

XX. Blei.

Bestimmung des Bleies und des Bleioxyds.

— Das Bleioxyd wird am besten aus seinen Auflösungen durch oxalsaures Ammoniak gefällt, wobei, wie bei der Fällung der Kalkerde, die Auflösung entweder neutral, oder auch sehr schwach ammoniakalisch sein muß. Das oxalsaure Bleioxyd glüht man nach dem Aussüßen und Trocknen in einem kleinen, offenen, tarirten Porcellantiegel; es wird dadurch in Bleioxyd verwandelt, dessen Gewicht man bestimmt, und daraus die Menge des Bleies berechnet, wenn dies in der Verbindung als Metall enthalten gewesen ist.

Verbrennt man, wie man bei andern Niederschlägen zu thun pflegt, das Filtrum, worauf das oxalsaure Bleioxyd filtrirt worden ist, so kann durch die Kohle des Papiers etwas Bleioxyd reducirt werden. Man muß daher das oxalsaure Bleioxyd so viel wie möglich vom Filtrum abmachen, und dieses besonders zu Asche verbrennen; vor dem Wägen wird dann diese Asche dem geglühten Niederschlage noch zugefügt. Das Verbrennen des Filtrums geschieht am besten in dem Porcellantiegel, ehe das oxalsaure Bleioxyd darin geglüht wird.

Dieselbe Vorsicht ist auch zu beobachten, wenn andere Bleiniederschläge, das schwefelsaure Bleioxyd ausgenommen, geglüht werden, was immer, wenn es sein kann, in kleinen, sehr dünnen Porcellantiegeln über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge geschehen muß.

Man kann auch das Bleioxyd durch kohlenensaures Ammoniak fällen, wobei die Flüssigkeit aber erwärmt werden muß. Enthält das zur Fällung bestimmte kohlen-saure Ammoniak viel zweifach kohlen-saures Ammoniak, so ist es gut, etwas reines Ammoniak hinzuzufügen, weil sonst das Bleioxyd nicht vollständig gefällt wird, indem Spuren davon, die indessen nur außerordentlich gering

sind, aufgelöst bleiben. Das erhaltene kohlen saure Bleioxyd wird, wie das oxalsaure Bleioxyd, in einem Porcellantiegel geglüht, wodurch es seine Kohlensäure verliert und sich in Oxyd verwandelt, dessen Gewicht man bestimmt.

Will man das Bleioxyd als schwefelsaures Salz bestimmen, so ist es nöthig, die Auflösung, nachdem Schwefelsäure hinzugesetzt worden ist, bis zur Trockniß abzdampfen, und den Rückstand so lange in einem Platintiegel zu erhitzen, bis die überschüssig hinzugesetzte Schwefelsäure verjagt worden ist; das erhaltene schwefelsaure Bleioxyd wird gewogen. Das Glühen kann in einem Platintiegel geschehen, wenn in dem schwefelsauren Bleioxyd keine organische Substanzen enthalten waren.

Das Blei in metallischem Zustande wird in seinen Verbindungen in Salpetersäure aufgelöst. In der Auflösung ist Bleioxyd enthalten, dessen Menge man leicht bestimmt, und daraus die des Bleies berechnet.

Bestimmung der Bleisuperoxyde. — Sie können durch's Glühen in Bleioxyd verwandelt werden. Sind sie in Substanzen enthalten, die nicht geglüht werden dürfen, so können sie durch längere Erwärmung mit Chlorschwefelsäure unter Chlorgasentwicklung in Chlorblei ungeändert werden. Dies kann durch vieles Wasser aufgelöst werden, wenn dadurch das Blei von andern Substanzen getrennt werden kann.

Trennung des Bleioxyds vom Cadmiumoxyd. — Bleioxyd und Cadmiumoxyd trennt man am besten auf die Weise, daß man die Auflösung beider mit Schwefelsäure versetzt, dann bis zur Trockniß abdampft und den Rückstand so lange mäsig erhitzt, bis die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure verjagt worden ist. Die trockne Masse wird darauf mit Wasser behandelt, wodurch das schwefelsaure Cadmiumoxyd aufgelöst wird, während das schwefelsaure Bleioxyd ungelöst zurückbleibt. Man süßt dies mit nur wenigem Wasser aus,

weil es darin nicht ganz unauflöslich ist, alsdann trocknet und glüht man es; vor dem Glühen wird das Filtrum auf dem Deckel des Platintiegels verbrannt. Aus der Auflösung des schwefelsauren Cadmiumoxyds wird durch kohlen-saures Kali das Cadmiumoxyd gefällt. — Diese Methode kann indessen kein außerordentlich genaues Resultat geben, weil das schwefelsaure Bleioxyd nicht vollkommen unauflöslich im Wasser ist.

Zu einer besseren Trennung des Bleioxyds von Cadmiumoxyd könnte man sich einer reinen Kaliauflösung bedienen, welche man zu der Auflösung der Oxyde im Ueberschuß hinzufügt, und diese darauf erwärmt. Das Cadmiumoxyd bleibt darin unauflöst, während sich das Bleioxyd auflöst und aus der Auflösung gefällt werden kann, wenn man dieselbe mit Essigsäure sättigt, und darauf eine Auflösung von oxalsaurem Ammoniak oder Kali hinzufügt.

Trennung des Bleioxyds von den Oxyden des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Eisens, des Mangans, den Erden und den Alkalien. — Da das Bleioxyd aus der sauer gemachten verdünnten Auflösung durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas gefällt wird, so ist dies die beste Methode, um es von den früher abgehandelten Substanzen zu trennen, da diese alle, das Cadmiumoxyd ausgenommen, durch Schwefelwasserstoffgas aus der sauren Auflösung nicht niedergeschlagen werden. Am zweckmäfsigsten ist es dann, die Auflösung der Oxyde, wenn sie neutral ist, durch Salpetersäure, nicht durch Chlorwasserstoffsäure, sauer zu machen, weil durch diese ein Niederschlag in nicht sehr mit Wasser verdünnten Bleioxydauflösungen entstehen könnte. Man verdünnt die saure Auflösung mit Wasser und leitet einen langsamen Strom von Schwefelwasserstoffgas so lange hindurch, bis sie vollständig damit gesättigt ist.

Im Anfange, wenn erst wenige Blasen des Gases

durch die Flüssigkeit geleitet sind, kann der gebildete Niederschlag rothbraun erscheinen, wenn in der Auflösung Eisenoxyd enthalten ist; er wird aber schwarz, sobald noch mehr Schwefelwasserstoffgas hinzutritt und die Menge des in der Auflösung enthaltenen Bleioxyds gegen die des Eisenoxyds nicht zu gering ist.

Man könnte das gefällte Schwefelblei auf einem gewogenen Filtrum filtriren und mit reinem Wasser auswaschen, alsdann sorgfältig bei sehr gelinder Wärme so lange trocknen, bis es bei mehreren Wägungen nicht mehr an Gewicht verliert, und darauf aus dem Gewichte desselben die Menge des Bleioxyds berechnen. Wenn indessen mit dem Schwefelblei zugleich Schwefel niedergefallen ist, was z. B. immer der Fall ist, wenn in der Auflösung sich noch Eisenoxyd befindet, so ist es gut, das erhaltene Schwefelblei in schwefelsaures Bleioxyd zu verwandeln.

Zu dem Ende wird der Niederschlag ziemlich gut getrocknet, und mit dem Filtrum, das so klein wie möglich sein muß, in ein Glas oder in eine große Platinschale gelegt; darauf übergießt man ihn mit sehr großer Vorsicht nach und nach mit concentrirter rauchender Salpetersäure, die in sehr kleinen Quantitäten zugesetzt wird, um die zu heftige Einwirkung zu vermeiden, wodurch ein Umherschleudern der Masse entstehen könnte. Zugleich muß auch das Glas oder die Platinschale mit einer Glasplatte sorgfältig bedeckt werden. Das Schwefelblei wird auf diese Weise vollständig in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt. Wenn man keine rauchende Salpetersäure anwendet, so sondert sich Schwefel ab, der sich selbst nach langer Digestion schwer vollständig oxydiren würde. Nach der Einwirkung der Salpetersäure auf das Schwefelblei wird das erzeugte schwefelsaure Bleioxyd so lange mächtig erhitzt, bis sich keine saure Dämpfe mehr zeigen. Darauf glüht man es, wodurch die organische Materie, die vom Filtrum herrührt, zerstört wird, und dann beim

Zu-

Zutritt der Luft verbrennt, ohne dabei schwefelsaures Bleioxyd zu reduciren. Nach dem Glühen wird es gewogen.

Das Schwefelblei kann auch mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure behandelt werden, wobei Schwefelwasserstoffgas entwickelt wird. Man setzt darauf Salpetersäure hinzu, und dampft das Ganze bis zur Trockniß ab; das Filtrum wird dabei vollständig oxydirt. Die trockne Masse übergießt man in einem Porcellantiegel vorsichtig mit Schwefelsäure, und erhitzt sie so lange, bis die überschüssig hinzugesetzte Schwefelsäure verjagt worden ist; darauf wird das gebildete schwefelsaure Bleioxyd gewogen. Es ist nicht anzurathen, das Chlorblei, das man aus dem Schwefelblei erhält, als solches zu bestimmen.

Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit erwärmt man zuerst so lange, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoffgas verschwunden ist, und scheidet dann aus ihr die übrigen Substanzen. War mit dem Bleioxyd vorher Eisenoxyd verbunden, so ist dies durch das Schwefelwasserstoffgas in Oxydul verwandelt worden; die Flüssigkeit muß daher mit Salpetersäure oder mit Chlorgas behandelt werden.

Diese Methode, das Bleioxyd durch Schwefelwasserstoffgas von den Oxyden zu trennen, die aus ihren sauren Auflösungen nicht dadurch gefällt werden, ist jeder andern Trennungsmethode vorzuziehen, wie z. B. der, das Bleioxyd durch Schwefelsäure zu fällen, wenn die andere mit derselben verbundene Base ein auflösliches Salz mit der Schwefelsäure bildet.

Man kann vollständig Bleioxyd aus neutralen oder ammoniakalischen Auflösungen durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelblei fällen, besonders wenn man es von Alkalien oder einigen Erden trennen will. Das erhaltene Schwefelblei muß indessen in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt werden. — Enthält das Schwefelwasserstoff-Ammoniak einen Ueberschuß von Schwefel,

so ist die dadurch erhaltene Fällung des Schwefelbleies rothbraun, wird indessen nach einiger Zeit schwarz.

XXI. Wismuth.

Bestimmung des Wismuths und des Wismuthoxyds. — Das beste Fällungsmittel des Wismuthoxyds aus seiner Auflösung ist kohlen-saures Ammoniak, welches, im Uebermaafs zur Auflösung gesetzt, das Wismuthoxyd vollständig niederschlägt; es ist hierbei ganz gleich, ob das Wismuth in einer klaren, verdünnten, sauren Auflösung, oder in einer solchen, die durch Verdünnung mit Wasser milchicht geworden, enthalten ist. Im Anfange löst das kohlen-saure Ammoniak sehr viel Wismuthoxyd auf; wenn aber das Ganze einige Stunden an einem warmen Orte gestanden hat, so hat sich alles Wismuthoxyd abgesondert, und die abfiltrirte Flüssigkeit enthält nur unwägbare Spuren davon aufgelöst.

Der Niederschlag läfst sich gut aussüßen; er wird nach dem Trocknen im Porcellantiegel geglüht, wodurch er seine weiße Farbe verliert und gelb wird; wenn die Hitze der Spirituslampe nicht zu stark ist, so schmilzt er nicht. Das Filtrum reinigt man so viel wie möglich vom Niederschlage, und verbrennt es für sich allein zu Asche.

Kohlen-saures Kali und reines Kali schlagen das Wismuthoxyd eben so vollständig wie das kohlen-saure Ammoniak nieder; der Niederschlag enthält indessen immer Spuren von Kali, wenn er auch noch so gut ausgesüßt wird. Kohlen-saures Natron fällt aber das Wismuthoxyd nicht so vollständig wie kohlen-saures Ammoniak und kohlen-saures Kali.

Wenn Wismuthoxyd quantitativ durch kohlen-saures Ammoniak niedergeschlagen werden soll, so muß durchaus die Auflösung ganz frei von Chlorwasserstoffsäure sein. Ist dies nicht der Fall, so wird das Oxyd zwar auch vollständig gefällt, aber der Niederschlag enthält