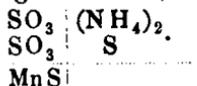


und Ammoniak, ferner auch die Entwicklung von Ammoniumsulfid bei Gegenwart von Mangansulfid eine mögliche Deutung.

Die Thatsache, dass äquivalente Mengen Ammoniak und Mangan in Lösung sich befinden, schliesst die Annahme aus, dass Mangantrithionat in der gleichen Weise gebildet wird, wie das Ammoniumsulfid, da in solchem Falle die doppelte Menge freien Ammoniaks auftreten müsste, nämlich:



Es scheint also in der That, dass das Mangantrithionat durch Austausch von Mn gegen  $(\text{NH}_4)_2$ , resp. MnS gegen  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  in oben angedeuteter Weise gebildet wird, nämlich:



Abgesehen von der Schwierigkeit, oder sogar sehr zweifelhaften Möglichkeit, das eingangs erwähnte Manganammoniumsulfid zu isoliren, ist die Annahme eines solchen zur Erklärung der stattfindenden Vorgänge meines Erachtens gar nicht nothwendig. Zusätzlich bemerke ich, dass bei Einwirkung von Ammoniakflüesigkeit auf Mangansulfid kein Ammoniumsulfid gebildet wird. Die dabei entstehende goldgelbe Flüssigkeit enthält wahrscheinlich ebenfalls eine Polythionsäure, und giebt höchst eigenthümliche Reactionen, über welche ich mir spätere Mittheilung vorbehalte.

### 133. A. Bauer: Ueber einige Legirungen.

(Aus den Sitzungs-Ber. der k. k. Akademie zu Wien; eingesandt vom Verf.)

Wie ich vor kurzem\*) mitgetheilt habe, geht das Blei mit dem Platin eine bestimmte chemische Verbindung ein, welche nach der Formel  $\text{Pt Pb}$  zusammengesetzt ist.

Diese Verbindung kann leicht in grösserer Menge und unter Vermeidung der gleichzeitigen Bildung von fein vertheiltem Platin (auf die ich in meiner früheren Abhandlung aufmerksam gemacht babe, und welche hauptsächlich die Ursache war, dass man nur geringe Mengen der reinen Verbindung, Bleiplatin, darstellen konnte) bereitet werden, wenn man folgendermassen verfährt:

Man schmilzt das Platin mit einem kleinen Ueberschuss von Blei unter einer Decke von Boraxglas zusammen, was leicht und unter lebhafter Feuererscheinung erfolgt, lässt hierauf den Tiegel mit dem Metallgemisch sehr langsam, etwa durch Umgeben des Tiegels mit heisser

\*) Diese Berichte III, 836.

Asche, erkalten, schlägt ihn dann entzwei und erhält nun die Metallverbindung in Form einer sehr schön krystallinischen und vollkommen wismuthähnlichen röthlichen Masse, welche sich leicht pulvern lässt und durch Behandlung mit Essigsäure bei Luftzutritt von dem kleinen Bleiüberschusse sehr rasch befreit werden kann.

Die Dichte dieses Productes wurde, in naher Uebereinstimmung mit den früheren Beobachtungen zu 15.736 bestimmt und zu 14.89 berechnet\*), woraus hervorgeht, dass bei der Bildung des Bleiplatins eine Contraction stattfindet.

Wird das Bleiplatin mit einem solchen Ueberschuss von Blei zusammengesmolzen, dass eine Legirung entsteht, welche auf ein Atom Platin zwei Atome Blei enthält, so ändert sich das Ansehen derselben wenig; dagegen erscheint es weiss und erhält ein mehr klein krystallinisches Gefüge beim Schmelzen mit einem Platinüberschuss.

Gestützt auf die bei der Einwirkung des Bleies auf Platin gewonnenen Resultate habe ich auch das Verhalten einiger anderer Metalle gegen Blei näher studirt und werde die hierbei beobachteten Thatsachen in Folgendem mittheilen:

#### Blei und Quecksilber.

Zwei Gewichtstheile Blei wurden geschmolzen, hierauf vorsichtig mit einem Gewichtstheile Quecksilber gemengt und das entstandene Amalgam so lange der Einwirkung von Essigsäure und Kohlensäure ausgesetzt, als Bleiweiss und essigsäures Bleioxyd gebildet wurden. Der hierbei unverändert gebliebene Theil des Amalgams wurde nun von Hrn. H. Wieser analysirt, wobei folgende Resultate erhalten wurden:

- I. 0.8705 Grm. Substanz geben 0.5214 Grm. schwefelsaures Blei und 0.5962 Grm. Quecksilbersulfid, entsprechend 0.3562 Grm. Blei und 0.5139 Grm. Quecksilber.
- II. 0.9701 Grm. Substanz lieferten 0.5796 Grm. schwefelsaures Blei oder 0.3959 Grm. Blei und 0.6662 Grm. Quecksilbersulfid, entsprechend 0.5742 Grm. Quecksilber.

100 Theile enthalten demnach:

	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.		
Blei . . . .	40.91	40.82	Pb <sub>2</sub>	40.82
Quecksilber .	59.04	59.20	Hg <sub>3</sub>	59.17
	99.95	100.01		99.99

Die durch die Analyse ermittelten Zahlen stimmen sehr nahe mit den für die Formel Hg<sub>3</sub>Pb<sub>2</sub> berechneten überein, wobei zu bemerken

\*) Nach der Formel:  $\frac{100}{\frac{A}{S} + \frac{A^1}{S^1}}$  wobei S und S<sup>1</sup> die specifischen Gewichte der

betreffenden Metalle, und A und A<sup>1</sup> den Procentgehalt in der Verbindung bedeuten.

ist, dass das nach den bisher bekannten Methoden dargestellte feste und krystallisirte Bleiamalgam auf zwei Theile Blei drei Theile Quecksilber enthält, also, mit Rücksicht auf die Atomgewichte beider Metalle wohl dieselbe Zusammensetzung hat, wie das von mir dargestellte Amalgam.

Das letztere ist fest, krystallinisch, körnig, weiss, ändert beim Aufbewahren an der Luft stellenweise seine Farbe ins bläulichgelbe und zeigt bei 17° C. eine Dichte von 12.49. Für ein Amalgam von der Formel  $Hg_3Pb_2$  berechnet sich die Dichte nach der oben mitgetheilten Formel zu 12.6085 (wobei das specifische Gewicht des Quecksilbers zu 13.557 angenommen wurde.) Hieraus ergibt sich, dass bei Bildung dieses Amalgams keine Verdichtung der Masse stattgefunden hat, was mit den Beobachtungen von Kupffer über die Bleiamalgame nicht übereinstimmt, dagegen mit einer von Crookewitt\*) über das aus gleichen Atomen Blei und Quecksilber bestehende Amalgam gemachten Mittheilung im Einklange ist.

### Blei und Palladium.

Ein Theil granulirtes Blei wurde mit etwas mehr als einem Theil Palladiumblech in einem Porzellantiegel zum Glühen erhitzt, wobei die beiden Metalle rasch und leicht, unter sehr lebhafter Feuererscheinung zusammenschmolzen und nach dem Erkalten eine schöne, krystallinische, spröde und grauweisse Legirung lieferten, die in grobe Stücke zerbrochen und hierauf der Einwirkung der Essigsäure und Kohlensäure in der früher angegebenen Weise ausgesetzt wurde. Dieselbe änderte sich hierbei stark unter Bildung von essigsaurem Blei und Bleiweiss, wurde wiederholt mit verdünnter Essigsäure gewaschen, fein gepulvert, neuerdings der Einwirkung der genannten Agentien ausgesetzt und diese endlich unterbrochen, als man beobachtete, dass auch das Palladium auf diese Weise angegriffen wurde und beim Waschen mit Essigsäure theilweise in Lösung ging.\*\*\*) Uebrigens blieb von diesem Augenblicke an auch die Zusammensetzung der Legirung eine constante, wie die eben unten angeführten Analysen zeigen, die mit Substanzen ausgeführt wurden, die der genannten Einwirkung verschieden lang ausgesetzt waren.

Die Analysen selbst wurden von Hrn. J. Stingl in der Weise vorgenommen, dass man das Blei durch Fällung mit verdünnter Schwefelsäure von Palladium trennte, wobei man einen Ueberschuss des Fällungsmittels anwenden muss, um die Bildung und Abscheidung

\*) Annalen der Chemie. Bd. 68, pag. 290.

\*\*) Palladiumoxydul, durch Fällung der salpetersauren Lösung des Metalles mit kohlensaurem Natron erhalten, ist, wie ich mich überzeugte, in verdünnter Essigsäure leicht löslich. Diese Lösung wird bei längerem Kochen theilweise reducirt und metallisches Palladium abgeschieden.

von basisch schwefelsaurem Palladiumoxydul zu verhindern. Der entstandene Blei-Niederschlag muss bis zur völligen Befreiung von Palladium mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen und zuletzt diese durch verdünnten Weingeist verdrängt werden.

Die weingeisthaltigen Waschwässer sind zu entfernen, da die Palladiumlösung bekanntlich durch Alkohol rasch reducirt wird.

Das Palladium selbst wurde aus der schwefelsäurehaltigen Flüssigkeit nach Neutralisation mittelst Sodalösung durch Quecksilbercyanid gefällt und schliesslich als Palladium gewogen.

Diese Methode giebt, wie wir uns durch qualitative Untersuchung des entstandenen Niederschlages überzeugten, wenn man vorsichtig arbeitet, recht befriedigende Resultate.

Die Analysen ergeben folgende Resultate:

- I. 0.5682 Grm. Substanz gaben 0.334 Grm. schwefelsaures Blei, entsprechend 0.2281 Grm. Blei und 0.3415 Grm. Palladium.
  - II. 0.7977 Grm. der Legirung ergaben 0.4594 Grm. schwefelsaures Blei oder 0.3138 Blei und 0.484 Grm. Palladium.
  - III. 0.7610 Grm. der Substanz lieferten 0.4348 Grm. schwefelsaures Blei oder 0.29704 Blei und 0.4647 Grm. Palladium.
- 100 Theile enthalten demnach:

	Gefunden				Berechnet
	I.	II.	III.		
Palladium . . .	60.11	60.67	61.06		Pd <sub>3</sub> 60.79
Blei . . .	40.07	39.33	39.03		Pb 39.20
	100.18	100.00	100.09		99.99

Die gefundenen Zahlen stimmen somit sehr nahe mit den für die Formel Pd<sub>3</sub>Pb berechneten überein, und ich halte daher diese Legirung für eine bestimmte, aus einem Atom Blei und drei Atomen Palladium bestehende, Verbindung. Dieselbe stellt ein krystallinisches, stahlgraues Pulver dar, ist schwer schmelzbar und zeigt ein spezifisches Gewicht von 11.255 \*). Für die Verbindung Pd<sub>3</sub>Pb berechnet sich dasselbe zu 11.65. Als negative Elektrode für eine Batterie von sechs Bunsen'schen Elementen angewendet, nimmt diese Verbindung, wenigstens unter den Umständen, wie ich bisher den Versuch angestellt habe, keinen Wasserstoff an, während reines Palladium unter denselben Umständen eine bedeutende Occlusion von Wasserstoff zeigte.

#### Blei und Gold. Blei und Silber.

1.5 Theile Gold wurden mit 11 Theilen Blei, und 10 Theile Silber mit 7 Theilen Blei durch Zusammenschmelzen legirt, die entstandenen

\*) Es muss hierbei bemerkt werden, dass zu dieser Dichtebestimmung nur eine sehr geringe Menge Substanz verwendet werden konnte.

Legirungen zu sehr dünnem Blech ausgewalzt und dieses der Einwirkung von Essigsäure, Kohlensäure und Luft ausgesetzt.

In beiden Fällen wurde eine starke Bleiweissbildung beobachtet und dieses Salz durch wiederholte Behandlung mit ganz verdünnter Essigsäure entfernt. Der hierbei schliesslich bleibende Rückstand war edoch im ersten Falle nahezu reines Gold und im zweiten Falle nahe reines Silber, und zwar erschien das Metall jedesmal in Form einer pulverigen Masse, welche einem Aggregat von Krystallen täuschend ähnlich sah. Eine Verbindung der genannten Metalle, Gold und Silber, mit dem Blei, konnte daher nach dem eingeschlagenen Verfahren, trotz öfterem Wiederholen des Experimentes, nicht erhalten werden.

### Zink und Kupfer.

Bei dieser Gelegenheit erlaube ich mir auch zu bemerken, dass, wie mir Hr. Regierungsrath A. von Löwe mittheilt, vor etwa 30 Jahren eine Partie schön krystallisirtes Messing an das hiesige Münzprobiramt eingesendet wurde, welches sich angeblich in einer Fabrik zufällig gebildet hatte. Dieses Messing wurde damals von Hrn. Franz Hoffmann analysirt, wobei sich folgende Resultate ergaben: 1.16 Grm. Substanz gaben 1.08 Grm. Kupferoxyd, entsprechend 0.862 Grm. Kupfer und 0.367 Grm. Zinkoxyd, entsprechend 0.294 Grm. Zink.

100 Theile enthalten demnach:

	Gefunden		Berechnet
Kupfer . . .	74.31	Cu <sub>3</sub>	74.513
Zink . . . .	25.34	Zn	25.487
	<u>99.65</u>		<u>100.000</u>

Es kann demnach wohl angenommen werden, dass jenes Messing ebenfalls eine bestimmte, nach der Formel Cu<sub>3</sub>Zn zusammengesetzte, chemische Verbindung war.

Croockewit\*) hat allerdings schon vor vielen Jahren mehrere Legirungen des Zinkes mit Kupfer studirt, welche nach bestimmten chemischen Formeln zusammengesetzt waren, und die er desshalb auch für chemische Verbindungen hielt, allein keine der von ihm dargestellten Verbindungen hatte die oben angegebene Zusammensetzung.

\*) Ann. Chem. Pharm. LXVIII. S. 292.