>3</sub>, 6.5 H<sub>2</sub>O (ber. 68.7, 25.3, 6.0). R. SCHWARZ u. G. A. MATHIS (*Z. anorg. Chem.* **126**, (1923) 76).

B<sup>3</sup> *Bleimetasilikat-Ammoniak.*  $PbSiO_3, H_2O, \frac{1}{2}NH_3$ . — Wasserfreies Silikat liefert kein Ammoniak. — Anlagern von NH<sub>3</sub> an B<sup>2</sup>, k, β) im Tensi-Eudio-

meter, auch bei 0°, -15° und durch Einw. von fl. NH<sub>3</sub> bei -79°. — Gef. 2.9, 2.8, 2.7% NH<sub>3</sub> (ber. 2.7). SCHWARZ u. MATHIS (77).

F. *Kaliumbleisilikate*. F<sup>1</sup>. *Allein*. a) *Gewöhnliche Bleigläser*. — Zu S. 614, Z. 3 im 2. Absatz. — Flintglas wurde homogen zuerst von P. L. GUINAND († 1824) erzeugt. W. ZSCHOKKE (*Z. Instrum.* 42, (1922) 208). — Die gewöhnliche *Bleiglasur* wird hergestellt durch nasses Zusammenmahnen von Fritte (Bleidisilikat) mit einer Boraxfritte und einem rauhen Körper (Porzellanerde, Cornish stone). Vgl. W. THOMASON (*J. Soc. Chem. Ind.* 23, 470; *C.-B.* 1904, II, 620).

Zu S. 614, Z. 13 im 2. Absatz. — Die innere Reibung beim Drillen von Fäden hat für Bleiglas bei 250° einen höchsten und kurz darauf einen niedrigsten Wert. Koeffizient bei 360° 13.4028. C. E. GUYE u. S. WASSILEW (*Arch. phys. nat.* [4] 37, (1914) 301). Die durch innere Reibung bedingte Dämpfung nimmt zwischen -80° und -194°, ähnlich wie die des Quarzes, nur langsam ab. C. E. GUYE u. P. BARBIER (*Arch. phys. nat.* [4] 46, (1918) 328).

Zu S. 614, Z. 11 v. u. im 2. Absatz. — Wärmeleitung im Flintglas 0.086 (Crown Glas 0.098, Spiegelglas 0.107) C.G.M., H. MEYER (*Wied. Ann.* 34, (1888) 602); d. h. 0.0014 C.G.S. (Crown Glas 0.0016); selbst gef. 0.0020 (Crown Glas 0.0024). CH. H. LEES (*Proc. Roy. Soc.* 50, (1891/2) 423). Die Wärmeleitfähigkeit nimmt (wie bei andern amorphen Körpern) mit der Temp. zu, ähnlich wie die spez. Wärme. A. EUCKEN (*Ann. Phys.* [4] 34, (1911) 185). Ausdehnungskoeffizient: J. WOLF (*Sprechsaal* 44, (1910) 627). — Brechungsindices für Steinheil'sches Flintglas [mit 5.8% K<sub>2</sub>O, 37.0 PbO, 54.8 SiO<sub>2</sub>, VAN KERKHOFF (*Arch. Teyler* 3, (1870) 117)] bei 20.2° A 1.60184, D. 1.61162, G. 63400 (Crown Glas 1.50994, 1.51531, 1.52669). VAN DER WILLIGEN (*Arch. Teyler* 1, (1868) 201; 2, (1869) 183). Brechungsindex und Dispersion bei verschiedenen Zus.: R. J. MONTGOMERY (*J. Am. Ceram. Soc.* 3, (1920) 900). Temp.-Koeffizienten des Brechungsverhältnisses: J. W. GIFFORD (*Proc. Roy. Soc.* [A] 91, (1915) 319).

Zu S. 614, Z. 8 v. u. — Färbung durch X-Strahlen als Folge der Neutralisation der positiven Ionen und Freiwerden von Blei. A. DAUVILLIER (*Compt. rend.* 171, (1920) 627).

Zu S. 615, Z. 1 v. o. — In Ggw. von Alkalien oder Chloriden wird aus Glas mit 14% Pb an h. Milch Pb abgegeben, z. B. in 20 Min. 3 bis 9 mg/l. Die Milch wurde nach einiger Zeit gelblichbraun. Das Glas zeigt zuweilen bräunlichen Anflug. GUERBET (*J. Pharm. Chim.* [7] 18, (1918) 291).

G. *Calciumbleisilikate*. a) *Allein*. a<sup>1</sup>) *Mineralien*. α) *Ganomalith*. — So lies auf S. 615 im vorletzten Abschnitt, lasse zunächst diesen mit nachstehenden Ergänzungen folgen und füge schließlich β) an.

Zu S. 615, Z. 3 im Abschnitt G, a<sup>1</sup>). — Ist wahrscheinlich das Trisilicopentaoxysilicatosalz Ca(OH)<sub>2</sub>.Ca<sub>3</sub>Pb<sub>5</sub> [Pb(SiO<sub>5</sub>.SiO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]. J. JAKOB (*Helv. Ch. A.* 3, (1920) 669).

Zu S. 615, Z. 6 im Abschnitt G, a<sup>1</sup>). — Hexagonal, weil er gut nach einem hexagonalen Prisma spaltet. Spaltbarkeit nach der Basis weniger gut. N. ZENZÉN (*Geol. Fören.* 37, (1915) 294; *N. Jahrb. Miner.* 1916, II, 25).

Zu den Tabellen im vorletzten Abschnitt auf S. 615:

|                  | SAHLBOM. |       |
|------------------|----------|-------|
|                  | I.       | II.   |
| CaO              | 10.42    | 7.31  |
| PbO              | 66.53    | 70.14 |
| SiO <sub>2</sub> | 17.74    | 17.21 |
|                  | 99.11    | 98.39 |

I. Von Jakobsberg, II. Långbanshyttan, D. 5.576. Summen mit kleinen Mengen anderer Bestandteile. N. SAHLBOM bei G. FLINK (*Ark. Kem. Min.* 6, (1916/17) Nr. 21, 18).

Zu S. 615, Ende des vorletzten Absatzes. — S. a. unter Pb und Mn [S. 665].

β) Ca<sub>2</sub>Pb(SiO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. — *Margarosanit*. — Zu S. 615, nach Z. 4 v. u. — Teilweise schon 1899 von S. L. PENFIELD u. C. H. WARREN untersucht. [Nicht veröffentlicht.] — Von μαργαρίτης (Perle) und οavis (Tafel). — Farblose durchsichtige perlglänzende

dünne wahrscheinlich trikline Blättchen von rhombischer Form, die zu Platten aufeinander gelagert sind. D. 3.991. Härte 2.5 bis 3. Spaltbar wie Glimmer parallel der Tafelfläche sehr vollkommen, gut in zwei darauf fast senkrechten Richtungen. Schm. leicht in reduzierender Flamme zu einem grauen undurchsichtigen Glase, ziemlich schwer in oxydierender, in der er amethystfarben wird.  $\text{HNO}_3$  zers. W. E. FORD u. W. M. BRADLEY (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 42, (1916) 159). [S. a. G. FLINK (*Geol. Fören.* 39, (1917) 426; *N. Jahrb. Miner.* 1919, 28).]

|                                          | FORD u. BRADLEY. |       |        |       |       | Mittel      |        |
|------------------------------------------|------------------|-------|--------|-------|-------|-------------|--------|
|                                          |                  |       |        |       |       | unmittelbar | umger. |
| CaO                                      | 21.73            | 21.61 | 21.62  | 21.97 |       | 21.73       | 22.66  |
| PbO                                      | 43.17            | 43.15 | 43.30  | 43.89 | 43.67 | 43.50       | 43.57  |
| $\text{SiO}_2$                           | 35.10            | 33.73 | 33.73  | 33.98 | 33.39 | 33.71       | 33.77  |
| $2\text{CaO}, \text{PbO}, 3\text{SiO}_2$ | 100.00           | 99.95 | 100.34 |       |       | 100.66      | 100.00 |

Etwas CaO ist durch MnO vertreten. FORD u. BRADLEY.

c) *Mit Chlorid. Nasonit.*  $\text{Ca}_4\text{Pb}_6\text{Cl}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_3$ . — Zn S. 616, Z. 1 und 2 im 2. Absatz. — Ist wahrscheinlich das Trisilicopentaoxysilicatosalz  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Pb}_5\text{Ca}_3[\text{Pb}(\text{SiO}_5, \text{SiO}_2)_3]$ . JAKOB. — Hexagonal. PALACHE; ZENZÉN.

J. *Aluminiumbleisilikate.* J<sup>1</sup>. *Allein.* — Auf S. 617 füge nach dem 3. Absatz ein:

c) *Bleipermutit.*  $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{PbO}, 3\text{SiO}_2, 5\text{H}_2\text{O}$ . — Aus der  $(\text{NH}_4)$ -Verb. und  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. — Mol.-Vol. bei 18° 207.5 ccm, Kationenvol. 30.5 ccm, Atomradius 1.92 cm, Kationenradius 2.24 cm. GÜNTHER-SCHULZE (*Z. Phys.* 5, (1921) 324, 327, 329).

J<sup>2</sup>. *Mit Natrium und Schwefel. Bleiultramarine.* a) *Abkömmlinge des Ultramarinblaus.* — Zu S. 617, Ende des 4. Absatzes. — Lies „105“ statt „97“.

Zu S. 617, Z. 1 im 5. Absatz. — Der von PHILIPP (*Ann.* 183, (1876) 161) aus Ultramarinblau und  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. bei 160° bis 170° erhaltene schmutzig gelbe Körper, der mit sd. HCl weiß wird, ist kein Bleiultramarin, da er durch Säuren unter B. von PbS schwarz wird. SZILASI (106).

## Blei und Chrom.

I. *Blei und Chrom allein und mit Sauerstoff.* C. *Bleichromate.* C.<sup>1</sup> *Pb<sup>II</sup>-Verbb.* C.<sup>1, a)</sup> *Allgemeines.* a) *Darstellung.* — So lies auf S. 618, Z. 1 des 3. Absatzes und fahre fort: — In geschm. NaCl oder  $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$  liefert die Einw. von PbO auf  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  Chromgelb, auf  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  oder  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  braungrüne Körper mit  $\text{Cr}^{\text{III}}$ , auf  $\text{PbCrO}_4$  basische Chromate, von denen in der Nitratschmelze sich  $\text{Pb}_4\text{CrO}_7$ ,  $\text{Pb}_3\text{CrO}_6$ ,  $\text{Pb}_2\text{CrO}_6$ ,  $\text{Pb}_3\text{Cr}_2\text{O}_9$  bilden. J. F. G. HICKS (*J. Phys. Chem.* 25, (1921) 545).

b) *Die Systeme.* b<sup>1</sup>) *System PbO-CrO<sub>3</sub>.* — Nnn folgt der übrige Teil des 3. Absatzes auf S. 618.

b<sup>2</sup>) *System PbO-PbCrO<sub>4</sub>.* — So lies im 4. Absatz auf S. 618. Auf diesen lasse folgen:

b<sup>3</sup>) *System Pb-PbCrO<sub>4</sub>.* — Die thermische Unters. ergibt die 4 unter a) genannten Verbb. Andere basische Chromate sind Gemische oder Lsgg. dieser Verbb. ineinander. HICKS.

C.<sup>1, b)</sup> *Basisch.* a) *Allgemeines und Verbindungen von nicht angegebener Zusammensetzung.* — So lies auf S. 618, Z. 1 des 5. Absatzes und fahre gleich fort: — Eine einheitliche Auffassung für e) und f) ergibt sich durch Betrachtung als  $[\text{Pb}(\text{OPb})_2\text{Cr}_2\text{O}_7]$  und  $[\text{Pb}(\text{OPb})_2]\text{Cr}_2\text{O}_7$ . WEINLAND u. PAUL (246).

e)  $2\text{PbO}, \text{CrO}_3$ ;  $\text{PbO}, \text{PbCrO}_4$ . — Zu S. 619, Z. 2 v. u. im vorletzten Absatz. — Ist nicht das Salz der Orthochromsäure  $\text{H}_2\text{CrO}_5$ , sondern das des Monohydrats von  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ , oder ein wahres basisches Salz oder eine Verb. höherer Ordnung, HICKS; letztere nach der Solvolyse von  $\text{PbO}$  und  $\text{PbCrO}_4$  in schm.  $\text{NaCl}$  oder  $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$ . J. F. G. HICKS mit W. A. CRAIG (*J. Phys. Chem.* 26, (1922) 563).

$\alpha$ ) *Darstellung.* — Zu S. 620, nach Z. 9 v. o. — 4.<sup>a</sup> Aus der h. Lsg. von  $[\text{Pb}_2(\text{OH})_2](\text{ClO}_3)_2, \text{H}_2\text{O}$  [S. 883] durch  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . R. WEINLAND u. F. PAUL (*Z. anorg. Chem.* 129, (1923) 257).

Zu S. 620, Z. 11 v. o. —; in  $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$ . HICKS. — 5.<sup>a</sup> Entsteht nur bei langsamem Abkühlen der Schmelze aus  $\text{PbCrO}_4$ ,  $\text{PbO}$  und  $\text{NaCl}$ . Bei schnellem kann die notwendige Solvolyse des  $\text{PbCrO}_4$ , die verhältnismäßig klein ist, nicht in Wrkg. treten. Aus ähnlichem Grunde entsteht die Verb. auch nicht beim Eingießen der Schmelze in W. HICKS mit CRAIG.

Zu S. 620, Z. 25 v. o. (Darst. 6.). — Beim Schm. erfährt ein Teil des  $\text{PbCrO}_4$  Solvolyse. Das  $\text{PbO}$  addiert sich dann zum Rest molekular. HICKS mit CRAIG.

Zu S. 620, S. 11 v. u. im 1. Absatz (Darst. 8.). — Aus  $\text{PbCrO}_4$  durch hydrolytische Spaltung mit  $\text{NaOH}$ . HICKS.

$\beta$ ) *Eigenschaften.* — Zu S. 620, Z. 3 im letzten Absatz. — Nach (4<sup>a</sup>) feurig rotes Pulver. WEINLAND u. PAUL.

Zu S. 621, Z. 4 v. n. im Abschnitt e). — Gef. 75.76% Pb, 20.86  $\text{CrO}_4$  (ber. 75.84, 21.23). WEINLAND u. PAUL.

f)  $3\text{PbO}, 2\text{CrO}_3$ ;  $\text{PbO}, 2\text{PbCrO}_4$ . — Zu S. 621, Z. 10 im 3. Absatz v. u. — 3.<sup>a</sup> Man setzt zur h. Lsg. von  $\frac{1}{20}$  Mol.  $[\text{Pb}_3(\text{OH})_4](\text{ClO}_3)_2$  [S. 883] in 150 ccm W. eine von 7.6 g  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$  in 100 ccm W. und kocht, bis der gelbe Nd. tief orangerot geworden ist und seine Farbe nicht mehr ändert. WEINLAND u. PAUL.

Zu S. 621, Z. 10 v. u. im 3. Absatz v. n. (Darst. 5.). — Aus  $\text{PbO}$  und  $\text{PbCrO}_4$  in geschm.  $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$ ; ähnlich e). HICKS.

Zu S. 621, Ende des 3. Absatzes v. u. (Darst. 8.). — Entsteht durch Hydrolyse von  $\text{PbCrO}_4$  durch  $\text{NaOH}$  nicht. (Unterschied von e.) HICKS.

Zu S. 622, Z. 6 v. o. — Nach (3<sup>a</sup>) tief orangerotes Pulver. WEINLAND u. PAUL.

Zu S. 622, Ende von Abschnitt f). — Gef. 70.97% Pb, 26.26  $\text{CrO}_4$  (ber. 71.48, 26.68). WEINLAND u. PAUL.

C.<sup>1, c)</sup> *Normales Blei(2)-chromat.*  $\text{PbCrO}_4$ . a) *Kristalloid.*  $\alpha$ ) *Darstellung.* — Zu S. 622, Z. 2 im letzten Absatz. — Die Fällung ist in essigsaurer Lsg. bei Ggw. von viel Chloriden nicht quantitativ. L. DEDE u. P. BONIN (*Ber.* 55, (1922) 2327).

Zu S. 624, Z. 11 v. o. (Darst. 10.). — Der Nd. ist feiner ans verd. wss. Lsg. als aus konz. Die Temp. beeinflusst die Feinheit wenig. In alkoh. Lsgg. beider Reagentien sowie ans der Lsg. von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  in A. nnd von  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)_2$  in Glycerin Trübungen; Nd. erst auf Zusatz von W. In  $\text{CS}_2$ -Lsg. keine Rk. G. N. RIDLEY (*Chem. N.* 125, (1922) 12).

Zu S. 624, Ende des 1. Absatzes. — Die bei längerer Diffusion (auch von  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) entstehenden Zwischenschichten, die oft schraubenartiges Gefüge haben, verdanken ihre B. dem Licht, nicht der Wärme oder einem Konz.-Abfall. E. HATSCHKE (*Proc. Roy. Soc. [A]* 99, (1922) 496).

$\beta$ ) *Physikalische Eigenschaften.*  $\beta^1$ ) *Struktur und Aussehen.* — Zu S. 626, Z. 15 im letzten Absatz. — D. 6.123; Aeq.-Vol. 52.7. P. NIGGLI (*Z. Kryst.* 56, (1921/2) 42).

Zu S. 627, Ende des 1. Absatzes. — Rekristallisation des Pulvers (Korn-Dm. < 0.3 mm) beginnt bei 237° bis 248°. G. TAMMANN u. Q. A. MANSURI (*Z. anorg. Chem.* 126, (1923) 127).

$\beta^2$ ) *Andere physikalische Eigenschaften.* — Gleich hier hinter lies auf S. 628,

Z. 1 des letzten Absatzes. — 1 g pulvriges hat an der für Adsorption in Betracht kommenden Oberfläche (der spezifischen)  $70 \times 10^{-4}$  g Pb. F. PANETH (*Z. Elektrochem.* 28, 113; *C.-B.* 1922, III, 208).

Zu S. 628, Z. 10 im letzten Absatz. — Bei  $-190^\circ$  Verfärbung des krist. natürlichen und pulvrigen künstlichen. M. BAMBERGER u. R. GRENGG (*C.-B. Miner.* 1921, 65).

$\gamma$ ) *Löslichkeit.* — Zu S. 629, letzte Zeile. — K. verd.  $H_2SO_4$  zers. langsam; h. löst schnell die Hauptmenge des  $CrO_3$ , während ein Teil als  $PbCrO_4$  an  $PbSO_4$  gebunden bleibt. H. verd.  $HCl$  löst vollständig; das beim Erkalten ausfallende  $PbCl_2$  ist frei von  $PbCrO_4$ . M. GRÜGER (*Z. anorg. Chem.* 108, (1919) 267). — Praktisch unl. in  $NaC_2H_3O_2$ . I. M. KOLTHOFF (*Pharm. Weekbl.* 57, (1920) 934).

$\delta$ ) *Chemisches Verhalten.* — Zu S. 631, Z. 7 v. o. — Ein schm. Gemenge gleicher Mol.  $KNO_3$  und  $NaNO_3$  bewirkt Solvolyse, die vollständiger als bei  $BaCrO_4$  und  $Ag_2CrO_4$  ist. HICKS mit CRAIG.

Zu S. 631, Z. 4 v. u. im 2. Absatz. — In schm.  $NaCl$  ziemlich geringe Solvolyse, die (wie die durch schm.  $KNO_3 + NaNO_3$ ) ein wahres Gleichgew. darstellt. HICKS mit CRAIG.

Zu S. 632, Ende des 1. Absatzes. —  $AgNO_3$  (3 Tropfen 1% ig. Lsg.) färbt rotbraun durch Umsetzung zu  $Ag_2CrO_4$ . K. JELLINEK u. H. ENS (*Z. anorg. Chem.* 124, (1922) 196).

### Blei und Wolfram.

A. *Wolframblei.* — Zu S. 641, Ende des 1. Absatzes. — Den Legierungen gleicht die Mischung, die durch Kneten, Pressen usw. der sehr fein verteilten Metalle (Pb-Teilchen größer als W-Teilchen) erhalten wird. A. O. RODRIGUEZ (*Engl. P.* 199958, 11. 7. 1922).

B. *Bleiwolframate.* c)  $PbWO_4$ . — Zu S. 641, Z. 11 v. u. — Stolzit hat D. 8.30; Aeq.-Vol. 54.8. P. NIGLI (*Z. Kryst.* 56, (1921/2) 42).

Am Schluß von S. 645 ist anzufügen:

G.<sup>a</sup> *Kaliumbleiphosphorwolframat.* — S. unter F, b<sup>1</sup>), S. 645.

### Blei und Molybdän.

B. *Bleimolybdate.* d)  $PbMoO_4$ . d<sup>1</sup>) *Kristalloid.*  $\alpha$ ) *Vorkommen und Darstellung.* — Zu S. 647, Z. 2 v. u. — In Sarrabus (Sardinien) stets auf Pyromorphit (Verwitterungsprod. von Bleiglanz) aufgewachsen. E. TACCONI (*Z. Kryst.* 32, (1900) 498).

$\beta$ ) *Struktur und Farbe.* — Zu S. 648, Z. 15 im letzten Absatz. — Aus der Schmelze des aus  $Pb(C_2H_3O_2)_2$  und  $Na_2WO_4$  erhaltenen Nd. farblose oder weiße [tetragonale] Blätter, an einigen Stellen gelblich durch eine Pb, Mo, O enthaltende Verb.; vereinzelt, augenscheinlich durch Reduktion eines kleinen Teils, hellgrün. Gewöhnlich sind zwei Reihen länglicher Kristalle senkrecht zu einander verwachsen. F. ZAMBONINI (*Riv. Miner.* 45, 1; *Bull. soc. franç. minér.* 38, (1915) 213).

Zu S. 649, Z. 4 v. u. im 2. Absatz. — Verfärbung des natürlichen bei  $-190^\circ$ . M. BAMBERGER u. R. GRENGG (*C.-B. Miner.* 1921, 65).

$\gamma$ ) *Andere physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 649, Z. 2 im vorletzten Absatz. — D. 6.81?, Aeq.-Vol. 54?. NIGLI.

Zu S. 649, Z. 6 im vorletzten Absatz. — Brechungsindizes von Wulfenit der Red Cloude-Grube  $\omega = 2.4053$ ,  $\varepsilon = 2.283$ ; Extinktionskoeffizient 0.0486 (C), 0.0625 (D), 0.455 (E). P. IRES (*Ueb. die Abhängigkeit der Absorpt. des Lichtes von der Farbe in krist. Körpern, Dissert., Göttingen 1903; Z. Kryst.* 41, (1906) 303).

Zu S. 649, Z. 7 im vorletzten Absatz. — Zuweilen radioaktiv. So Wulfenit aus Sardinien. L. FRANCESCONI, L. GRANATA, A. NIEDDU u. G. ANGELINO (*Gazz. chim. ital.* 48, (1918) I, 112).

Zu S. 649, Ende des vorletzten Absatzes. — Bestrahlen mit Licht macht Wulfenit-Kristalle el. leitend bei Anw. starker el. Felder. R. POHL (*Physikal. Z.* 21, (1920) 628). — Erstarrungspunkt 1065°. ZAMBONINI.

d) *Chemisches Verhalten und Zusammensetzung.* — Auf S. 650, Z. 11 v. u. im vorletzten Absatz lies: — C. L. ALLEN bei J. W. MALLET (*Chem. N.* 44, (1881) 203).

Auf S. 651 ist nach dem 3. Absatz einzufügen:

f) *Bleimolybdat mit Wasserstoffperoxyd.* — Aus  $14\text{NH}_3, 18\text{MoO}_3, 3\text{H}_2\text{O}_2, 18\text{H}_2\text{O}$  (III, 1, 913] durch Umsetzung. C. BAERWALD (*Ber.* 17, (1884) 1206).

## Blei und Uran.

A. *Blei, Uran und Sauerstoff.* A.<sup>1</sup> *Bleiuurane.* — Gleich hier hinter lies auf S. 654, Z. 1 im 2. Absatz: — a<sup>0</sup>)  $3\text{PbO}, 2\text{UO}_3$ . — Schm. von grünem  $\text{U}_3\text{O}_8$  mit  $\text{PbClO}_3$ , Entfernen des  $\text{PbCl}_2$  durch Schm. mit KCl und Auswaschen mit h. W., des PbO mit  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  und Zuckerwasser. — Gelbes Pulver. A. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [6] 1, (1884) 338).

Auf S. 656 lies oben:

B. *Bleiphosphaturanate.* a)  $2\text{PbO}, \text{P}_2\text{O}_5, \text{UO}_3, \text{H}_2\text{O}$ . — *Parsonsit.* — Blau-braune (Pulver braun, etwas rosa) schwach doppelbrechende prismatische Blättchen,  $n > 1.99$ ; monoklin oder triklin. D.<sup>17</sup> 6.23. Radioaktiv. A. SCHOEP (*Compt. rend.* 176, (1923) 171).

b)  $4\text{PbO}, 3\text{P}_2\text{O}_5, 8\text{UO}_3, 12\text{H}_2\text{O}$ . α) *Dewindtit.* — Nun folgt der 1. Absatz von S. 656.

β) *Stasit.* — Schmutzig gelber Ueberzug auf Kupferuranit (Torbernit), u. Mk. goldgelbe durchsichtige doppelbrechende Prismen. D.<sup>17</sup> 5.03. — Gef. im Mittel 25.86% PbO, 10.47  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 56.02  $\text{UO}_3$ , 5.60  $\text{H}_2\text{O}$ . A. SCHOEP (*Compt. rend.* 174, (1922) 875).

Auf S. 657 ist am Ende einzufügen:

E. *Blei, Uran und Chrom.* — Wss.  $(\text{UO}_2)\text{CrO}_4$  fällt Pb-Lsgg. J. FORMÁNEK (*Ann.* 257, (1890) 109).

## Blei und Vanadium.

A. *Blei, Vanadium und Sauerstoff.* A.<sup>2</sup> *Bleivanadate.* A.<sup>2, a</sup> *Das System PbO-Pb<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.* — So lies auf S. 658 im 2. Abschnitt und fahre gleich fort: — Die Abkühlungskurve ergibt die Verb.  $8\text{PbO}, \text{V}_2\text{O}_5$  oder  $5\text{PbO}, \text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$  bei 43.32% (16.66 Mol.-%)  $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$  und 794°, während Anzeichen für die B. von  $\text{PbO}, \text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$  und  $\text{PbO}, 3\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$  fehlen. Größte Dauer der eutektischen Haltezeiten bei 23.33% (7.37 Mol.-%) und 760°, 69.99% (37.92 Mol.-%) und 754°. M. AMADORI (*Gazz. chim. ital.* 49, (1919) I, 59).

A.<sup>2, b</sup> *Einzelne Verbindungen.* — Nun folgen a) bis h) auf S. 658 und 659 mit den Ergänzungen.

c)  $3\text{PbO}, \text{V}_2\text{O}_5$ . — Zu S. 658, Z. 3 im 4. Abschnitt. — Erstarrungspunkt 952°. AMADORI (42).

e)  $2\text{PbO}, \text{V}_2\text{O}_5, x\text{H}_2\text{O}$ . α) *Wasserfrei.* — So lies auf S. 658 im 3. Absatz v. u., lasse diesen folgen und füge an:

β) *Mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O.* Bzw.  $\text{Pb}(\text{OH})\text{VO}_3$ . — Vorübergehend bei Einw. von W. auf  $\text{PbCl}_2, \text{Pb}(\text{VO}_3)_2$ . [S. nachstehend.] CUTTICA, TARCHI u. ALINARI.

C. *Blei, Vanadium und Halogene.* a) *Bleifluoridvanadat.*  $\text{PbFl}_2, 3\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ . *Fluorvanadinit.* — Zu S. 660, Z. 4 im 2. Absatz. — Die Erstarrungskurve ergibt die Verb. bei 91.25% (75 Mol.-%)  $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$  und 916°, sowie Eutektika bei 26% (9.18 Mol.-%) und 662°, 94% (81.84 Mol.-%) und 912°. AMADORI (47). — Sechsstellige Prismen wie die P-Verb. [s. 891]. AMADORI (70).

b) *Bleichloridvanadate.* α) *Allein.* α<sup>1</sup>)  $\text{PbCl}_2, 3\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ . — So lies auf S. 660, Z. 1 des 3. Absatzes und lasse nun den Abschnitt α) von S. 660 und 661 mit nachstehenden Ergänzungen folgen.

Zu S. 660, Z. 5 im 4. Absatz. — 1<sup>a</sup>. Aus der  $\text{PbCl}_2$ - $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ -Schmelze wie die P-Verb. [s. 892]. AMADORI (70).

Zu S. 660, nach dem 4. Absatz. — Die Erstarrungskurve der Schmelze der Bestandteile ergibt als Höchstpunkt bei 90.19% (75 Mol.-%)  $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$  und 990° die Verb., sowie Eutektika bei 10% (3.49 Mol.-%)  $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$  und 468°, 98% (94.12 Mol.-%) und 912°. Keine Umwandlung beim Abkühlen. AMADORI (53).

Zu S. 660, Z. 6 v. u. im vorletzten Absatz. — Schmp. des natürlichen 976°, Umwandlung bei 710°. W. EISSNER (*Dissert., Leipzig 1913; N. Jahrb. Miner. 1914, I, 205*).

Zu S. 660, Z. 5 v. u. — Nach (1<sup>a</sup>) strohfarbene sechsstellige Prismen, sehr ähnlich der isomorphen P-Verb. [s. 892]; a : c = 1 : 0.71115; (10ī1) : (ī011) = 78° 47', (10ī1) : (0001) = \*39° 23½', (10ī1) : (10ī0) = \*50° 36½', (10ī0) : (0ī11) = \*71° 30', (10ī1) : (0ī11) = 37° 0'. [Vergleich mit natürlichen Kristallen im Original.] AMADORI (77).

Auf S. 661 ist vor dem letzten Absatz einzufügen:

α<sup>2</sup>)  $\text{PbCl}_2, \text{Pb}(\text{VO}_3)_2$ . — Konstitution  $\text{Pb} = \text{O}_2 = \sqrt{\frac{\text{Cl}}{\text{O}}}$ . — Aus  $\text{VOCl}_3$  und  $\text{PbO}$  im Einschmelzrohr bei 160°. Das überschüssige  $\text{VOCl}_3$  wird abgesaugt. — Dunkel ziegelrotes Pulver. W. zers. in  $\text{Pb}(\text{OH})\text{VO}_3$  und  $\text{HCl}$ , die dann weiter aufeinander reagieren. V. CUTTICA, A. TARCHI u. P. ALINARI (*Gazz. chim. ital.* 53, (1923) I, 189).

D. *Blei, Vanadium und Phosphor.* a) *Bleiphosphatvanadat.* — So lies auf S. 662 im 2. Absatz und fahre fort: — Mischkristalle aus den Schmelzen der Bestandteile wie beim Phosphatarsenat [s. 920]. AMADORI (64).

b) *Bleifluoridphosphatvanadat.* — Aus den Schmelzen Mischkristalle. AMADORI (66).

c) *Bleichloridphosphatvanadat.* — Es folgen die Angaben unter D. auf S. 662. — AMADORI (68, 81).

## Blei und Mangan.

A. *Bleimangan.* — Zu S. 663, Z. 6 v. o. — Für die Konz. der Mischkristalle gilt dasselbe wie bei  $\text{Pb-Zn}$  [s. 727]. TAMMANN.

B. *Blei, Mangan und Sauerstoff.* B<sup>2</sup>. *Verbindungen der Mangansäuren.*

a) *Manganite.* a<sup>1</sup>) *Von nicht angegebener Zusammensetzung.* — Zu S. 663, Ende von Abschnitt B<sup>2</sup>, a<sup>1</sup>). — Die Zus.  $x\text{PbO}, y\text{MnO}_2$  [oder  $x^1\text{PbO}_2, y^1\text{MnO}_3$ ] hat vielleicht der bei Einw. von  $\text{PbO}_2 + \text{HNO}_3$  auf  $\text{MnSO}_4$  entstehende, durch  $\text{HNO}_3$  sehr schwer angreifbare Nd. N. A. WALJASCHKO (*J. russ. phys. Ges.* 48, (1917) 1815; C.-B. 1923, I, 1484).

Auf S. 664 ist hinter dem 2. Absatz einzufügen:

B.<sup>3</sup> *Mangan(2)-bleisalze.* —  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  gibt mit  $\text{Pb-Salz}$ sgg. teilweise in W. l. Doppelsalze. A. BACOVESCU u. E. VLAHUTA (*Ber.* 42, (1909) 2641).

F. *Blei, Mangan und Silicium.* b) *Mit Calcium.* — Zu S. 665, Ende von Abschnitt F, b). — Auch der *Margarosanit* [s. 914] enthält etwas Mn. FORD u. BRADLEY.



## Blei und Arsen.

**I. Blei und Arsen allein und mit Sauerstoff.** A. *Arsenblei*. A<sup>1</sup>. *Allgemeines und Verschiedenes*. — Zu S. 665, letzte Zeile. — Amerikanisches Schrot hatte in 4 Sorten 0.0393 bis 0.2725 % As; außerdem 0.0041 bis 0.0269 C, 0.0002 bis 0.0050 Si, 0.0099 bis 0.0986 Fe, 0.0072 bis 0.0107 Cu. H. HARDAWAY (*Am. Chem. J.* 8, (1887) 432).

c) *Eigenschaften*. — Zu S. 666, Z. 1 im letzten Absatz. — Ein einigermaßen gleichmäßiges Gefüge wird nur beim Gießen kleiner Proben erhalten. J. GOEBEL (*Z. Met.* 14, (1922) 361).

Zu S. 666, Z. 7 im letzten Absatz. — Das spez. Gew. der in k. Formen gegossenen Legierungen nimmt bis 10% As gleichmäßig ab von 11.340 g/ccm bei Pb auf 11.180 bei 1.5% As, 10.816 bei 5%, 10.293 bei 10%. Der dann einsetzende schnellere Abfall dürfte auf die durch Ungleichförmigkeit der Proben bedingte Ungenauigkeit der Analysen zurückzuführen sein. — Die Härte (Brinell, 20 kg, 4 mm, 20 Sek.) steigt schnell bis 1.5% As (200% der Härte des Weichbleis), fällt bis zur eutektischen Legierung, nimmt langsam zu bis 20% As und fällt schließlich gleichmäßig. 3 Monate gealterte Legierungen haben eine vom Eutektikum [3% As] bis 41% As gleichmäßig wachsende Härte. GOEBEL. Im einzelnen Brinell-Härte für die in k. Formen gegossenen (abgeschreckten) Legierungen nach GOEBEL:

| % As            | 0         | 1.5        | 5.0        | 10.0       | 15.0       | 20.7       | 41.1       |
|-----------------|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| sofort nach Guß | 4.1 ± 0.1 | 10.6 ± 0.2 | 10.8 ± 0.3 | 13.2 ± 0.5 | 14.9 ± 0.5 | 24.5 ± 0.7 | 21.3 ± 0.7 |
| nach 3 Monaten  | 4.1 ± 0.1 | 10.5 ± 0.2 | 10.5 ± 0.4 | 12.0 ± 0.5 | 14.1 ± 0.6 | 16.2 ± 0.7 | 23.2 ± 0.7 |

As (0.5%) erhöht Härte und Schmelzbarkeit des Bleis. C. O. THIEME (*J. Ind. Eng. Chem.* 12, (1920) 446). — Diffuse Reflexion an Schrotkörnern: J. B. MESSERSCHMITT (*Wied. Ann.* 34, (1888) 883).

C. *Bleiarsonate*. C<sup>1</sup> *Pb<sup>II</sup>-Salze*. C<sup>1, a)</sup> *Kristalloid*. a) *Allgemeines*. — Zu S. 670, Z. 3 v. u. im 1. Absatz. — 5. Die Abkühlungskurve der Schmelzen PbO-Pb<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ergibt die beim Schm. beständige Verb. 8PbO, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oder 5PbO, Pb<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> bei 44.62% (16.66 Mol.-%) Pb<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und 862°, sowie unter Wärmetw. bei 834° eine beim Schm. unbeständige, die wahrscheinlich 4PbO, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oder PbO, Pb<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ist. Eutektika bei 19.93% (5.81 Mol.-%) und 804°, 66.43% (32.91 Mol.-%) und 815°. M. AMADORI (*Gazz. chim. ital.* 49, (1919) I, 57).

h) Pb<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O. α) *Wasserfrei*. — Zu S. 673, Z. 5 im 2. Absatz. — Erstarrungspunkt 1042°. AMADORI (42).

**II. Blei und Arsen mit Stickstoff sowie mit Schwefel.** B. xPbS<sub>y</sub>As<sub>z</sub>S<sub>3</sub>. *Bleisulfarsenite*. a) *Allgemeines und Verschiedenes*. — Zu S. 679, Z. 2 im 4. Absatz. — Ueber den Zusammenhang der Formeln mit denen anderer Sulfosalze s. G. CESARO (*Bull. soc. franç. minér.* 38, (1915) 40, 44, 72).

Zu S. 679, Z. 2 v. u. im 4. Absatz. — Die natürlichen sind nicht isomorph mit den Sulfarseniten des Cu und Ag. Doppelsalze bestehen teilweise, z. B. 2PbS, Cu<sub>2</sub>S, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Seligmannit). [V, 1, 1325.] W. F. FOSHAG (*Am. J. sci. (Sill.)* [5] 1, (1921) 446).

Zu S. 679, Ende des 4. Absatzes. — Jordanit, Dufrenoyisit und Sartorit aus dem Binnental enthalten Thallium. A. BRUN (*Bull. soc. franç. minér.* 40, (1917) 110).

f) 3PbS, 2As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. — Zu S. 681, hinter dem vorletzten Absatz. — Ein bleigraues faserförmiges Mineral aus dem Binnental (Schweiz), das in sehr feinen Nadeln mit Seligmannit gemischt oder in größern Kristallen gitterförmig in den Höhlungen des Dolomits sitzt, hat die Zus. des Rathits, die kristallographischen Eigenschaften des Dufrenoyisits. [Analyse von G. T. PRIOR.] H. R. SOLLY (*Miner. Mag.* 18, (1919) 360).

Auf S. 682 ist hinter dem 1. Absatz einzufügen:

g<sup>a</sup>)  $5\text{PbS}, 4\text{As}_2\text{S}_8$ . — Ist die Formel des *Liveingits* [S. 682].

**III. Blei, Arsen und Halogene.** A. *Fluorverbindungen.* b) *Bleifluorid-arsenate.* α) *Allgemeines.* — So lies auf S. 683, Z. 1 im 3. Absatz und fahre fort: — Eutektika bei 30% (10.46 Mol.-%)  $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$  und 674°, bei 97% (89.81 Mol.-%) und 1018°. AMADORI (46).

β)  $\text{PbFl}_2, 3\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$ . — Zu S. 683, Z. 2 im 3. Absatz. — Lies „45“ statt „38“.

Zu S. 683, Z. 5 im 3. Absatz. — Sechsseitige Prismen wie die P-Verb. [S. 891]. AMADORI (70).

B. *Chlorverbindungen.* B<sup>2</sup>. *Bleichloridarsenate.* a) *Verschiedenes und Allgemeines.* — So lies auf S. 683, Z. 1 im letzten Absatz.

Zu S. 684, Ende von Abschnitt a). — Gef. nach (4) 74.64%  $\text{PbO}$ , 2.72  $\text{Cl}$ , 22.81  $\text{As}_2\text{O}_5$ , Summe 100.17, ab 0.61 dem  $\text{Cl}$  äq. O, bleiben 99.56. McDONNELL u. SMITH (II, 139). — Eutektika bei 10% (3.47 Mol.-%)  $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$  und 478°, sowie 99% (96.97 Mol.-%) und 1040°. Keine Umwandlung beim Abkühlen. AMADORI (51).

b)  $\text{PbCl}_2, 3\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$ . Bzw.  $\text{Pb}_4(\text{PbCl})(\text{AsO}_4)_3$ . — Zu S. 684, Z. 2 im letzten Absatz. — Wie die P-Verb. [S. 892]. AMADORI (70).

Zu S. 685, Z. 2 v. o. — Nach (1) strohfarbene sechsseitige Prismen wie die isomorphe P-Verb.; a:c = 1:0.72754; (101̄):( $\bar{1}01$ ) = 80° 4', (101̄):( $0001$ ) = \*40° 2', (101̄):( $10\bar{1}0$ ) = \*49° 58', (101̄):( $01\bar{1}1$ ) = \*71° 14'  $\frac{1}{3}$ ', (101̄):( $01\bar{1}1$ ) = \*37° 31'  $\frac{1}{3}$ '. [Vergleich mit natürlichen Kristallen im Original.] AMADORI (74).

Zu S. 685, Z. 9 v. o. — Schmp. des natürlichen 1079°, Umwandlung bei 395°. W. EISSNER (*Dissert., Leipzig 1913; N. Jahrb. Miner. 1914, I, 205*).

Zu S. 686, Ende des 2. Absatzes. — Mimetesit aus der Grube Kadáinskij, Bezirk Nertschinsk, hat nach NIKOLAJEW 72.54%  $\text{PbO}$ , 23.33  $\text{As}_2\text{O}_5$ , mit 1.00  $\text{P}_2\text{O}_5$  Summe 96.87. P. v. JEREMEJEV (*Verh. russ. miner. Ges.* [2] 22, (1886) 332; *Z. Kryst.* 13, (1888) 194).

#### IV. Blei und Arsen mit Phosphor, Kohlenstoff und Metallen.

A. *Mit Phosphor.* — Auf S. 687, Z. 3 v. u. schiebe das Folgende ein, wodurch a) auf S. 687 b) und b) auf S. 688 c) wird.

a) *Bleiphosphatarсенat.* — Aus den Schmelzen der Bestandteile zwischen 1014° und 1042° wird bei schnellem Abkühlen das isomorphe Gemisch kristallinisch, sonst in leicht spaltbaren Blättern erhalten. AMADORI (64).

b) *Bleifluoridphosphatarсенat.* — Zu S. 687, letzte Zeile. — Lies „65“ statt „38“.

c) *Bleichloridphosphatarсенat.* c<sup>2</sup>) *Künstlich.* — Zu S. 688, Ende des 4. Absatzes. — Aus den Schmelzen von  $\text{PbCl}_2, 3\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$  und  $\text{PbCl}_2, 3\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$  zwischen 1156° und 1140° Mischkristalle. AMADORI (66, 68). Kristallographisches bei AMADORI (79).

J. *Mit Vanadium.* — Gleich hier hinter füge im 5. Absatz auf S. 690 das Folgende ein, wodurch a) dort zu b) und b) zu c) wird.

a) *Bleivanadatarsenate.* — Aus den Schmelzen wie das Phosphatarсенat [s. oben]. AMADORI.

b) *Bleifluoridvanadatarsenate.* — Zu S. 690, Ende des 5. Absatzes. — Lies „66, 67“ statt „38“.

c) *Bleichloridvanadatarsenate.* — Zu S. 690, Z. 2 im 6. Absatz. — Lies AMADORI (66, 68). Kristallographisches über Mischkristalle bei AMADORI (83).

## Blei und Antimon.

A. *Antimonblei*. b) *Das System*. — Zu S. 691, Z. 18 im 2. Absatz. — B. von Mischkristallen scheint nach allen bisherigen Unterss. in merklichem Betrage nicht vorzukommen. E. HEYN u. O. BAUER (*Unterss. üb. Lagermetalle; Sb-Pb-Sn-Legierungen, Berlin 1914*, 16 [zugleich als Beiheft Verh. Ver. Gewerbfl. 1914]).

Zu S. 691, Z. 14 v. u. — Siehe die mit alkoh. HCl (1 ccm konz. HCl in 100 ccm abs. A.) geätzten Schliche der Legierungen mit 70, 87 und 92% Pb bei HEYN u. BAUER (16 u. Tafel I, Abb. 15 bis 17).

Zu S. 692, Z. 4 v. o. — Beziehungen der Härte zur Konstitution s. a. unter c).

Zu S. 692, Z. 5 v. o. — Die Kurve der spez. Geww. ergibt durch den gleichmäßigen Verlauf mech. Gemenge beider Metalle. J. GOEBEL (*Z. Met.* 14, (1922) 358).

c) *Physikalische Eigenschaften*. — *Struktur*. — Zu S. 692, Z. 2 v. u. — Ueber die Mikrostruktur s. a. S. 691.

Zu S. 693, Z. 9 v. o. — Das Eutektikum zeigt, von Pb (dunkel durch  $\text{AgNO}_3$ ) umgeben, Nadeln von Sb, die meist martensitisch, zuweilen in gleichseitigen Dreiecken angeordnet sind, und gelegentlich drei- oder viereckige Gestalt haben, F. L. BRADY (*J. Inst. Met.* 28, (1922) 397); nach langsamem Erstarren und Aetzen mit saurer alkoh.  $\text{FeCl}_3$ -Lsg. ein sich Polyedern annäherndes Netzwerk, dessen zusammengesetzte Körner sich unter stärkerer Vergrößerung zu einem Strahlenbüschel dicht bei einander liegender Fasern (die sich dendritischer Form nähern) auflösen, die sich nach der Korngrenze hin verbreitern. A. M. PORTEVIN (*Engng.* 115, (1923) 478).

Zu S. 693, Z. 17 v. o. — Auch der mit  $\text{HNO}_3$  geätzte Schliff der Legierung mit 30% Sb zeigt zahlreiche weiße Bestandteile in dunkelm Grunde. H. FOWLER (*J. Inst. Met.* 28, (1922) 138).

Zu S. 693, Z. 7 v. u. im 1. Absatz. — Ueberschmelzung führt dazu, daß bei sehr langsamem Abkühlen des Eutektikums (mit 13% Sb) im untern Teil des Gusses (geätzt mit 4% ig. alkoh.  $\text{HNO}_3$ ) überschüssige Pb-Dendriten, im obern Teil Sb-Kristalle, im mittleren die Struktur des reinen Eutektikums auftreten. Nach schnellem Abkühlen (Schalenguß) scheiden sich im Ueberschuß Pb und Sb im eutektischen Verhältnis mit einer Grundmasse des eutektischen Aggregats aus. PORTEVIN (505).

Zu S. 692, Z. 1 des letzten Absatzes. — *Verschiedene Eigenschaften* nach der Zusammenstellung [Quellen im Original] von HEYN u. BAUER (224); O. BAUER (*St. Eisen* 35, (1915) 554):

| Zus. in % |    | Zustand nach schneller Abkühlung bei +20°         |                                 |                       |                                       |                                         | Erstarrungs- |            |
|-----------|----|---------------------------------------------------|---------------------------------|-----------------------|---------------------------------------|-----------------------------------------|--------------|------------|
|           |    | Kugeldruck-Härte<br>kg<br>bei 0,05 mm<br>Eindruck | Stauchvers.                     |                       | Druckvers.                            |                                         |              |            |
| Pb        | Sb |                                                   | Spez. Schlagarbeit<br>cm kg/ccm | Schlagfest.<br>kg/qmm | Höhenvermind. des Probezylinders<br>% | Spannung bei 2% Höhenvermind.<br>kg/qmm | Anfang<br>t° | Ende<br>t° |
| 94        | 6  | 15                                                | > 1000                          | 6.5                   | > 50                                  | 400                                     | 285          | 245        |
| 88        | 12 | 16                                                | 700                             | 9.5                   | 50                                    | 550                                     | 250          | 245        |
| 87        | 13 | 16.5                                              | 700                             | 10.0                  | 50                                    | 560                                     | 245          | 245        |
| 85        | 15 | 17                                                | 600                             | 10.0                  | 50                                    | 600                                     | 267          | 245        |
| 84        | 16 | 17                                                | 500                             | 10.5                  | 50                                    | 600                                     | 272          | 245        |
| 77        | 23 | 19                                                | 400                             | 11.5                  | 42.5                                  | 640                                     | 320          | 245        |

Die erste und dritte Legierung bestehen aus weichen Kristallen in härterer Grundmasse; die zweite weist nur Grundmasse auf, die andern harte Kristalle in weicher Grundmasse. Diese Legierungen seigern, die drei ersten nicht. HEYN u. BAUER.

Zu S. 694, nach Z. 10 v. o. — Die *Dichten* nehmen mit steigendem Sb-Gehalt gleichmäßig ab, sind geringer als die ber. (größte Abweichung zwischen 40 und 50% Sb), bei langsamer Abkühlung etwas kleiner als bei Abschreckung (Gießen in k. Formen). Der größere Unterschied zwischen 60 und 90% Sb ist vielleicht auf die B. von Hohlräumen zurückzuführen. GOEBEL. Im einzelnen (g/ccm) nach dem Gießen in k. Formen nach GOEBEL:

| % Sb  | 0      | 2.5    | 7.5    | 13     | 17.5   | 30    | 40    | 60    | 70    | 90    | 100   |
|-------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| g/ccm | 11.340 | 11.175 | 10.810 | 10.411 | 10.112 | 9.367 | 8.787 | 7.929 | 7.601 | 6.961 | 6.676 |

Zu S. 695, Z. 5 v. o. — Die *Kugeldruck-Härte* des Sb (34.1 schnell, 33 langsam abgekühlt) wird durch Pb vermindert, die des Pb (4.7, 4.2) durch 5 bis 5% Sb beträchtlich, durch 5 bis 100% weniger kräftig gesteigert. Die schnell erstarrten Legierungen mit 5 bis 90% Sb sind härter als die langsam abgekühlten; die andern zeigen keine Unterschiede. Anlassen (bei 150° 130 Stdn.) steigert bei 80 bis 100% Sb die Härte der langsam abgekühlten Legierungen, vermindert sie bei 3 bis 80% Sb, ist bei 0 bis 3% wirkungslos. Die Nachwrg., die am geringsten bei den langsam erstarrten Legierungen ist, steigt von Pb (fast Null) durch Sb schnell an bis 13% (Eutektikum), fällt langsam bis etwa 60% und steigt dann wieder langsam. HEYN u. BAUER (82). Die Härten der abgeschreckten Legierungen steigen von 0 bis 15% Sb (übereutektisch) sehr gleichmäßig und stark (um 400%), dann bedeutend langsamer bis 90% Sb und fallen schließlich. Sb nimmt um höchstens 17% an Härte zu. Die Härten der langsam abgekühlten Legierungen sind geringer als die der abgeschreckten und nähern sich denen des stabilen Zustandes. Sie steigen auf der Pb-Seite bis zum Eutektikum recht gleichmäßig, dann langsam (bis etwa 50% Sb), hierauf schneller bis 90% Sb. Bei 50% Sb ist die Härte fast das arithmetische Mittel aus denen der Bestandteile. Lagern vermindert die Härte in der Nähe des Eutektikums, erhöht sie sonst, am meisten (um mehr als 10%) bei 5 und 60% Sb. Die Kurve verläuft im ganzen gleichmäßiger als (nach Abschreckung) vor der Lagerung. GOEBEL. Im einzelnen Brinellhärte (20 kg, 4 mm, 20 Sck.) der k. gegossenen Legierungen nach GOEBEL [Fehlergrenzen im Original]:

| % Sb        | 0   | 2.5  | 7.5  | 13   | 17.5 | 30   | 40   | 60   | 70   | 90   | 100  |
|-------------|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| nach Gießen | 4.1 | 8.5  | 13.0 | 16.5 | 16.5 | 18.8 | 19.7 | 21.4 | 25.0 | 31.0 | 25.9 |
| nach 3 Mon. | 4.1 | 10.0 | 14.0 | 15.0 | 16.1 | 18.1 | 21.1 | 24.0 | 26.0 | 31.2 | 25.8 |

Zu S. 695, Z. 8 v. o. — Dm. des Eindrucks durch eine Kugel von 5 mm Dm. bei 100 kg Belastung im sehr langsam abgekühlten Eutektikum 2.85, im Schalenfuß 2.42 mm. PORTEVIN (507).

Zu S. 695, Z. 2 im 2. Absatz. — Bruch bei 30% Sb grobkristallinisch. FOWLER.

Zu S. 695, Ende des 2. Absatzes. — Beim Stauchen (stoßweiser Beanspruchung) mit dem 5.2 kg schweren Schlagbär eines kleinen Fallwerks wird Neigung zur B. von Rissen und zum Bruch hervorgerufen oder vergrößert mit steigendem Sb-Gehalt. Risse treten bei +20° von 10% an, bei -20° und +100° von 30% Sb an auf. Bruch erfolgt von 40% Sb an bei -20° und +100°, nicht bei +20°. HEYN u. BAUER (155). Die Schlagfestigkeit [Diagramm a. a. O., 176] entspricht etwa der Kugeldruckhärte; ist bei 100° geringer (im Mittel um 25%) als bei +20°, bei +20° mehrfach etwas niedriger als bei -20°. HEYN u. BAUER (178). Durch Beanspruchung mit sehr geringer Geschwindigkeit (Bruchbelastung) können Probezylinder mit 10% Sb bis zu 50% Höhenverminderung zusammengedrückt werden ohne B. von Rissen.

Diese tritt ein bei 20% Sb durch 4350 kg/qcm, bei 30 und 40% gegen 3500. HEYN u. BAUER (182).

Zu S. 696, Z. 8 im 3. Absatz. — Thermo-EMK. der Legierung aus 1 T. Pb + 8 Sb gegen geglähtes Cu zwischen 0° und 100° + 0.00014 Daniell. E. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* [4] 8, (1866) 411).

d) *Chemisches Verhalten und Zusammensetzung.* — Zu S. 698, Z. 7 v. u. im 2. Absatz. — Zu Packungsringen für Kolbenstangen von Lokomotiven befriedigt die Legierung mit 30% Sb mehr als die mit 20. FOWLER.

C. *Antimonbleisulfide.* C.<sup>1</sup> *Sb<sup>III</sup>-Pb<sup>II</sup>-Sulfide. Bleisulfantimonite.* a) *Das System und Allgemeines.* — Zu S. 700, Z. 9 im 2. Absatz. — Verb. lassen sich nicht durch die Höchstpunkte der beginnenden Erstarrung festlegen, weil sie unter Zers. schm., wohl aber durch Umwandlungspunkte und mkr. Zwischen 482°, dem Erstarrungspunkt eines Eutektikums, und 568° scheidet sich das Eutektikum und PbS, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> aus, die nach Aetzen mit HNO<sub>3</sub> zu unterscheiden sind. Ueber 568° geht PbS, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> in 2PbS, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, über 610° letztere Verb. in annähernd 3PbS, 2Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> über. Noch mehr PbS enthaltende Gemische zeigen u. Mk. 2PbS, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> neben PbS und vielleicht 5PbS, 2Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. H. PÉLABON (*Compt. rend.* 156, (1913) 705).

Zu S. 700, Ende des 4. Absatzes. — Ueber den Zusammenhang der Formeln mit denen anderer natürlicher Sulfosalze s. G. CESARO (*Bull. soc. franç. minér.* 38, (1915) 72).

Zu S. 700, Z. 1 im vorletzten Absatz. — Die natürlichen sind nicht isomorph mit den Sulfantimoniten des Cu und Ag, bilden mit ihnen aber teilweise Doppelsalze. W. F. FOSHAG (*Am. J. sci. (Sill.)* [5] 1, (1921) 446).

h) 5PbS, 2Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. β) *Boulangerit.* — Zu S. 703, Z. 5 im 2. Absatz. — Tafelig nach dem Makropinakoid {100}, mit Prisma {120} und Pyramide {124}, sowie andern kleinen Prismenflächen (aus Idaho). a : b : c = 0.5038 : 1 : 0.6862. E. V. SHANNON (*Am. J. sci. (Sill.)* [5] 1, (1921) 424).

Zu S. 703, Ende des 2. Absatzes. — 8 Analysen, von denen 6 bis 7 auf die Formel stimmen, von Proben aus dem Wood River-Bezirk (Idaho) bei E. V. SHANNON (*Proc. U. S. Nat. Mus.* 58, (1920) 589).

i) 7PbS, 3Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. *Oder 9 : 4. Oder 21 : 10. Semseyit.* — Zu S. 704, Z. 1 v. o. — a : b : c = 1.1356 : 1 : 1.0218, β = 105° 46', an dem aus Drusen im Antimonbleierz bei Glendinning in Eskdale, Dumfriesshire. G. F. H. SMITH (*Miner. Mag.* 18, (1919) 354).

Zu S. 704, Ende von Abschnitt i). — Der Formel 7PbS, 3Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nähert sich auch die Zus. von 1 oder 2 Proben *Boulangerit* aus dem Wood River-Bezirk (Blaine Co., Idaho). E. V. SHANNON (*Proc. U. S. Nat. Mus.* 58, (1920) 589; *Am. J. sci. (Sill.)* [5] 1, (1921) 426).

n) 4PbS, 3Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. — Zu S. 705, Ende. — Annähernd diese Zus. hat eine blaugraue metallglänzende blättrige M. mit kristallinischem Bruch von S. Giorgio in Sardinien. — Gef. 37.86% Pb, (3.99 Fe), 36.01 Sb, 21.54 S. PR. COMUCCI (*Atti dei Linc.* [5] 25, (1916) II, 111).

## Blei und Wismut.

A. *Wismutblei.* A.<sup>1</sup> *Allgemeines.* b) *Das System.* — Zu S. 715, Z. 10 v. u. im 1. Absatz. — In festem Zustande löst Pb 34% Bi, Bi nur 4% Pb. C. DI CAPUA (*Atti dei Linc.* [5] 31, (1922) I, 162).

Zu S. 715, Z. 7 v. u. im 1. Absatz. — Kurze Kennzeichnung der Konstitution nach der thermischen Analyse [verschiedener Forscher] und Zustandsschaubild auch bei GOEBEL (390).

Zu S. 715, Z. 4 im 2. Absatz. — K. BUX (*Z. Phys.* 14, (1923) 316).

Zu S. 715, Z. 12 v. u. — Die Kurve der *Dichte* [Näheres unter c, a)] der abgekühlten Legierungen hat bei 10% Bi einen Knick, der der Lösungsfähigkeit des Pb für Bi bei gewöhnlicher Temp. entspricht, und einen

zweiten, den auch die abgeschreckten Proben zeigen, bei 35% Bi, der Sättigungsgrenze der Pb-reichen Mischkristalle bei der eutektischen Temp. Die der Bi-reichen Mischkristalle ist durch einen dritten Knick bei 87.5% Bi (abgeschreckt) gegeben. J. GOEBEL (*Z. Met.* 14, (1922) 392, 391).

Zu S. 715, letzte Zeile. — Die Kurve der Härte [Näheres unter c,  $\alpha$ ] läßt wegen der geringen Unterschiede zwischen den einzelnen Legierungen die Beziehungen zur Konstitution kaum erkennen. Doch kann auf der Bi-Seite die Sättigungskonz. der Mischkristalle festgestellt werden. Die flache Härtekurve der Pb-reichen (abgeschreckten) Legierungen geht beim Eutektikum in die gewölbte der Bi-reichen über. GOEBEL (392).

Zu S. 716, Ende des 2. Absatzes. — Die Spannung gegen Cd in n.CdSO<sub>4</sub> ist bis etwa 90% Bi praktisch die des Pb. Dann fällt sie in stetem Zuge auf die des Bi ab. R. KREMANN u. A. LANGBAUER (*Z. anorg. Chem.* 127, (1923) 240).

c) *Physikalische Eigenschaften.*  $\alphaMechanische Eigenschaften. — Zu S. 716, Z. 1 im 4. Absatz. — Die Mikrostruktur zeigt infolge kleiner Oberflächenspannung parallele oder geometrische Muster. F. L. BRADY (*J. Inst. Met.* 28, (1922) 383).$

Zu S. 716, Z. 8 im letzten Absatz. — Das Eutektikum (H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> ätzt Pb dunkel) hat überwiegend fischgrätenartige Struktur, die besser dendritische genannt wird. BRADY (398). Das langsam abgekühlte Eutektikum zeigt in der Grundmasse unregelmäßige oder schlecht ausgebildete Dendrite. A. M. PORTEVIN (*Engng.* 115, (1923) 478).

Zu S. 717, nach Z. 6 v. o. — D. von Pb<sub>2</sub>Bi 11.4, PbBi 11.03, PbBi<sub>2</sub> 10.96, PbBi<sub>3</sub> 9.73, PbBi<sub>4</sub> 8.6. E. WIEDEMANN (*Wied. Ann.* 20, (1883) 236). Die spez. Geww. [s. a. unter b)] der abgeschreckten (in k. Formen gegossenen) Legierungen nehmen bis 35% Bi ziemlich langsam, bis 87.5% schnell, bis 100% noch schneller ab; die der langsam abgekühlten bis 10% Bi stark, dann schwächer (Kurve parallel der der abgeschreckten) bis 35% Bi, wieder stärker bis 56.5%, noch stärker bis 90%, etwas weniger stark bis 100%. Die Kurve schneidet in ihrem mittleren Teil die der abgeschreckten Legierungen bei 50 und 63% Bi. GOEBEL (391). Im einzelnen spez. Geww. (g/ccm) der in k. Formen gegossenen (I.) und der langsam abgekühlten (II.) Legierungen nach GOEBEL:

|      |        |        |        |        |        |        |        |        |
|------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| % Bi | 0      | 2.5    | 5      | 10     | 15     | 20     | 30     | 40     |
| I.   | 11.340 | 11.325 | 11.309 | 11.281 | 11.250 | 11.226 | 11.188 | 11.065 |
| II.  | 11.340 |        | 11.262 | 11.168 |        | 11.109 | 11.065 | 10.958 |
| % Bi | 56.5   | 80     | 87.5   | 95     | 100    |        |        |        |
| I.   | 10.672 |        | 10.092 | 9.880  | 9.759  |        |        |        |
| II.  | 10.741 | 10.150 |        | 9.872  | 9.758  |        |        |        |

Zu S. 717, Z. 9 im vorletzten Absatz. — Die Härte [s. a. unter b)] der abgeschreckten Legierungen steigt unregelmäßig bis etwa 20% Bi, bleibt auf derselben Höhe bis 40%, nimmt bis zum Eutektikum (56.5% Bi) langsam und bis 70% stärker zu, fällt langsam bis 87.5%, schneller bis 100%. Die höchste Härtung von Pb durch Bi (20%) beträgt 230%, die von Bi durch Pb (30%) 165%. Nach langsamer Abkühlung der Legierungen ändert sich die Härte viel gleichmäßiger. Sie steigt bis 5% Bi, dann außerordentlich wenig bis 30% und sanft bis 70%, fällt darauf schwach bis 90% und schnell bis 100%. Im einzelnen Brinell-Härte (20 kg, 4 mm, 20 Sek.) [I. und II. Bedeutung wie oben; Fehlergrenzen im Original]:

|      |     |     |     |     |     |     |     |     |      |      |      |      |     |
|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|------|------|-----|
| % Bi | 0   | 2.5 | 5   | 10  | 15  | 20  | 30  | 40  | 56.5 | 80   | 87.5 | 95   | 100 |
| I.   | 4.1 | 5.2 | 6.3 | 6.7 | 7.3 | 9.3 | 9.3 | 8.7 | 10.6 |      | 13.1 | 10.3 | 8.5 |
| II.  | 4.0 | 5.0 | 6.0 | 6.1 | 6.0 | 7.0 | 7.0 | 8.0 | 11.0 | 12.5 |      | 10.2 | 8.2 |

Lagern (3 Monate) bewirkt keinen wesentlichen Abfall der Härte (abgeschreckt). GOEBEL (392, 391). Dm. des Eindrucks durch eine Kugel von 5 mm Dm. bei 100 kg Belastung im sehr langsam abgekühlten Eutektikum 2.87, im Schalenguß 2.84 mm. PORTEVIN (507).

$\beta$ ) Verhalten gegen Wärme. — Zu S. 718, letzte Zeile. — Schmp. für  $Pb_2Bi$   $180^\circ$  und  $125^\circ$ ,  $PbBi$   $146^\circ$  und  $125.6^\circ$ ,  $PbBi_2$  etwa  $140^\circ$  und  $124^\circ$ ,  $PbBi_4$  etwa  $200^\circ$  und  $125^\circ$ ,  $PbBi_3$  etwa  $170^\circ$  und  $120^\circ$ . WIEDEMANN. [Formeln keine Verbb.]

Zu S. 719, Z. 4 v. u. im 1. Absatz. — Beim Erwärmen erfolgt Ausdehnung. Diese nimmt bei  $Pb_2Bi$  zwischen  $120^\circ$  und etwa  $136^\circ$  schwach zu, dann stärker, ist am größten bei etwa  $180^\circ$ , wonach sie stark abfällt. Sie ist bei  $PbBi$  zwischen  $127^\circ$  und  $132^\circ$  stark und nimmt dann in einem verhältnismäßig kleinen Temp.-Intervall zunächst schwach zu, darauf langsam ab.  $PbBi_2$  ändert zwischen  $126^\circ$  und  $133^\circ$  das Vol. stark, entsprechend einem teilweisen Schm., und dehnt sich über dem Schmp. zunächst wenig, dann konstant stark aus. Auch  $PbBi_4$  dehnt sich zwischen  $120^\circ$  und  $136^\circ$  infolge des Schm. stark aus. Bei  $PbBi_3$  folgt auf teilweises Schm. zwischen  $125^\circ$  und  $130^\circ$  immer langsamer werdende scheinbare Ausdehnung, von  $172^\circ$  bis  $204^\circ$  starkes Zusammenziehen. Die Abkühlung von  $Pb_2Bi$  zeigt bei  $180^\circ$  einen fast völligen Stillstand, dann ziemlich langsames Sinken und bei  $125^\circ$  neuen Stillstand. Bei  $PbBi$  sinkt nach einem ersten Stillstand bei etwa  $146^\circ$  und etwas tiefer das Thermometer unter  $125^\circ$  bis  $122^\circ$  und steigt dann auf  $125.6^\circ$  (längere Zeit konstant).  $PbBi_2$  weist bei  $124^\circ$  Stillstand auf,  $PbBi_4$  bei etwa  $200^\circ$  und bei  $125^\circ$ . Dazwischen ist die Abkühlung bei den höhern Temp. wesentlich langsamer als sie nach den Beobachtungen über  $205^\circ$  sein sollte.  $PbBi_3$  zeigt zwischen  $122^\circ$  und  $119^\circ$  fast völligen Stillstand. WIEDEMANN.

Zu S. 719, Ende des 1. Absatzes. — D., daraus ber. kubischer Ausdehnungskoeffizient ( $\beta$ ) und Viskositätskoeffizient ( $\eta$ ) nach R. ARPI (*Intern. Z. Met.* 5, (1914) 164, 157):

| Bi    |        | D. bei      |             |             | $\beta$ | $\eta$ bei  |             |             |
|-------|--------|-------------|-------------|-------------|---------|-------------|-------------|-------------|
| At.-% | Vol.-% | $300^\circ$ | $400^\circ$ | $500^\circ$ |         | $300^\circ$ | $400^\circ$ | $500^\circ$ |
| 20.3  | 21.5   | 10.46       | 10.37       | 10.29       | 0.00008 | 0.0162      | 0.0143      | 0.0136      |
| 39.8  | 41.5   | 10.33       | 10.24       | 10.15       | 0.00009 | 0.0148      | 0.0136      | 0.0128      |
| 60.0  | 61.7   | 10.21       | 10.11       | 10.02       | 0.00010 | 0.0142      | 0.0130      | 0.0123      |
| 79.9  | 81.0   | 10.10       | 9.99        | 9.88        | 0.00012 | 0.0134      | 0.0126      | 0.0120      |

Ueber D. bei  $400^\circ$  s. a. VICENTINI u. OMODEI bei LANDOLT-BÖRNSTEIN (*Tabellen, 4. Aufl., Berlin* 1912).

$\gamma$ ) Magnetische und elektrische Eigenschaften. — Zu S. 719, Z. 5 im 2. Absatz. — SENEPÄ auch *Arch. phys. nat.* [4] 35, (1913) 63.

Zu S. 719, Ende des 2. Absatzes. — Ueber verschiedene thermo- und galvanomagnet. Effekte s. a. die Zusammenfassung bei H. ZAHN (*Jahrb. Rad.* 5, (1908) 201, 204).

Zu S. 719 vor Z. 3 v. u. — Kurve nach MATTHIESSEN auch bei W. GUERTLER (*Jahrb. Rad.* 5, (1908) 61).

Zu S. 720, nach Z. 4 v. u. — EMKK. der Kette  $Cd/n.CdSO_4/Pb_xBi_{1-x}$  bei Zimmertemp. nach KREMANN u. LANGBAUER:

| EMK. | %     | Bi     | 10    | 25    | 50    | 75    | 90    | 95    | 98    | 100   |
|------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|      |       | Anfang | 0.137 | 0.137 | 0.143 | 0.159 | 0.153 | 0.159 | 0.166 | 0.540 |
| Ende | 0.149 | 0.149  | 0.153 | 0.155 | 0.170 | 0.196 | 0.515 | 0.610 |       |       |

d) Chemisches Verhalten. — Zu S. 721, Z. 6 v. o. —  $H_2SO_4$  greift (beim Konzentrieren) Bi-haltiges Pb bei niedrigerer Temp. als reines an. TH. FRENCH (*Met. Ind. Lond.* 21, (1922) 196; *Chem. Met. Engng.* 27, (1922) 219).

Auf S. 721 ist nach dem 2. Absatz einzufügen:

A<sup>a</sup>. Sauerstoffverbindungen. — Im System  $PbO-Bi_2O_3$  ergeben sich thermisch und mkr. die Verbb.  $2PbO, Bi_2O_3$  bei  $625^\circ$ ,  $2PbO, 3Bi_2O_3$  bei  $686^\circ$  und  $PbO, 4Bi_2O_3$  bei  $695^\circ$ ; letztere in Schmelze unbeständig. L. BELLADEN (*Gazz. chim. ital.* 52, (1922) II, 160).

B. Schwefelverbindungen.  $x\text{Pb}_x\text{yBi}_2\text{S}_3$ . *Bleisulfobismutite*. — Zu S. 721, Z. 1 im 3. Absatz. — Ueber den Zusammenhang der Formeln mit denen anderer Sulfosalze s. G. CÉSARO (*Bull. soc. franç. minér.* 38, (1915) 41, 71).

Zu S. 721, Ende des 3. Absatzes. — Die natürlichen sind nicht isomorph mit den Sulfobismutiten des Cu und Ag, bilden mit ihnen aber teilweise Doppelsalze. W. F. FOSHAG (*Am. J. sci. (Sill.)* [5] 1, (1921) 446).

Auf S. 722 ist vor Abschnitt d) einzufügen:

c<sup>a</sup>) 5 : 4.  $\text{Pb}_5\text{Bi}_8\text{S}_{17}$ . — *Wismutplagionit*. — Dunkel graubraun. D. 5.35. Härte 2.8. — Gef. in dcm aus Wickes (Jefferson Co., Mont.) 30.21% PbS, 1.25 FeS<sub>2</sub>, Spnr CuS, Ag<sub>2</sub>S und As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, 3.37 Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, 45.62 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, 18.88 Unl., Summe 99.33, — nach Abzug der Verunreinigungen und Umrechnung auf 100: 38.13 PbS, 4.26 Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, 57.61 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, — Sb als Bi gerechnet: 37.34 PbS, 62.66 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (ber. 36.87, 63.13). E. V. SHANNON (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 49, (1920) 168).

d) 1 : 1.  $\text{PbBi}_2\text{S}_4$ . *Bleiwismutglanz*. — Zu S. 722, Z. 3 von Abschnitt d). — Längliche Prismen oder tief geriefte Kriställchen in Drusen. Sieht wie Wismutglanz aus. Strich schwarz oder bräunlich schwarz. Härte etwa 2.5. E. V. SHANNON (*J. Wash. Acad.* 11, (1921) 298).

Zu S. 722, Ende von Abschnitt d). — Gef. in dem aus der Belsazzar-Grube, Quarzberg-Bezirk, Boise Co., Idaho, 23.93% Pb, 53.59 Bi; außerdem Fe, Cu, Sb in kleinen Mengen. SHANNON.

E. Blei und Wismut mit Kohlenstoff sowie mit den Metallen. b) *Mit Baryum*. — Zu S. 724, Ende des vorletzten Absatzes. — Pb mit 5% Ba [S. 579] und höchstens 3% Bi hat eine höhere Fließgrenze als Pb-Ba. METALLBANK u. METALLURG. GES. A.-G. (*D. R.-P.* 366 189, 2. 12. 1917).

g) *Mit Antimon*. g<sup>1</sup>) *Allein*. — Zu S. 725, Z. 1 im 4. Absatz. — Etwas Sb macht im Gefüge von Pb-Bi [S. 924] die Dendriten regelmäßiger. PORTEVIN (478).

## Blei und Zink.

A. *Zinkblei*. b) *Das System*. — Zu S. 726, Z. 4 v. u. — Beim Erstarren nach dem Gießen in k. Formen tritt Entmischung nur bei 0 bis 0.7% Zn nicht ein. J. GOEBEL (*Z. Met.* 14, (1922) 362).

c) *Physikalische Eigenschaften*. — Zu S. 728, Z. 1 im 2. Absatz. — Zn mit 1.2% Pb krist. wie Zn. Die Schmelzen mit 5 und 10% Pb scheiden parallel gelagerte breite mkr. Blätter aus, zwischen denen sich Pb mit wenig Zn (1.6%) befindet. H. BEHRENS (*Das mkr. Gefüge der Metalle u. Legier.*, Hamburg u. Leipzig 1894, 56).

Zu S. 728, Z. 11 im 2. Absatz. — 0.7% Zn härtet Pb um 25%. GOEBEL.

Zu S. 729, Z. 2 v. u. — Beim Bestreichen des Pb mit Zn wird seine Spannung wenig (0.05 Volt) erhöht (im Gegensatz z. B. znm Bestreichen von Cu, Ag, Au mit Pb, das die Spannung der Edelmetalle auf die des Pb erhöht). G. TAMMANN u. W. WIEDERHOLT (*Z. anorg. Chem.* 125, (1922) 85).

Zu S. 730, Ende des 1. Absatzes. — Erscheinungen beim Aufheben des Kurzschlusses zwischen Pb und Zn in 0.5 mol. Zn-Lsg. [Hinausdiffundieren des Zn aus der beim Kurzschluß entstandenen Legierung]: TAMMANN u. WIEDERHOLT (77, 83).

G. *Leichtmetalle neben Blei und Zink*. b) *Bleizinkbaryum*. — Zu S. 732, Ende des 3. Absatzes v. n. — Pb mit 5% Ba [S. 579] und höchstens 3% Zn hat eine höhere Fließgrenze als Pb-Ba. METALLBANK u. METALLURG. GES. A.-G. (*D. R.-P.* 366 189, 2. 12. 1917).



c) *Calcium mit Zinkblei.* c<sup>1</sup>) *Legierung.* — So lies auf S 732 im vorletzten Absatz und fahre fort: — Bis 6<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Zn erhöhen die Härte von Pb-Ca und veranlassen in der weichen Pb-M. harte zinkreiche Abscheidungen. Demnach als Lagermetall dem Pb-Ca vorzuziehen. METALLBANK u. METALLURG. GES. A.-G. (D. R.-P. 363 126, 17. 1. 1917).

c<sup>2</sup>) *Carbonat.* — Nun folgt Abschnitt c) von S. 732.

d) *Magnesiumhaltiges Bleizink.* d<sup>1</sup>) *Allein.* — So lies im letzten Absatz auf S. 732. — An ihn ist anzufügen:

d<sup>2</sup>) *Mit Baryum.* — Luftbeständiger und fester als d<sup>3</sup>), namentlich von wesentlich höherer Fließgrenze, Härte und Stauchfestigkeit. METALLBANK u. METALLURG. GES. A.-G. (D. R.-P. 363 127, 16. 4. 1918).

d<sup>3</sup>) *Mit Calcium.* — Mg und Zn erhöhen die Luftbeständigkeit von Pb-Ca und geben ihm einen für Lager geeigneteren Schmp. METALLBANK u. METALLURG. GES. A.-G. (D. R.-P. 363 125, 14. 9. 1916).

J. *Vanadiumverbindungen.* a) ZnPb(OH)VO<sub>4</sub>. *Descloizit.* — Zu S. 734, Ende des 2. Absatzes. — Aufbereitetes Erz von der Farm Abenab (Südwest-Afrika), wahrscheinlich mit 4 Abarten, hatte 18.06<sup>0</sup>/<sub>10</sub> ZnO, 51.81 PbO, (1.10 CuO, 0.08 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), 20.60 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Von der Farm Olifantsfontein West nach 2(Zn,Cu)O, 2PbO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 2H<sub>2</sub>O. P. A. WAGNER (*Chem. N.* 127, (1923) 100).

K. *Die übrigen Metalle mit Blei und Zink.* e) *Wismuthaltige Legierungen.* — Zu S. 736, Ende des 2. Absatzes. — Pb-Ba-Lagermetalle können statt Bi und Zn allein [S. 926] beide enthalten. METALLBANK u. METALLURG. GES. A.-G.

## Blei und Cadmium.

A. *Cadmiumblei.* a) *Darstellung.* — Zu S. 736, Z. 3 im 3. Absatz. — Man schm. unter einer Decke aus KCl und LiCl. GOEBEL (388).

Zu S. 736, Ende des 3. Absatzes. — Diffusion von Cd in Pb, das durch Kurzschluß darauf niedergeschlagen ist. G. TAMMANN u. W. WIEDERHOLT (*Z. anorg. Chem.* 125, (1922) 67).

b) *System.* — Zu S. 736, Z. 13 im vorletzten Absatz. — Eutektikum nach den Abkühlungskurven bei etwa 17.5<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Cd. Bei 23<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Cd im Schmelz u. Mk. dunkle Kristalle im hellen Eutektikum. GOEBEL (388).

Zu S. 736, Ende des vorletzten Absatzes. — Die gegenseitige Löslichkeit ist fast Null. C. DI CAPUA (*Atti dei Linc.* [5] 31, (1922) I, 162). [S. a. vorher.]

Zu S. 736, Z. 1 im letzten Absatz. — Eine Unstetigkeit in der Kurve der spez. Gew. der abgeschreckten Legierungen bei 5<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Cd fällt mit der Sättigungsgrenze der Mischkristalle bei der eutektischen Temp. zusammen, eine zweite bei 17.5<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Cd mit dem eutektischen Punkt. Die Kurve der langsam abgekühlten Legierungen zeigt den ersten Knick bei etwa 2.5<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, sodaß bei gewöhnlicher Temp. die Mischkristallgrenze dem Pb näher liegt. GOEBEL (388, 389).

Zu S. 736, Z. 2 v. u. — Die *Härtekurve* entspricht der Konstitution: Sie steigt (bei den langsam abgekühlten Legierungen) steil an bis zur Sättigungsgrenze der Mischkristalle (beobachtet bei 5<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Cd, durch sehr langsame Abkühlung wohl auf 3 bis 4<sup>0</sup>/<sub>10</sub> zu bringen) und dann im Gebiete des mech. Gemenges über das Eutektikum hin sanft geradlinig. GOEBEL (390).

Zu S. 737, Z. 8 v. o. — Die *Kette* ergibt für die Legierungen bei 100 bis 4<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Cd (7 At.-<sup>0</sup>/<sub>10</sub>) die Cd-Spannung, dann einen diskontinuierlichen Abfall auf die Pb-Spannung. R. KREMANN u. A. LANGBAUER (*Z. anorg. Chem.* 127, (1923) 240).

c) *Physikalische Eigenschaften.* — *Mechanische.* — Zu S. 737, Z. 1 im 2. Absatz. — Das Gefüge des langsam erstarrten Eutektikums (ungeätzt) zeigt noch ausgesprochener die bei Pb-Sb [s. 921] erwähnten Kennzeichen. Die Teilchen an der Außenseite der „eutektischen Kolonien“ sind, wie bei Pd-Sn, verdickt. PORTEVIN (478). Das Eutektikum (geätzt mit alkohol. Pikrinsäure) zeigt wegen der hohen Oberflächenspannung der Metalle und der höchsten des Cd helle Kugeln von Cd in dunkelm Blei. F. L. BRADY (*J. Inst. Met.* 28, (1922) 393).

Zu S. 737, nach Z. 6 im 2. Absatz. — Die *spez. Geww.* [s. a. unter b)] sind kleiner als die ber., namentlich bei 5 und 17.5% Cd der abgeschreckten Proben; zwischen 0 und 5, sowie 5 und 17.5 nähern sie sich sehr den ber.; über 17.5% verläuft die Kurve stetig. Beim langsamen Abkühlen wird die D. bei 17.5% Cd viel höher, sonst niedriger, sodaß die Kurve geradliniger verläuft. GOEBEL (388). Im einzelnen spez. Geww. (g/cm) der in k. Formen gegossenen (abgeschreckten) (I) und der langsam abgekühlten (II) Legierungen nach GOEBEL (389):

| % Cd | 0      | 2.5    | 7.5    | 12.5   | 17.5   | 22.5   | 30     | 50    | 70    | 90    | 100   |
|------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|
| I.   | 11.340 | 11.275 | 11.113 | 10.928 | 10.624 | 10.579 | 10.395 | 9.835 | 9.296 | 8.869 | 8.695 |
| II.  | 11.340 | 11.255 | 11.097 | 10.911 | 10.689 | 10.579 | 10.387 | 9.828 | 9.290 | 8.861 | 8.693 |

Zu S. 737, Z. 4 v. u. im 2. Absatz. — Cd wird durch Pb nicht gehärtet. Die *Härte* [s. a. unter b)] des Pb nimmt in den abgeschreckten Legierungen sehr stark (bis 530%), doch ungleichmäßig bis 17.5% Cd zu, bleibt auf dieser Höhe, abgesehen von einer Unterbrechung bei 20%, bis 30%, fällt bis 40% und steigt dann gleichmäßig, zunächst langsamer, darauf steiler bis 100% Cd. Die eutektische Legierung ist ebenso hart wie die mit 90% Cd. Bei langsamem Abkühlen steigt die Härte des Pb durch Cd viel weniger als bei Abschrecken, z. B. durch 5% Cd um 275% gegenüber 325%, durch 17.5% Cd um 325% gegenüber 530%. Dementsprechend ist die Abnahme der Härte abgeschreckter Legierungen beim Lagern bedeutend. GOEBEL (390). Im einzelnen Brinellhärte (20 kg, 4 mm, 20 Sek.) [Bedeutung der Zahlen wie bei D., I<sup>a</sup>. sofort nach Gießen, I<sup>b</sup>. nach 3 Monaten; Fehlergrenzen im Original] nach GOEBEL (389):

| % Cd             | 0   | 2.5  | 7.5  | 12.5 | 17.5 | 22.5 | 30   | 50   | 70   | 90   | 100  |
|------------------|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| I <sup>a</sup> . | 4.1 | 12.0 | 17.1 | 20.3 | 22.0 | 20.1 | 22.1 | 20.7 | 21.6 | 23.1 | 26.0 |
| I <sup>b</sup> . | 4.1 | 10.0 | 13.2 | 14.0 | 14.1 | 13.4 | 14.9 | 17.1 | 18.1 | 21.0 | 25.4 |
| II.              | 4.0 | 9.0  | 11.1 | 12.0 | 13.0 | 12.1 | 13.2 | 14.6 | 16.6 | 19.1 | 23.0 |

Dm. des Eindrucks durch eine Kugel von 5 mm Dm. bei 100 kg Belastung im sehr langsam abgekühlten Eutektikum 2.90, im Schalenfuß 2.51 mm. PORTEVIN (507). Skleroskop-Härte des langsam abgekühlten Eutektikums 17, des in W. abgelöschten 23. F. L. BRADY (*J. Inst. Met.* 28, (1922) 377).

Zu S. 738, Anfang des 2. Absatzes. — Nach Erhitzen auf 100° (5 bis 120 Min.) ist der *el. Widerstand* des Eutektikums (79% Pb) bei 20° größer (0.5 bis 2.7%), dagegen kleiner (0.5 bis 0.7%), wenn vorher und vor der letzten Kaltbearbeitung (Herst. von Draht) erhitzt (2 Stdn. auf 200°) wurde. G. TAMMANN u. K. DAHL (*Z. anorg. Chem.* 126, (1923) 117).

Zu S. 738, Ende des Abschnitts c). — *EMK.* in n. CdSO<sub>4</sub> gegen Cd bei 100 bis 4% (7 At.-%) Cd die des Cd. Dann fällt sie diskontinuierlich auf die des Bleis. R. KREMANN u. A. LANGBAUER (*Z. anorg. Chem.* 127, (1923) 239). Beim Aufheben des Kurzschlusses zwischen Pb und Cd in 0.5 mol. Cd-Lsg. diffundiert Cd aus der beim Kurzschluß entstandenen Legierung heraus. G. TAMMANN u. W. WIEDERHOLT (*Z. anorg. Chem.* 125, (1922) 77, 83).

C. *Blei und Cadmium mit andern Metallen.* h) *Mit Wismut.* h<sup>1)</sup> *Die ternären Legierungen.* a) *Das System.* — Zu S. 740, Ende des 4. Absatzes. — Bei allen Schnitten durch das Raummodell fällt nach den EMKK. der Kette Cd/n.CdSO<sub>4</sub>/(1-g)Cd + g [aBi + (1-a)Pb] bei Zimmertemp. die Spannung,

sobald der Cd-Gehalt unter 4% sinkt, von der des Cd diskontinuierlich auf die des Pb ab. Es ist also für den Spannungsabfall nicht das Verhältnis Cd/Pb maßgebend, sondern Cd/Pb + Bi, d. h. im ternären System wirkt Bi ganz ähnlich wie Pb. Nur bei dem Bi/Pb = 98/2 entsprechenden Schnitt fällt die Spannung unmittelbar auf die des Bi. Dieses Feld liegt etwa 400 Millivolt tiefer als der Pb-Spannung entspricht, deren Feld sich längs der binären Pb-Bi-Legierungen erstreckt. R. KREMANN u. A. LANGBAUER (*Z. anorg. Chem.* 127, (1923) 241).

β) *Einzelheiten und einzelne Legierungen.* — Zu S. 740, Z. 6 v. u. — Die EMK. gegen Cd in n. CdSO<sub>4</sub> fällt von 4 bis 0% Cd diskontinuierlich von der des Cd auf die des Pb. Für den Abfall ist das Verhältnis Cd : (Pb + Bi) maßgebend. KREMANN u. LANGBAUER.

### Blei und Indium.

*Indiumblei.* — Zu S. 742, Z. 10 im 3. Absatz. — Die beiden Bestandteile haben nicht das gleiche Raumgitter, aber das flächenzentriert-kubische des Pb ist sehr ähnlich dem flächenzentriert-tetragonalen des In (a : c = 1:1.06). J. L. HAUGHTON u. G. W. FORD (*Trans. Faraday Soc.* 18, (1922) 112).

### Blei und Zinn.

A. *Bleizinn.* A<sup>1</sup>. *Kristalloides.* a) *Geschichtliches.* — Zu S. 742, Z. 4 im letzten Abschnitt. — Von den Römern mit Pb-Sn gelötete Pb-Röhren sind bei Silchester ausgegraben worden. W. GOWLAND (*Archeologia* 57) bei BRADY (370).

b) *Bildung und Darstellung.* — Zu S. 743, Ende. — Erfinder des Verf. (Darst. 7.) ist I. S. GROFF. S. a. das Referat von E. BREUNING (*Z. Met.* 14, (1922) 303).

c) *Konstitution.* β) *Nichtthermische Befunde.* — Zu S. 748, Z. 5 im 2. Absatz. — Dieser Ueberschuß an Pb oder Sn erstarrt zuletzt und verdickt die Ränder der Pb- oder Sn-Blättchen, ROSENHAIN u. TUCKER, unabhängig von der Abkühlungsgeschwindigkeit. Der verdickte gröber körnige Rand zeigt parallele oder geometrische Musterung infolge herabgesetzter Oberflächenspannung, während der Kern krummlinige Struktur hat. Die mit der Verdickung verbundene Unterkühlung kann weder durch Impfen noch durch Rühren beseitigt werden. BRADY (382).

Zu S. 748, Z. 25 v. u. — Der Verlauf der *Dichten* der in k. Messingformen gegossenen Legierungen ergibt ein mech. Gemenge der Bestandteile ohne merkliche Löslichkeit, auch auf der Pb-Seite. Die Kurven für die langsam abgekühlten und die von 170° abgeschreckten Legierungen haben je 3 Unstetigkeiten. Die erste bei 7.5 bis 10% Sn entspricht der Mischkristallgrenze bei gewöhnlicher Temp., die zweite zwischen 12.5 und 15 bzw. 15- und 18% Sn der bei höherer Temp., die dritte bei 25 bis 30% Sn der B. der Verb. Pb<sub>4</sub>Sn<sub>3</sub>. J. GOEBEL (*Z. Met.* 14, (1922) 364).

Zu S. 748, Z. 19 v. u. — Der Verlauf der *Härte* der langsam abgekühlten Legierungen deckt sich vollständig mit dem thermischen Zustandsdiagramm. Die Kurve steigt bis zur Sättigungsgrenze der Mischkristalle bei gewöhnlicher Temp. (10% Sn) an, fällt dann zur Verb. Pb<sub>4</sub>Sn<sub>3</sub> ab und nimmt darauf gleichmäßig zu. Die von 170° abgeschreckten Legierungen zeigen statt bei 18 schon bei 5% Sn eine Aenderung der Richtung der Härtungskurve, wohl weil die Abkühlungsgeschwindigkeit nicht groß genug war, um die B. der Verb. zu verhindern. GOEBEL (366).

d) *Physikalische Eigenschaften.* α) *Mechanische Eigenschaften.* — Zu S. 749, Ende des vorletzten Absatzes. — Das Eutektikum (Ätzen mit  $\text{AgNO}_3$  färbt Pb dunkel) zeigt abgelöscht für das bloße Auge Stäbchen-*Struktur*, normal lange Platten in gekrümmten oder wellenförmigen Bändern. Durch langes Anlassen auf  $178^\circ$  (eutektische Temp.  $183.3^\circ$ ) oder auch bei sehr langsamem Abkühlen zerfließen die Blätter zu unregelmäßig gestalteten und unregelmäßig verteilten Gebilden und verlieren den Perlmutterglanz. BRADY (378, 395). Das Gefüge des Eutektikums zeigt (mit 25% ig. alkoh. HCl geätzt) „eutektische Kolonien“ in baumförmiger Anordnung, die sich durch stärkere Vergrößerung wie bei Pb-Sb [s. 921] auflösen lassen. Nach der Mitte eines dickern Königs zu gehen die Kolonien auseinander und verschwinden. Die Teilchen an der Außenseite sind verdickt. PORTEVIN (478).

Zu S. 750, Z. 9 v. u. im 1. Absatz. — Die *spez. Geww.* der in k. Formen gegossenen Legierungen, die kleiner als die ber., wenn auch weniger als die ebenso verlaufenden von Pb-Sb sind, nehmen mit wachsendem Sn-Gehalt gleichmäßig ab. Mit dieser Kurve fällt die der langsam abgekühlten Legierungen von 25% Sn ab zusammen. Zwischen 0 und 7.5% sinkt sie bedeutend stärker als diese, nähert sich ihr dann, fällt von 10% ab wie zuerst, wird zwischen 12.5 und 15% parallel verschoben und verläuft so stetig bis 25%. Die drei Unstetigkeiten [vgl. unter c, β)] finden sich auch bei den von  $170^\circ$  auf  $20^\circ$  abgeschreckten Legierungen: eine schwache Verschiebung zwischen 7.5 und 10% Sn, eine sehr ausgeprägte plötzliche Zunahme zwischen 15 und 18% und eine dritte Verschiebung bei 25% Sn. Wärmebehandlung beeinflusst über 30% Sn das Vol. nicht wesentlich, ändert es unter 30% Sn bis 2%. GOEBEL (363). Im einzelnen *spez. Geww.* (g/ccm) der in k. Formen gegossenen [I.], langsam abgekühlten [II.] und von  $170^\circ$  abgeschreckten [III.] Legierungen nach GOEBEL (363):

| % Sn | 0      | 2.5    | 7.5    | 12.5   | 18     | 25    | 40    | 50    | 60    | 70    | 80    | 90    | 100   |
|------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| I.   | 11.340 | 11.195 | 10.887 |        | 10.223 | 9.950 | 9.303 | 8.900 | 8.546 | 8.197 | 7.859 | 7.581 | 7.301 |
| II.  | 11.340 | 11.174 | 10.649 | 10.331 | 9.978  | 9.605 | 9.336 | 8.911 | 8.531 | 8.170 | 7.858 | 7.600 | 7.306 |
| III. | 11.337 | 11.150 | 10.796 | 10.400 | 10.238 | 9.770 | 9.294 | 8.900 | 8.513 | 8.163 | 7.840 | 7.589 | 7.298 |

Zu S. 750, nach Z. 2 v. u. — [*Härte.*] Dm. des Eindrucks durch eine Kugel von 5 mm Dm. bei 100 kg Belastung im sehr langsam abgekühlten Eutektikum 2.37, im Schalenguß 2.10 mm. PORTEVIN (507).

Zu S. 751, nach Z. 4 v. o. — Die Härte des Pb erfährt beim Gießen der Legierungen in k. Formen bis 15% Sn eine starke Steigerung (um 300%), die sehr wenig zunimmt, dann sinkt bis zu einem niedrigsten Wert bei der eutektischen Zus. (25% bei 60% Sn), schnell wächst bis 85% Sn (450% der Härte des Pb) und schließlich schnell abfällt. Die langsam abgekühlten Legierungen zeigen bis 5% Sn schnell eine fast ebenso große Härtung des Pb wie die in k. Formen gegossenen. Sie erreicht einen Höchstwert bei 10% Sn (225%), weist zwischen 15 und 30% ein lang gestrecktes Minimum (170%, jedenfalls infolge der B. von  $\text{Pb}_4\text{Sn}_3$ ) und zwischen 70 und 80% einen Höchstwert (etwa 325%) auf, worauf sie abfällt. Nach Abschreckung von  $170^\circ$  auf  $20^\circ$  steigt die Härtekurve bis 5% Sn sehr steil an, fällt bis 15%, behält das Mindestmaß bis 25%, erreicht einen Höchstpunkt zwischen 40 und 50%, fällt zum Eutektikum ab, strebt einem Höchstwert zwischen 70 und 90% Sn zu und sinkt dann. Dreimonatiges Lagern der in k. Formen gegossenen Proben vermindert die Härte der unter- und übereutektischen Legierungen, nicht die des Eutektikums. Sie steigt demnach bis 5% Sn steil, sinkt etwas bis 10%, nimmt gleichmäßig zu über den ursprünglichen Wert des Eutektikums bis 75% Sn, bleibt auf gleicher Höhe bis 95% und sinkt stark bis 100%. GOEBEL.

Im einzelnen Brinellhärte (20 kg, 4 mm, 20 Sek.) [Bedeutung der Zahlen wie bei der D., I. sofort nach Guß, P. nach 3 Monaten; Fehlergrenzen im Original] nach GOEBEL (363):

| % Sn | 0   | 2.5 | 7.5  | 12.5 | 18   | 25   | 40   | 50   | 60   | 70   | 80   | 90   | 100 |
|------|-----|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|
| I.   | 4.1 | 6.2 | 10.3 |      | 11.6 | 12.2 | 13.0 | 14.7 | 10.5 | 16.0 | 17.5 | 17.0 | 5.3 |
| P.   | 4.1 |     |      |      | 9.7  | 8.8  | 9.1  | 9.3  | 11.0 | 13.0 | 14.0 | 14.1 | 5.4 |
| II.  | 4.0 | 6.0 | 8.1  | 8.7  | 7.8  | 8.4  | 10.0 | 10.1 | 13.0 | 13.1 | 13.0 | 12.0 | 5.0 |
| III. | 4.1 | 7.0 | 9.8  | 8.4  | 7.2  | 6.9  | 12.0 | 12.1 | 11.0 | 13.0 | 13.0 | 13.1 | 5.3 |

Zu S. 751, Z. 3 v. u. im 1. Absatz. — Skleroskop-Härte für das langsam abgekühlte Eutektikum 8, das in W. abgelöschte 11. F. L. BRADY (*J. Inst. Met.* 28, (1922) 377).

f) *Verwendung.* — Zu S. 761, Z. 8 im 2. Absatz. — Guter Pewter für Ziergegenstände besteht im wesentlichen aus Sn mit höchstens 20% Blei. A. H. MUNDEY, C. C. BISSETT u. J. CARTLAND (*J. Inst. Met.* 28, (1922) 159).

Zu S. 761, Z. 14 im 2. Absatz. — Schnellot aus 2 T. Pb und 1 T. Sn (auch wohl 1% Sb) beginnt 60° über dem Enderstarrungspunkt des Eutektikums (180°) fest zu werden. Zinnarbeiterlot, muß schneller fest werden, dabei leicht schmelzbar und fl. sein. Am besten wäre deshalb die eutektische Legierung mit 33.5% Pb. Gewöhnlich nimmt man solches mit 50 Pb und mehr. MUNDEY, BISSETT u. CARTLAND (159).

B. *Sauerstoffhaltige Körper.* a) *Bleistannit (?) und Zinnplumbit (?)*. — So lies auf S. 761 im 4. Absatz, Z. 1.

Zu S. 761, Ende des 4. Absatzes. — Nach den Verff. zur Darst. von Silberplumbit konnte keine best. Verb. erhalten werden. S. GLASSTONE (*J. Chem. Soc.* 121, (1922) 65).

J. *Antimon mit Blei und Zinn.* a) *Bleizinnantimon.* α) *Herstellung und Gießen.* — Zu S. 766, Ende des vorletzten Absatzes. — Zur Reinigung von Letternmetall wird eine gelinde Thermitwrkg. benutzt. Die Verunreinigungen werden auf Kosten geeigneter Metalloxyde oxydiert, sofort von einem Flußmittel gel. und abgestrichen. MUNDEY, BISSETT u. CARTLAND (159).

β) *Konstitution.* — Zu S. 767, Z. 10 v. u. im 1. Absatz. — Die meisten Legierungen haben ein Eutektikum 87 bis 87.5% Pb, 2.5 bis 3 Sn, 10 Sb bei 238°. A. H. MUNDEY, C. C. BISSETT u. J. CARTLAND (*J. Inst. Met.* 28, (1922) 153).

γ) *Farbe, Gefüge und Dichte.* — Zu S. 768, Z. 5 v. u. — Die Legierung aus 80% Pb, 5 Sn, 15 Sb (*Magnolia-Metall*) hat harte würfelförmliche Sn-Sb-Kristalle (γ) in der Grundmasse des ternären Eutektikums. MUNDEY, BISSETT u. CARTLAND (148).

Zu S. 768, Z. 2 v. u. im 1. Absatz. — Im Gefüge bildet das binäre Eutektikum [Sn-Sb?] Pseudowürfel als äußere Hülle. Bei langsamem Abkühlen einer Legierung aus 76% Pb, 14 Sn, 10 Sb erscheinen die regulären Kristalle der Bestandteile des Eutektikums in diesem als Dendriten. A. M. PORTEVIN (*Engng.* 115, (1923) 478).

δ) *Mechanische Eigenschaften.* — Zu S. 768, nach Z. 3 v. u. — Nach MUNDEY, BISSETT u. CARTLAND (149, 153, 155, 156):

| Nr. | Zus. in % |    |    | Brinellhärte<br>(10 mm, 500 kg) | Zugfestigkeit<br>kg/qmm | Dehnung<br>% | Fließgrenze<br>kg/qmm | Stauchung<br>um 50%<br>durch kg/qmm |
|-----|-----------|----|----|---------------------------------|-------------------------|--------------|-----------------------|-------------------------------------|
|     | Pb        | Sn | Sb |                                 |                         |              |                       |                                     |
| 1.  | 87        | 3  | 10 | 24.5                            | 7.19                    | 2.1          | 4.06                  | 21.7                                |
| 2.  | 82        | 3  | 15 | 24.3                            | 6.06                    | 0.7          | 4.71                  | 20.7                                |
| 3.  | 80        | 5  | 15 | 24.9                            | 7.36                    | 2.8          | 5.64                  | 21.0                                |
| 4.  | 77        | 8  | 15 | 29.9                            | 7.96                    | 0.7          | 5.04                  | 21.2                                |
| 5.  | 72        | 9  | 19 | 31.2                            | 7.16                    |              | 5.68                  | 21.1                                |

1. Linotypmetall. — 2. u. 5. Stereotypmetalle. — 3. Magnolia-Lagermetall. — 4. Monotypmetall.

Zu S. 770, Ende des 1. Absatzes. — Walzen macht Lettermetalle vorübergehend weicher (Verminderung der Brinellhärte von 28.4 auf 27.5), macht sie zäher und biegsamer. MUNDEY, BISSETT u. CARTLAND (158).

η) *Anwendung.* — Zu S. 772, Z. 1 im 2. Absatz. — Lettermetalle haben im allgemeinen 5 bis 20% Sn und 25 bis 30 Sb, Stereotypmetalle im besondern 3 bis 10 Sn und 15 (auch 19) Sb; Ausschließungsmetall 3 Sn, 15 Sb. MUNDEY, BISSETT u. CARTLAND (152, 156, 157).

L. *Wismut mit Blei und Zinn.* a) *Die ternären Legierungen.* a<sup>1</sup>) *Allgemeines und Vergleichendes.* γ) *Eigenschaften.* γ<sup>2</sup>) *Thermisches.* — Zu S. 777, Z. 6 v. u. — Das Eutektikum zeigt bei gleich bleibender Temp. Zusammenziehungen, deren Größe und Geschwindigkeit von der Temp. abhängig ist. K. GILBERT (*Z. Met.* 14, (1922) 253).

d) *Antimon mit Pb-Sn-Bi.* — Zu S. 780, Z. 4 im 2. Absatz. — Dem Magnolia-Lagermetall (80% Pb, 5 Sn, 15 Sb) wird zuweilen etwas Bi zugesetzt. MUNDEY, BISSETT u. CARTLAND (148).

M. *Zink mit Blei und Zinn.* c) *Antimon mit Bleizinnzink.* — Zu S. 783, Z. 8 im 3. Absatz. — Zn löst sich nicht in Pb-Sn-Sb, sammelt um sich Teilchen der Sn-Sb-Verb. und führt sie nach oben. MUNDEY, BISSETT u. CARTLAND (158).

N. *Cadmium mit Blei und Zinn.* c) *Wismut mit Bleizinncadmium.* c<sup>1</sup>) *Allein.* ε) *Schmelzen.* — Zu S. 788, Z. 10 im 2. Absatz. — Brechungsindex von geschm. Wood-Metall 0.397, Absorptionskoeffizient 1.78, beide unabhängig von der Temp. A. K. ÅSTER (*Phys. Rev.* [2] 20, (1922) 349).

## Blei und Thallium.

A. *Thalliumblei.* a) *Allgemeines.* α) *Herstellung.* — Zu S. 789, Z. 5 v. o. — Schm. der Bestandteile in H-Atm. W. GUERTLER u. A. SCHULZE (*Z. physik. Chem.* 104, (1923) 283).

β) *Konstitution.* — Zu S. 790, Z. 4 v. u. im 1. Absatz. — Die Kurve des el. Widerstandes in Abhängigkeit von der Temp. ergibt Mischkristalle von Pb mit Tl in der α-, β- und einer in freiem Zustande nicht bekannten regulären Form; keinen Hinweis auf die Verb. PbTl<sub>2</sub>. Die Mischkristalle mit 0 bis 6% Pb erleiden Umwandlung bei 234° bis 140°. Bei 140° zerfällt der Mischkristall mit 6.5% Pb in einen gesättigten mit 5.8% Pb und das Endglied der bleireichen Reihe. GUERTLER u. SCHULZE (293, 292). Die Mischungslücke reicht bei 250° von 6 bis 22% Pb, bei 150° von 6 bis 20%, darunter von 5 bis 20%. GUERTLER u. SCHULZE (300).

γ) *Physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 791, Z. 4 v. u. im 1. Absatz. — Zu Drähten nur von 0.5 bis 1 mm Dm. ausziehbar. Zerreißfestigkeit sehr gering. GUERTLER u. SCHULZE (283).

Zu S. 792, Ende des 1. Absatzes. — Die Kurven des el. Widerstandes in Abhängigkeit von der Temp. (0° bis 260°) verlaufen von 100 bis 22.5% Pb geradlinig, von 20 bis 6.5% Pb bei Berechnung nach der Meth. der kleinsten Quadrate mit einem Knick zwischen 130° und 150°, unter 6% Pb deutlich diskontinuierlich. Diesen Kurven entsprechen die der Temp.-Koeffizienten. GUERTLER u. SCHULZE (290).

# Lehrbuch der allgemeinen, physikalischen und theoretischen Chemie

In elementarer Darstellung für Chemiker, Mediziner, Botaniker,  
Geologen und Mineralogen

Von

**F. W. Küster (†) und A. Thiel**

I. Band:

## Stöchiometrie und chemische Mechanik

S. 1—576 bearbeitet von **F. W. Küster**. S. 577 bis Schluß bearbeitet von **A. Thiel**

Mit 147 Abb. und 2 Tafeln. 1913. M. 18,—, geb. M. 21,—.

II. Band:

## Energetik und Verwandtschaftslehre

und Nachtrag zu Band I

Bearbeitet von **Dr. A. Thiel**, o. ö. Professor an der Universität Marburg

Mit 38 Abb. und 4 Tafeln. 1923. M. 22,—, geb. M. 25,—.

---

## Lehrbuch der Pharmazeutischen Chemie

von **Dr. Max Scholtz**, a. o. Professor der pharmazeutischen Chemie an der  
Universität Greifswald.

I. Band: Anorganischer Teil.

Mit 56 Abbildungen und einer Spektraltafel. M. 10,60, geb. 13,—.

II. Band: Organischer Teil.

Mit 26 Abbildungen. M. 12,40, geb. M. 15,—.

---

## Lehrbuch der Photochemie

von **Alfred Benrath**.

M. 5,50.

---

## Chemische Übungen für Mediziner

von **Wilhelm Strecker**.

3./4. Aufl. Kart. M. 3,—.

---

## Chemische Experimentierübungen

für Studierende und Lehrer von **Max Dittrich**.

M. 5,—, geb. M. 7,—.

---

## Die Terpene und Campherarten

von **Konrad Bartelt**.

M. 10,—.

# Handbuch der Regionalen Geologie

herausgegeben von

**G. Steinmann** und **O. Wilckens.**

Bisher erschienene Hefte:

1. **Dänemark** von *Dr. N. V. Ussing* †, o. ö. Professor an der Universität Kopenhagen. M. 1,75. (Band I, 2.)
2. **Island** von *Dr. H. Pjeturss* in Reykjavik. M. 1,25. (Band IV, 1.)
3. **The Philippine Islands** by *Warren D. Smith*, Ph. D., Chief of the Division of Mines, Bureau of Science, Manila. With a chapter on the lithology by *J. P. Iddings*, U. S. Geological Survey. M. 1,25. (Band VI, 5.)
4. **Die mittelatlantischen Vulkaninseln** von Prof. *Dr. C. Gagel*, Landesgeologe an der Königl. Geol. Landesanstalt und Dozent an der Bergakademie in Berlin. M. 1,50. (Band VII, 10.)
5. **New Zealand and Adjacent Islands** by *P. Marshall*, M. A., D. Sc.; F. G. S., F. R. G. S., Professor of Geology und Mineralogy, University of Otago, Dunedin, N. Z. M. 3,50. (Band VII, 1.)
6. **Madagascar** par Dr. ès sc. *Paul Lemoine*, Chef des Travaux de Géologie au Laboratoire colonial du Muséum d'histoire naturelle, Préparateur de géologie appliquée à l'école des mines. M. 2,50. (Band VII, 4.)
7. **La Péninsule Ibérique. A. Espagne** par *Robert Douvillé* †, Dr. ès sc., Préparateur de géologie à l'école des mines. M. 8,—. (Band III, 3.)
8. **Persien** von *A. F. v. Stahl* in Unsirkko (Finnland). Mit 2 Karten. M. 5,60. (Band V, 6.) M. 3,—. (Band V, 6.)
9. **Oceania** by *P. Marshall*, M. A., D. Sc.; F. G. S., F. R. G. S., Professor of Geology and Mineralogy, University of Otago, Dunedin N. Z. M. 2,—. (Band VII, 2.)
10. **Armenien** von *Felix Oswald*, D. Sc., B. A., F. G. S., Probate Registrar in Nottingham, England. Uebersetzt von Prof. Dr. O. Wilckens, Bonn. Mit 3 Karten und 1 Tafel Profile. M. 3,—. (Band V, 3.)
11. **United States of North America** by *Eliot Blackwelder*, Professor of Geology, University of Wisconsin, Madison Wis. M. 11,—. (Band VIII, 2.)
12. **Niederlande** von Prof. *Dr. G. A. F. Molengraaff* und Dr. jur. Dipl.-Ing. *W. A. J. M. van Waterschoot van der Gracht*, Director des Staatlichen Instituts für die geologische Erschließung der Niederlande. M. 4,—. (Band I, 3.)
13. **Fennoskandia** (Skandinavien und Finnland) von *A. G. Högbom*, Professor an der Universität Upsala. M. 9,50. (Band IV, 3.)
14. **Afrique occidentale** par Dr. ès sc. *Paul Lemoine*, Chef des travaux de Géologie au Laboratoire colonial du Muséum d'histoire naturelle à Paris Préparateur de Géologie appliquée à l'École des Mines. — **English Colonies on West coast of Africa and Liberia** by *John Parkinson*, M. A., F. G. S. in Great Shalford, Cambr. M. 4,50. (Band VII, 6a.)
15. **Antarktis** von Dr. *O. Nordenskjöld*, Professor an der Universität Göteborg. M. 2,—. (Band VIII, 6.)
16. **Balkanhalbinsel: A. Die Küstenländer Österreich-Ungarns** von Dr. *R. Schubert* † (Wien). M. 3,—. (Band V, 1a.)
17. **Syrien, Arabien und Mesopotamien** von Dr. *Max Blanckenhorn* (Marburg a. d. L.). M. 7,—. (Band V, 4.)



18. Die österreichischen und deutschen Alpen bis zur alpino-dinarischen Grenze (Ostalpen) von Prof. Dr. *Franz Heritsch* (Graz). M. 7,—. (Band II, 5a.)
  19. Zentralasien von Dr. *Kurt Leuchs*, Prof. an der Universität München. M. 6,—. (Band V, 7.)
  20. The British Isles by *P. G. H. Boswell*, *Grenville A. J. Cole*, *Arthur Morley Davies*, *Charles Davison*, *John W. Evans*, *J. Walter Gregory*, *Alfred Harker*, *Owen Thomas Jones*, *Percy Fry Kendall*, *Linsdall Richardson*, *William Whitehead Watts*, *H. J. Osborne White*. Local Editor: *J. W. Evans*. With an Appendix: The Channel Islands by *John Parkinson*. M. 16,—. (Band III, 1.)
  21. Grönland von *O. B. Bögild*. M. 1,80. (Band IV, 2a.)
  22. Kleinasien von *A. Philippson*. Mit 3 Tafeln. M. 8,50. (Band V, 2.)
  23. Aegypten von Prof. Dr. *Max Blanckenhorn* (Marburg a. d. L.). Mit 30 Figuren und 3 Tafeln. M. 11,—. (Band VII, 9.)
  24. Die nordatlantischen Polarinseln von Dr. *Otto Nordenskjöld*, Professor an der Universität Göteborg. M. 1,50. (Band IV, 2b.)
  25. Kaukasus von *A. F. v. Stahl* in Uusikirkko (Finnland). Mit 10 Tafeln. M. 3,—. (Band V, 5.)
- 

## Atlas der Krystallformen

Von

Victor Goldschmidt.

9 Text- und 9 Atlasbände geb. M. 490,—.

---

## Beiträge zur Krystallographie und Mineralogie

Herausgegeben von Victor Goldschmidt.

Band I M. 24,—.

Band II, Heft 1/2 M. 13,50.

---

## Der Diamant.

Von

A. v. Fersmann und V. Goldschmidt.

Mit Atlas von 43 teils farbigen Tafeln.

M. 12,—.

---

## Materialien zur Naturphilosophie

Von

Victor Goldschmidt.

- I. Philosophie und Naturphilosophie. M. 1,80.
- II. Materialien zur Musiklehre I. M. 5,—.

Gmelin-Kraut's  
**Handbuch der anorganischen Chemie.**

Unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen

herausgegeben von

**C. Friedheim,**

weiland o. ö. Prof. an der Universität Bern

und

**Franz Peters,**

Dr. phil., Professor, Dozent an der Bergakademie in Berlin.

Siebente, gänzlich umgearbeitete Auflage.

---

Verzeichnis der erschienenen Bände:

- I, 1. Sauerstoff, Ozon, Wasserstoff, Edelgase, Stickstoff, Schwefel, Selen. M. 45,—, geb. M. 52,50.
- I, 2. Fluor, Chlor, Brom, Jod. M. 25,—, geb. M. 32,50.
- I, 3. Phosphor, Bor, Kohlenstoff. M. 48,—, geb. M. 55,50.
- II, 1. Kalium, Rubidium, Cäsium, Lithium, Natrium. M. 27,—, geb. M. 34,50
- II, 2. Barium, Strontium, Calcium, Magnesium, Beryllium, Aluminium. M. 39,—, geb. M. 46,50.
- III, 1. Titan, Silicium, Chrom, Chromlake, Wolfram, Molybdän, Uran. M. 83,—, geb. M. 90,50.
- III, 2. Radioaktive Stoffe, Vanadin, Mangan, Arsen, Antimon, Tellur, Wismut. M. 60,—, geb. M. 67,50.
- IV, 1. Zink, Cadmium, Indium, Gallium, Germanium, Zinn, Thallium. M. 56,—, geb. M. 63,50.
- IV, 2. Blei. M. 50,—, geb. M. 57,50.
- IV, 3. Eisen, erscheint im Sommer 1924 beginnend in Lieferungen.
- V, 1. Nickel, Kobalt, Kobaltlake, Kupfer. M. 84,—, geb. M. 91,50.
- V, 2. Silber, Gold, Quecksilber. M. 92,—, geb. M. 99,50.
- V, 3. Platin. M. 54,—, geb. M. 61,50.
- VI. Im Druck.



## Anordnung des ganzen Werkes:

- Band I. 1. Abt.: Sauerstoff, Ozon, Wasserstoff, Edelgase, Stickstoff, Schwefel, Selen.  
 2. .. Fluor, Chlor, Brom, Jod.  
 3. .. Phosphor, Bor, Kohlenstoff.
- Band II, 1. .. Kalium, Rubidium, Cäsium, Lithium, Natrium.  
 2. .. Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium, Beryllium, Aluminium.
- Band III, 1. .. Titan, Silicium, Chrom, Wolfram, Molybdän, Uran.  
 2. .. Radioaktive Stoffe, Vanadin, Mangan, Arsen, Antimon, Tellur, Wismut.
- Band IV, 1. .. Zink, Cadmium, Indium, Gallium, Germanium, Zinn, Thallium.  
 2. .. Blei.  
 3. .. Eisen, 1. Hälfte.  
 4. .. Eisen, 2. Hälfte.
- Band V, 1. .. Nickel, Kobalt, Kupfer.  
 2. .. Silber, Gold, Quecksilber.  
 3. .. Platin.  
 4. .. Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium.
- Band VI, 1. .. Zirkonium, Thorium, Niob, Tantal, Seltene Erdmetalle im allgemeinen.  
 2. .. Lanthan, Cerium, Praseodym, Neodym, Didym, Samarium, Scandium, Yttrium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium, Lutetium, Celtium, Hafnium.

Die Abschnitte über die Elemente, deren Namen fett gedruckt, sind bereits erschienen oder werden in nächster Zeit vollendet sein.

Bei jedem Element werden lediglich die Verbindungen mit allen vorher angeführten Elementen in der angegebenen Reihenfolge behandelt; nur die Wasserstoffverbindungen werden vor den Sauerstoffverbindungen aufgeführt. Als Beispiel sei also unter den Verbindungen des Bleis zuerst die mit Wasserstoff und dann die Reihe nach diejenigen bis zu den Verbindungen mit Thallium, nicht aber die Verbindungen mit sämtlichen auf Blei folgenden Elementen, Eisen etc. besprochen werden bei diesen Elementen besprochen.