

Sitzungsberichte

der

mathematisch - physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

1872. Heft II.

München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1872.

In Commission bei G. Franz.

Herr Vogel trägt vor:

„Ueber die spontane Zersetzung einer
Bleilegirung.“

Aus dem Münzkabinet der kgl. Universität sind mir einige Abgüsse von Münzen zugekommen, welche eigenthümliche Veränderungen zeigten. Die Abgüsse von dunkler, beinahe schwarzer Farbe, waren an einigen Stellen mit Oxydationsexcrenzen behaftet, bei anderen war die Veränderung schon soweit vorgeschritten, dass die Continuität der Masse nicht mehr bestand und das Metall zu einem groben Pulver zwischen den Fingern zerbröckelt werden konnte. Dabei hatte der Abguss die flache Form verloren und ergab sich nach einer Seite hin gekrümmt.

Offenbar war in allen Fällen die Zersetzung von einem beschränkten Punkte ausgegangen und hatte sich von da aus durch die übrige Masse verbreitet.

Unter dem Mikroskope zeigte sich selbst der frische Bruch der Fragmente durch und durch von grauer Farbe; in dieser grau gefärbten Masse waren metallisch glänzende Flitter eingestreut; eine deutliche Krystallisation d. h. Krystallform konnte nicht bemerkt werden.

Die Analyse der noch nicht von der Oxydation ergriffenen Stellen dieser Abgüsse ergab die Legirung bestehend aus Blei und Wismuth; von anderen Metallen wie Silber-Zinn, Kupfer, Zink u. dgl. konnte keine Spur nachgewiesen werden.

Die Quantitätsverhältnisse der beiden Metalle, welche die Legierung constituiren, Blei und Wismuth, zeigten sich bei verschiedenen Proben und Exemplaren der Abgüsse sehr wechselnd.

1. Blei 66
Wismuth 34.
2. Blei 86
Wismuth 14
3. Blei 88
Wismuth 12.

Hiernach sind offenbar die Abgüsse zu verschiedenen Zeiten angefertigt.

Bei der Behandlung der zu Pulver zerfallenen Stellen der Abgüsse mit Essigsäure löst sich ein Theil unter lebhaftem Aufbrausen von Kohlensäure; die Menge in Essigsäure löslichen Bestandtheile beträgt, je nachdem eine mehr oder weniger in der Oxydation fortgeschrittene Probe zum Versuche verwendet wird, wechselnd zwischen 20 und 30 proc. Die essigsäure Lösung enthält nicht nur Blei, sondern auch allerdings in geringer Menge Wismuth, zum Beweise, dass beide Metalle an dem Oxydationsvorgange Antheil genommen.

Ich habe bis jetzt in den mir gerade zur Hand stehenden literarischen Quellen keine Angabe gefunden, welche die Beobachtung einer derartigen spontanen Veränderung an einer Blei-Wismuthlegierung voraussetzen liess. Diese Oxydation mit so eigenthümlicher Cohasionsveränderung ist um so auffallender, als die davon betroffenen Abgüsse in derselben Weise wie die übrigen Münzen der Sammlung in flachen, wohl verschlossenen Kästen und Fächern aufbewahrt werden, wodurch selbstverständlich der Zutritt der Luft oder Luftwechsel wenn nicht aufgehoben, doch wesentlich beschränkt wird. An Legierungen aus Blei und Wismuth im

Laboratorium dargestellt nach den gefundenen Verhältnissen konnte während des Liegens an der Luft mehrere Wochen hindurch bis jetzt die beschriebene eigenthümliche Veränderung der Metalle nicht beobachtet werden. Es scheint hiernach wohl eine längere Zeit zum Beginne der Zersetzung nothwendig zu sein; fortgesetzte Beobachtung wird hierüber in der Folge Aufschluss geben können.

Vielleicht dürfte in der bekannten Krystallisations-Neigung des Wismuthes, wodurch sich dieses Metall vor anderen auszeichnet, ein Hauptgrund der Zersetzung liegen. Das Blei oxydirt offenbar zuerst, verwandelt sich in Bleicarbonat und das Wismuth, indem es aus seiner metallischen Verbindung mit dem Blei austritt, folgt nun seiner vorwaltenden Neigung zur Krystallisation; durch diese Entmischung der beiden legirten Bestandtheile dürfte die Texturveränderung der Legirung bedingt werden.

Die quantitative Trennungsmethode des Bleies und Wismuths betreffend, habe ich bei dieser Untersuchung Gelegenheit gehabt, die Vorschläge der Analytiker bezüglich der Trennung von Blei und Wismuth etwas eingehender kennen zu lernen. Die nicht geringe Anzahl von Methoden, welche zur Trennung der beiden Metalle angegeben sind, — es existiren deren sechs — bekundet wohl am Besten, dass die Analyse, so einfach sie bei oberflächlicher Betrachtung erscheinen mag, doch nicht gerade zu den leichtesten gehört. Eine ganz sichere und allen Anforderungen der Genauigkeit vollkommen entsprechende Methode gibt es nach meinem Dafürhalten bis jetzt noch nicht. Die Trennung der metallischen Verbindung von Blei und Wismuth durch Ueberleiten von Chlor über die erhitzte Legirung hat unter der Voraussetzung der Flüchtigkeit des Chlorwismuth und der Feuerbeständigkeit des Chlorbleies Vieles für sich. Leider sind aber die beiden Voraussetzungen, worauf die Methode beruht, nicht ganz richtig. Einerseits ist das Chlorblei bei

Anwendung starker Hitze, z. B. des Gasgebläses, keineswegs ganz unflüchtig, andererseits ist das Chlorwismuth nicht so absolut flüchtig, dass es bei einer geringen Temperatur nicht mit dem Chlorblei gemischt zurückbleiben sollte. Die Einhaltung der wie es scheint ziemlich engen Temperaturgränze ist selbstverständlich, da wir für ihr Feststellung keinen gehörig ausreichenden Maasstab besitzen, eine nicht unbedeutende Schwierigkeit. Die Vernachlässigung der Temperatur nach der einen oder der anderen Seite hin, kann Schwankungen von mehreren Procenten veranlassen. Nach einigen über die Flüchtigkeit der beiden Chloride angestellten Versuchen hat sich ergeben, dass bei 200°C . das Chlorwismuth noch nicht flüchtig ist; erst bei 334°C . schmilzt es und beginnt zu sublimiren. Chlorblei schmilzt bei 350°C . und sublimirt bei 400°C . Wie man sieht möchte es auf solche Weise schwierig werden, die beiden Metalle quantitativ genau von einander zu trennen.

Die sicherste Methode beruht wie es mir scheint auf der Fällung des Bleies aus der salpetersauren Lösung der Legirung durch Schwefelsäure im Ueberschuss. Der Vorschrift zu Folge wird die Flüssigkeit nach hinreichendem Schwefelsäurezusatze so lange abgedampft, bis die überschüssig zugefügte Schwefelsäure anfängt, sich zu verflüchtigen. Durch Wasserzusatz soll nun das schwefelsaure Wismuth vollkommen vom schwefelsauren Blei getrennt werden, „wenn noch überschüssige Schwefelsäure in gehöriger Menge vorhanden ist“. Es macht Schwierigkeit, diesen für das Gelingen der Operation entscheidend nothwendigen Punkt unter allen Umständen genau zu treffen. Wiederholt ist es mir vorgekommen, dass beim Abdampfen der Flüssigkeit bis zu dem Punkte, wobei noch deutlich Schwefelsäuredämpfe sichtbar waren, die darauf folgende Behandlung mit Wasser bei weitem nicht die ganze Menge des schwefel-

sauren Wismuths entfernte. Ich habe daher das Verfahren dahin abgeändert, dass die Flüssigkeit ganz bis zur Trockene abgeraucht wurde, d. h. bis keine Schwefelsäure Dämpfe mehr bemerkbar waren, wodurch sich der Vorthail darbietet, dass die für Lösung des schwefelsauren Blei's nicht ungefährliche Anwesenheit von Salpetersäure gänzlich ausgeschlossen bleibt. Nun übergiesst man den trockenen Rückstand mit Schwefelsäure, lässt die Einwirkung einige Stunden andauern, ähnlich wie diess bei den abgerauchten Rückständen nach dem Aufschliessen der Silikate mit concentrirter Salzsäure geschieht, verdünnt hierauf mit Wasser unter Umrühren, lässt den Niederschlag absitzen und filtrirt unter Auswaschen mit verdünnter Schwefelsäure. Man erhält mittelst dieses Verfahrens das schwefelsaure Wismuth vollständig und von dem schwefelsauren Blei geht keine wesentliche Menge in Lösung über.
