

## Gruppe des Bleis.

580. Die Gruppe umfaßt drei Elemente von wenig ausgesprochenem metallischen Charakter. Die metallische Funktion nimmt mit dem Atomgewicht zu. Das Germanium bildet einen deutlichen Übergang zwischen den Metallen und den Metalloiden.

Die Elemente bilden zwei Arten von Verbindungen, sie sind zweier oder vierwertig. Wie Metalle verhalten sie sich in den Verbindungen des Typus  $MX_2$ , wie Metalloide in den Verbindungen des Typus  $MX_4$ . Die Affinität zum Sauerstoff nimmt vom Germanium zum Blei ab.

### Germanium.

581. Dieses außerordentlich seltene Element findet sich als Argyrodit  $AgGeS$  in Freiberg. Es wurde 1886 von Winkler entdeckt, aber Mendelejeff hatte es schon 1872 als Ekasilicium beschrieben. Die Übereinstimmung zwischen den Eigenschaften, die er dem Metall und seinen Verbindungen zugeschrieben hatte, und denen, wie man sie nach der Entdeckung des Metalls tatsächlich fand, ist höchst bemerkenswert (vgl. 455), wie es die Tabelle zeigt.

#### *Ekasilicium Es.*

Eigenschaften, von Mendelejeff vorausgesagt:

Atomgewicht 72,3.

Spezifisches Gewicht 5,5.

Atomvolumen nahe an 13.

$EsO_2$  spezifisches Gewicht 4,7,

Wird nur Anhydrid sein.

$EsCl_4$  wird eine Flüssigkeit sein  
vom spezifischen Gewicht 1,9,  
die unter  $100^{\circ}$  kocht.

Das Ekasilicium wird eine Säure  
 $H_2EsFl_6$  bilden, deren Kaliumsalz  
wenig löslich ist, jedoch  
löslicher als  $K_2SiFl_6$ .

#### *Germanium Ge.*

Beobachtete Eigenschaften:

Atomgewicht 72,7.

Spezifisches Gewicht 5,469.

13,1.

$GeO_2$  spez. Gewicht 4,703,

Hat keine basischen Eigenschaften.

$GeCl_4$  ist eine Flüssigkeit vom  
spez. Gewicht 1,9, die bei  $86^{\circ}$   
siedet.

Es existiert ein Salz  $K_2GeFl_6$ , das  
in 34 Teilen kochenden Wassers  
löslich ist.

Ekasilicium wird eine Verbindung  $\text{Es}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  bilden, die eine bei  $160^\circ$  siedende Flüssigkeit von der Dichte 0,96 sein wird. Das Sulfid  $\text{EsS}_2$  wird in  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  löslich sein.

Das Germanium bildet eine flüchtige Verbindung  $\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  von einer etwas geringeren Dichte als 1, die bei  $160^\circ$  siedet.  $\text{GeS}_2$  löst sich in Alkalisulfid auf.

Germaniummetall kann man durch Reduktion des Oxyds  $\text{GeO}_2$  mit Kohle darstellen. Es ist ein silberweißes, sehr schön kristallisierendes Metall, das bei  $900^\circ$  schmilzt. An der Luft ist es bei gewöhnlicher Temperatur nicht veränderlich, verbrennt jedoch bei höherer Temperatur.

Die Verbindungen des zweiwertigen Germaniums sind wenig bekannt. Das Sulfür  $\text{GeS}$  ist braun und in den Alkalidisulfiden unlöslich. Das Chlorür  $\text{GeCl}_2$  ist wasserlöslich und besitzt stark reduzierende Eigenschaften.

Das Germaniumoxyd  $\text{GeO}_2$ , das Verbrennungsprodukt des Germaniums, ist ein Anhydrid. In Wasser ist es etwas löslich (1:100); die Lösung besitzt die Eigenschaften einer schwachen Säure.

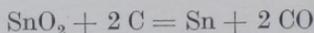
Germaniumfluorid  $\text{GeF}_4$  ist ein Gas, das  $\text{SiF}_4$  vollständig analog ist, und das sich mit den Metallfluoriden zu Fluorgermanaten verbindet. Das Germaniumsulfid  $\text{GeS}_2$  ist weiß, fällt in saurer Lösung aus und ist in Wasser und den Alkalisulfiden löslich. Es ist ein Sulfoanhydrid.

Die überraschenden Ähnlichkeiten des Germaniums und des Zinns lassen sich aus dem Studium dieses Elementes ersehen.

## Zinn Sn.

Atomgewicht 118,15.

582. Zinn kommt hauptsächlich als Oxyd  $\text{SnO}_2$ , Zinnstein, vor, aus dem man das Mineral durch Reduktion mit Kohle im Flammenofen abscheidet.



Das rohe Zinn wird durch Schmelzen gereinigt. Man trennt so eine schwer schmelzbare Legierung des Zinns mit Eisen und Arsen ab. Das geschmolzene Zinn wird mit einer Stange aus grünem Holz umgerührt; die sehr leicht oxydierbaren Metalle, wie das Zink, bilden auf der Oberfläche des geschmolzenen Metalls eine Oxydhaut, während das Zinndioxyd durch die sich entwickelnden Kohlenwasserstoffdämpfe reduziert wird.

Die Hauptlager des Zinns finden sich auf der Halbinsel Malacca und den umliegenden Inseln Banca und Billington. Besonders rein ist das Banca-Zinn. Die Weltproduktion erreicht 98000 t, der Wert des Metalles schwankt (ungefähr 4 Mark das kg 1907).

Zinn ist ein silberweißes Metall von schönem Glanz, das bei  $233^\circ$  schmilzt und bei  $1600^\circ$  siedet. Das spezifische Gewicht ist 7,3. Es besitzt ein ausgesprochenes Bestreben, zu kristallisieren (moiriertes Zinn),

und kristallisiert im tetragonalen System. Das Biegen von Zinnstangen verursacht ein eigentümliches Geräusch (Zinngeschrei), das durch die gegenseitige Reibung der Kristalle verursacht wird. Zinn ist, wenn es rein ist, ein sehr dehnbares Metall und läßt sich zu sehr dünnen Blättchen auswalzen (Stanniol). Bei 195°, der Temperatur eines Übergangspunktes, ändert Zinn die Kristallform und verwandelt sich in rhombische Kristalle. Diese Veränderung der Struktur macht das Metall so spröde, daß es sich pulvern läßt.

Die tetragonale Form, die oberhalb von 195° unbeständig ist, ist es auch unterhalb von 20°. Bei niederen Temperaturen verwandelt sich das Zinn langsam in ein graues Pulver, graues Zinn, vom spezifischen Gewicht 5,8. Zinnblöcke oder Zinngegenstände können so allmählich zu Staub zerfallen. Diese Zustandsänderung, die als Zinnpest bezeichnet wird, geht oft so langsam vor sich, daß die Stücke unveränderlich erscheinen. Sie ist um so schneller, je mehr die Temperatur sich — 48° nähert, bei der die Umwandlungsgeschwindigkeit ein Maximum erreicht. Man hat beobachtet, daß Zinngegenstände, selbst starken Frösten ausgesetzt (Orgelpfeifen), sich manchmal recht gut erhalten. Dann befinden sie sich aber im labilen Gleichgewicht, man braucht sie nur an einem Punkt mit pulverförmigem Zinn in Berührung zu bringen, um zu beobachten, wie die Zinnpest den berührten Punkt angreift und sich allmählich des ganzen Gegenstandes bemächtigt. Um die Zinnpest zu bekämpfen, die unersetzliche Schäden verursachen kann, genügt es, die angegriffenen Gegenstände auf 40° zu erwärmen. Die Umwandlung des grauen Zinns geht augenblicklich vor sich.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Zinn an der Luft unangreifbar. Organische Säuren wirken nicht darauf ein. Deswegen dient es zur Bedeckung anderer Metalle, um sie vor Oxydation und dem Angriff schwacher Säuren zu schützen. (Verzinnung des Eisens und des Kupfers.) Verzinnetes Eisen rostet nicht. Ist jedoch die Zinnschicht an einem Punkt zerstört, so greift die feuchte Luft dort das nackte Eisen schneller an, als nicht verzinnetes Eisen. Das kommt daher, daß Zinn und Eisen mit dem Wasser eine Voltasche Säule bilden, in der das Eisen, das metallischer als Zinn ist, den negativen Pol bildet, d. h. das Element, das vom Elektrolyt angegriffen wird (vgl. 497). Das Gegenteil beobachtet man beim galvanisierten Eisen, da das Zink elektropositiver als das Eisen ist.

Die Schlangen von Wasserdstillationsapparaten bestehen meist aus Zinnröhren.

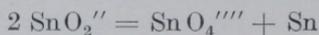
Unter den Legierungen des Zinns sei das Schnellot (50% Pb und Sn), die Bronze und das Spiegelzinn erwähnt.

Zinn wird von Salzsäure angegriffen, deren Wasserstoff es unter Bildung von Zinnchlorür verdrängt. Salpetersäure oxydiert es und verwandelt es in Zinnsäure.

Zinn bildet zwei Reihen von Verbindungen; in den einen, vom Typus  $\text{SnR}_2$ , Zinnoxidulverbindungen, ist es zweiwertig, in den anderen, vom Typus  $\text{SnR}_4$ , ist es vierwertig.

583. Zinnoxidulverbindungen. Zinn bildet ein Metallion  $\text{Sn}^{++}$ , dessen Elektroaffinität recht stark ist, da metallisches Zinn den Wasserstoff in Säuren ersetzt. Die Zinnoxidulverbindungen sind durch ihre kräftig reduzierenden Eigenschaften ausgezeichnet. Namentlich reduzieren sie Gold-, Silber- und Quecksilbersalze zu Metall. Das Ferriion wird zu Ferroion reduziert. Das Stannoion bildet richtige Salze, die aber leicht hydrolysierbar sind, weil das Zinnhydroxydul nur eine schwache Base ist.

Zinnhydroxydul entsteht durch Behandlung von Zinnchlorür (Zinnsalz) mit einer Lösung von Natriumkarbonat; es ist ein weißer, in Säuren und Basen löslicher Niederschlag [vgl.  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ]. Die alkalische Lösung zersetzt sich in der Wärme, es entsteht ein zinn-saures Salz, und metallisches Salz fällt aus.



Die wichtigste Stannoverbindung ist das Zinnchlorür  $\text{SnCl}_2$ . Man erhält es als Hydrat,  $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , durch Auflösen von Zinn in Salzsäure und Verdunsten der Lösung. Das Hydrat bildet schöne durchsichtige Kristalle, die in Alkohol und Wasser sehr löslich sind (270 Teile Salz in 100 Teilen Wasser). Die Lösungen nehmen unter Bildung eines unlöslichen Oxychlorürs den Sauerstoff der Luft auf. Beim Erhitzen verliert das Hydrat sein Kristallwasser, schmilzt bei  $250^\circ$  und siedet bei  $610^\circ$ . Die Dampfdichte entspricht der Formel  $\text{SnCl}_2$ . Die reduzierenden Eigenschaften des Zinnchlorürs werden vielfach in den Laboratorien und in der Farbstoffindustrie verwendet.

Das Zinnsulfür  $\text{SnS}$  wird als dunkelbrauner Niederschlag durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Oxydulsalze erhalten. In Alkalimonosulfiden ist es unlöslich, verhält sich also wie ein Metallsulfid, löst sich jedoch in Alkalipolysulfiden auf, die es erst in Zinnsulfid umwandeln, das ein Sulfoanhydrid ist (vgl. 358).



584. Zinnoxidverbindungen leiten sich vom Ion  $\text{Sn}^{++++}$  ab, das einen sehr wenig ausgesprochenen metallischen Charakter besitzt; Zinn verhält sich hier wesentlich wie ein Metalloid. Zinnchlorid ist kein Salz (vgl. weiter unten), Zinnhydroxydul eine Säure.

Zinnoxid  $\text{SnO}_2$ . Das natürliche Zinnoxid, der Kassiterit, bildet das hauptsächlichste Zinnerz. Es kristallisiert in schönen, gewöhnlich braunen oder schwarzen Kristallen des tetragonalen Systems, die mit dem Rutil isomorph sind. Das künstliche Zinnoxid wird durch Erhitzen der Zinnsäure oder durch Verbrennen von Zinn erhalten; es ist ein weißes amorphes Pulver. Stark erhitzt, wird es von Säuren nicht angegriffen. Man benutzt es als Zinnsche zum Polieren der Metalle und des Glases. Gläser, die Zinnoxid enthalten, sind weiß und trübe, daher benutzt man das Oxyd bei der Darstellung des Milchglases und der Emaille für Eisenblechtöpfe.

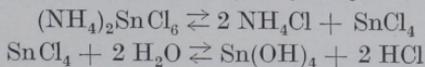
Das Zinnhydroxydul,  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ , oder die Orthozinnsäure ist nur im feuchten Zustand bekannt. Man erhält es durch Einwirkung von

Ammoniak auf Zinnchlorid. Es ist ein gelatinöser, weißer Niederschlag, der, wenn isoliert, sich recht schnell in ein unvollständiges Anhydrid umwandelt, die gewöhnliche Zinnsäure  $H_2SnO_3$ . Man sollte diesen Körper als Metazinnsäure bezeichnen, bewahrt jedoch diesen Namen für eine polymere Form  $H_{10}Sn_5O_{15}$  der Säure  $H_2SnO_3$ , die beim Aufbewahren der Zinnsäure entsteht. Die Orthozinnsäure kann man in kolloidaler Lösung durch Dialyse einer Zinnchloridlösung erhalten.

Man kennt keine Orthostannate. Die bekannten Stannate gehören dem Typus  $M_2SnO_3$  an. Die Alkalistannate gewinnt man durch Schmelzen des Zinns mit den entsprechenden Nitraten. Sie sind in Wasser löslich, ihre Lösung ist infolge einer tiefgehenden Hydrolyse, durch die eine kolloidale Zinnsäure entsteht, stark alkalisch. Diese besitzt wie  $Al(OH)_3$  die Eigenschaft (vgl. 565), mit den Farbstoffen Lacke zu bilden, daher wird das Natriumstannat als Beizmittel verwendet. Man erhält es durch Schmelzen des Zinns mit Natriumnitrat.

Die polymerisierte Metazinnsäure wird durch Behandlung des Zinns mit Salpetersäure hergestellt. Es ist ein in Wasser, Schwefel- und Salpetersäure unlösliches weißes Pulver, das jedoch in verdünnter Salzsäure löslich ist. Zusatz eines Überschusses von  $HCl$  fällt ein Metastannylchlorid  $H_8Cl_2Sn_5O_{15}$  aus. Die Metazinnsäure ist eine zwei-basische Säure, die Salze der Formel  $M_2H_8Sn_5O_{15}$  gibt.

Das Zinnchlorid  $SnCl_4$  entsteht durch Einwirken des Chlors auf Zinn. Es ist eine an der Luft stark rauchende, bei  $114^\circ$  siedende Flüssigkeit. In Wasser ist es löslich und bildet damit verschiedene kristallinische Additionsverbindungen. In einer großen Wassermenge aufgelöst, ist das Zinnchlorid vollständig in Salzsäure und kolloidales Zinnhydroxyd, das man durch Dialyse trennen kann, hydrolysiert. Behandelt man das Hydrat  $SnCl_4 \cdot 5 H_2O$  mit gasförmigem Chlorwasserstoff, so erhält man eine kristallinische Masse, die aus dem Hydrat einer Stannichlorwasserstoffsäure  $H_2SnCl_6 \cdot 6 H_2O$  besteht, das bei  $18^\circ$  schmilzt. Die Stannichlorwasserstoffsäure, ein Analogon der Kieselfluorwasserstoffsäure (vgl. 396), dissoziiert sich leicht in  $HCl$  und  $SnCl_4$ . Sie bildet im allgemeinen gut kristallisierende Salze, die man durch Vereinigung von Zinnchlorid mit den entsprechenden Chloriden erhält. Das Ammoniumsalz  $(NH_4)_2SnCl_6$  wird als Beizmittel unter dem Namen Pinksalz verwendet. Das Salz ist unter Bildung von kolloidalem Zinnhydroxyd hydrolysiert.



Konzentrierte Lösungen von Zinnchlorid leiten den elektrischen Strom nicht,  $SnCl_4$  ist also nicht ionisiert. Verdünnt man jedoch die Lösung, so hydrolysiert sich Zinnchlorid langsam, und die Bildung von Chlorwasserstoffsäure läßt dann elektrische Leitfähigkeit einsetzen, deren Messung gestattet, das Fortschreiten der Hydrolyse zu verfolgen.

Zinnsulfid  $SnS_2$  fällt bei der Einwirkung von  $H_2S$  auf eine Lösung von Zinnchlorid gelb aus. Es ist ein Sulfoanhydrid, das sich in Schwefelalkalien zu Sulfostannaten löst. Man stellt das Zinnsulfid auch auf

trocknem Wege dar, indem man ein Gemisch von Zinn, Schwefel und Chlorammonium erhitzt. So dargestellt heißt es Mussivgold und dient zum Bronzieren von Holz.

### Blei Pb.

Atomgewicht 205,36.

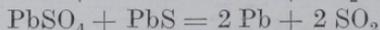
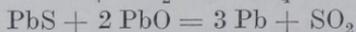
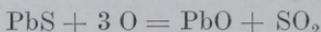
585. Blei kommt in der Natur hauptsächlich als Bleiglanz  $\text{PbS}$  vor. Viel seltener findet man das Sulfat und das Karbonat. Das einzige wirklich wichtige Mineral ist der Bleiglanz. Man scheidet das Blei daraus ab

1. durch Erhitzen mit Eisen im Flammofen.



Blei und Schwefeleisen schmelzen und lagern sich nach ihrer Schwere übereinander auf dem Boden des Ofens ab.

2. Der Bleiglanz wird im Flammenofen unvollkommen geröstet, wobei ein Gemisch von Bleioxyd und -Sulfat entsteht. Genügt die Röstung, so läßt man unveränderten Bleiglanz auf  $\text{PbO}$  und  $\text{PbSO}_4$  einwirken. Dabei entsteht Blei und Schwefligsäureanhydrid.



Das Blei ist oft silberhaltig, man scheidet das Silber nach den früher beschriebenen Verfahren aus (vgl. Ag). Das Bleioxyd, das man durch Kupellation erhält, wird mit Kohle reduziert.

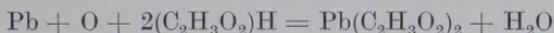
Die Weltproduktion an Blei erreicht 950000 t. Die Vereinigten Staaten und Spanien produzieren am meisten von diesem Metall. Belgien hat 1906 23700 t Blei produziert.

586. Das Blei ist ein bläulich weißes, weiches und dehnbares, aber nicht zähes Metall vom spezifischen Gewicht 11,4. Es schmilzt bei  $324^\circ$  und siedet gegen  $1600^\circ$ . Bei gewöhnlicher Temperatur bedeckt das Blei sich an der Luft schnell mit einer grauen Schicht eines niederen Oxydes  $\text{Pb}_2\text{O}$ , das es vor tiefergehender Oxydation schützt. Geschmolzenes Blei hingegen oxydiert sich sehr leicht und verwandelt sich in Oxyd  $\text{PbO}$ .

Das Metall zersetzt das Wasser in der Kälte nicht, oxydiert sich hingegen an der Luft in Gegenwart von Wasser. Es entsteht wenig lösliches Hydroxyd  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ . Die Anwesenheit von gelösten Karbonaten verhindert diese Auflösung. Da die Bleiverbindungen sehr giftig sind, darf man Bleiröhren nicht für die Wasserleitungen benutzen, wenn das Wasser ganz rein ist. Ihre Verwendung ist hingegen nicht zu beanstanden, wenn das Wasser kohlensauren Kalk enthält, wie das für die meisten Trinkwasser zutrifft.

Das Blei wird von Säuren wenig angegriffen. In Gegenwart der meisten Mineralsäuren bedeckt es sich mit einer dünnen Schicht eines

unlöslichen Salzes ( $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{PbFl}_2$  usw.), die es vor einem tiefergehenden Angriff schützt. Salpetersäure greift lebhaft an. Organische Säuren (Essigsäure) lösen es in Gegenwart von Luft auf.



Deshalb muß die Verwendung des Bleis und seiner Legierungen zur Herstellung von Küchengerätschaften und von Apparaten, die zum Ausschank von Bier oder anderen Flüssigkeiten, die organische Säuren enthalten, dienen, unbedingt verworfen werden.

Die große Widerstandsfähigkeit des Bleis Mineralsäuren gegenüber macht es zur Herstellung von Apparaten, die zur Fabrikation von Schwefel- und Fluorwasserstoffsäure bestimmt sind, und für Säurepumpen geeignet. Da reines Blei dafür zu weich ist, legiert man es mit Antimon (bis zu 30%), wodurch es hart wird (Hartblei). Eine Legierung aus 60% Blei, 25% Antimon und 15% Zinn dient zur Herstellung der Drucklettern.

587. Das Blei ist vierwertig. Man hat Verbindungen des Bleis mit vier einwertigen Radikalen hergestellt wie  $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ , deren Molekulargewicht durch Messung der Dampfdichte bestimmt wurde. Doch sind Verbindungen dieser Art selten. Die meisten Bleiverbindungen sind vom Typus  $\text{PbR}_2$ , wobei das Metall nur zwei Valenzen verwertet. Das Blei zeichnet sich durch die Leichtigkeit aus, mit der es basische Salze bildet.

588. Abkömmlinge des zweiwertigen Bleis. Das Blei bildet ein zweiwertiges Ion, das metallischer als seine Stammgenossen ist und sich durch die schwache Löslichkeit fast aller seiner Mineralsalze auszeichnet. Es besitzt kein Bestreben, komplexe Ionen zu bilden.

Bleioxyd  $\text{PbO}$  erhält man durch Erhitzen von geschmolzenem Blei im Luftstrom. Wird es bei einer den Schmelzpunkt übersteigenden Temperatur hergestellt, so ist es rötlich, kristallinisch und heißt Bleiglätte, Lithargyrum. Bei niedrigerer Temperatur hergestellt ist es gelb und amorph und heißt Massicot. Im Wasser ist es etwas löslich und gibt ihm alkalische Reaktion. Geschmolzen greift es die Silikate (Porzellan, Sand) unter Bildung von sehr leicht schmelzbarem Bleisilikat energisch an. Auf  $400^\circ$  im Luftstrom erhitzt, verwandelt es sich in ein rotes, sauerstoffreicheres Oxyd, die Mennige (vgl. weiter unten). Bleioxyd dient hauptsächlich zur Herstellung von Bleiweiß und von Kristallglas.

Bleihydroxyd  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ , aus  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{OH}$ , ist ein weißer gelatinöser Niederschlag, der in Ätznatron zu  $\text{Pb}(\text{ONa})_2$ , einem Natriumplumbit, löslich ist. Das Hydroxyd ist also nach dem Säuretypus ionisierbar.

Bleichlorid  $\text{PbCl}_2$  ist ein weißer, kristallinischer Niederschlag, der sich in kochendem Wasser löst. Es vereinigt sich leicht mit den Bleioxyden zu basischen Chloriden z. B.  $\text{Cl} - \text{Pb} - \text{OPb} - \text{Cl}$ . Diese Chlorverbindungen, die man durch Schmelzen von Bleichlorid im Oxyd herstellt, dienen als gelbe Farbe (Kasseler Gelb).

Bleijodid  $PbJ_2$  ist gelb.

Bleisulfid  $PbS$ . Das natürliche Bleisulfid ist der Bleiglanz. Er kristallisiert in großen, schwarzgrauen Würfeln, die sehr schwer sind und einen schönen Metallglanz besitzen. Fällt man ein Bleisalz mit Schwefelwasserstoff, so erhält man einen braun-schwarzen Niederschlag von amorphem Schwefelblei. Dieses schwarze Schwefelblei entsteht immer, wenn eine Bleiverbindung der Einwirkung eines schwefelwasserstoffhaltigen Gases unterliegt. Seine Bildung verursacht die gelben oder braunen Töne, die die weißen Stellen alter Gemälde annehmen (vgl. Bleiweiß).

Bleisulfat. Natürliches Bleisulfat ist der Anglesit, der schöne rhombische Kristalle bildet, die mit dem Schwerspat isomorph sind. Man kann ihn durch Oxydation des Bleiglances in der Wärme herstellen. Das Verfahren ist industriell, indem man komprimierte Luft durch geschmolzenen Bleiglanz hindurchpreßt.

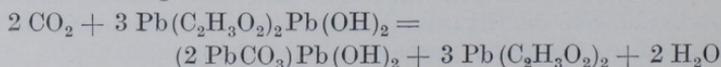
Gefälltes Bleisulfat stellt man durch Einwirkung des Ions  $SO_4^{''}$  auf das Bleiion dar. Man erhält es in Form eines pulverigen, in Wasser und in starken Säuren unlöslichen Niederschlages. Er löst sich ziemlich beträchtlich in konzentrierter Schwefelsäure (Bildung eines sauren Sulfats). Auf Wasserzusatz fällt der gelöste Anteil wieder aus. Bleisulfat ist durch Wärme nicht zersetzbar.

Bleinitrat  $Pb(NO_3)_2$ , aus  $PbO + 2 HNO_3$ , ist das einzige wichtige Bleimineral, das löslich ist (50 Teile in 100 Teilen Wasser von  $20^0$ ). Es kristallisiert in Oktaedern, die in Salpetersäure unlöslich sind.

589. Bleikarbonat. Das neutrale Karbonat  $PbCO_3$  kommt natürlich als Cerussit, der isomorph mit dem Kalkspat ist, vor. Man kann ihn nicht künstlich darstellen, kennt aber ein sehr wichtiges basisches Karbonat, das Bleiweiß.

Bleiweiß. Die Zusammensetzung des Bleiweißes ist wechselnd je nach der Darstellungsweise. Gewöhnlich entspricht sie der Formel  $HO-Pb-CO_3-Pb-CO_3-Pb-OH$ . Ganz gleich, welches Verfahren angewendet wird, kommt die Darstellung darauf hinaus,  $CO_2$  auf das basische Bleiazetat  $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot Pb(OH)_2$  einwirken zu lassen. Das basische Bleiazetat ist eins der wenigen löslichen basischen Salze. Es entsteht entweder durch Einwirkung von Essigsäuredämpfen auf das Blei in Gegenwart feuchter Luft oder durch Einwirkung von Bleiazetat auf Bleioxyd in Gegenwart von Wasser.

Nach dem holländischen Verfahren (Mistlogencalcination) rollt man Bleiplatten zu Spiralen und stellt sie in tönerner Töpfe mit doppeitem Boden, auf dem sich Essig befindet. Man bedeckt diese Töpfe und gräbt sie in einen Misthaufen ein. Der Essig verdampft langsam in Gegenwart von Sauerstoff. Seine Dämpfe greifen das Blei an, und es bildet sich basisches Bleiazetat, das durch das Kohlensäureanhydrid, das bei der Gärung des Mistes entsteht, in Bleiweiß übergeführt wird.



Das neutrale Bleiazetat wandelt sich in Gegenwart von Luft mit einer neuen Bleimenge in basisches Azetat um, das wiederum in Bleiweiß übergeht. Ist die Umsetzung beendigt, was recht lange dauert, so gräbt man die Töpfe aus, der Bleistreifen ist in ein bröckliches Bleiweißblatt verwandelt, das man fein zerreibt. Dies Verfahren liefert das am höchsten geschätzte Bleiweiß.

Bei dem deutschen Verfahren (Kammercalcination) arbeitet man ebenso. Das rostförmig gegossene Blei wird in Kammern aufgehängt und der Einwirkung der Dämpfe von Essigsäure und Kohlensäureanhydrid unterworfen. Dies letztere wird durch einen Ofen geliefert.

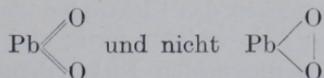
Französisches Verfahren. Bei diesem wird auf nassem Wege gearbeitet. Man stellt ein Gemisch von Bleioxyd und Wasser her, fügt 1% Essigsäure hinzu und läßt Kohlensäureanhydrid unter Druck (3 Atmosphären) einwirken. Es entsteht erst eine kleine Menge basischen Bleiazetats, die das Kohlensäureanhydrid in Bleiweiß und neutrales Bleiazetat umwandelt. Dieses regeneriert in Gegenwart von Bleioxyd das basische Salz. So geht die Reaktion fort bis zur vollständigen Umwandlung des Bleioxyds in Bleiweiß.

Welche Methode man auch anwenden mag, das neutrale Bleiazetat wirkt hierbei als Katalysator, der dem Kohlensäureanhydrid gestattet, PbO in Bleiweiß umzuwandeln. Die direkte Vereinigung des Kohlensäureanhydrids mit dem Bleioxyd geht zu langsam vor sich, um sie industriell zu verwenden. Dagegen bildet sich das basische Azetat sehr schnell, seine Umsetzung ist ebenso eine sehr rasche. Daher genügt auch eine Spur Azetat oder Essigsäure, die man nach der Umsetzung unverändert wiederfindet.

Das Bleiweiß ist ein weißes amorphes Pulver, das als Farbe benutzt wird. Es deckt ausgezeichnet, besitzt aber den zweifachen Nachteil, durch Schwefelwasserstoff dunkel zu werden und für die Handhabung gefährlich zu sein.

590. Abkömmlinge des vierwertigen Bleis. Das vierwertige Blei verhält sich wie ein Metalloid, die Existenz eines  $Pb^{IV}$ -Ions ist zweifelhaft. Wenn dieses Ion vorhanden ist, so kann es jedenfalls nur in Anwesenheit eines großen Überschusses von  $H^+$ -Ionen vorkommen, da die Hydrolyse  $Pb^{IV} + 2 H_2O \rightleftharpoons PbO_2 + 4 H^+$  in neutraler Lösung praktisch vollständig ist.

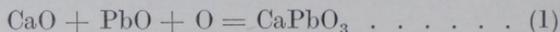
Das Superoxyd  $PbO_2$  ist ein Anhydrid. Man erhält es durch Zersetzung eines Plumbates, insbesondere der Mennige, mit verdünnter Salpetersäure. Es ist ein braunes, kristallinisches, in verdünnter Salpetersäure unlösliches Pulver, das auf Salzsäure unter Chlorentwicklung einwirkt. Wärme zersetzt es in Sauerstoff und PbO. Daher ist es besonders in der Wärme ein energisches Oxydationsmittel. Seine Strukturformel ist



denn es gibt bei der Einwirkung der Säuren kein Wasserstoffsuperoxyd,

wie es bei Oxyden, die die Gruppe —O—O— enthalten (vgl. 115), der Fall ist. Die erste Formel wird auch noch durch die Bildung von  $\text{PbO}_2$  aus Wasser und  $\text{PbCl}_4$  nachgewiesen.

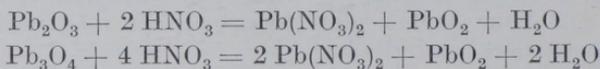
Blei gehört zur Gruppe des Kohlenstoffs.  $\text{PbO}_2$  ist also  $\text{CO}_2$  und  $\text{SiO}_2$  analog. Ihm entsprechen die Orthobleisäure  $\text{Pb}(\text{OH})_4$  und die Metableisäure  $\text{O} = \text{Pb} = (\text{OH})_2$ , die man bisher noch nicht darstellen konnte, aber deren Salze man kennt. Man stellt die Plumbate durch Erhitzen der entsprechenden basischen Metalloxyde mit  $\text{PbO}$  in Gegenwart von Luft dar. Fast immer leiten sie sich von der Metableisäure ab.



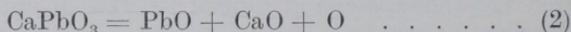
Die Alkaliplumbate sind in Wasser löslich. Setzt man ihrer Lösung eine Bleinitratlösung zu, so erhält man einen roten Niederschlag von Bleiplumbat, der mit der Mennige identisch ist. Diese ist also ein Bleiplumbat.

Bei der Herstellung der Mennige (vgl. 588) spielt ein Teil des Bleioxyds die Rolle einer Base gegenüber dem Bleisuperoxyd, das durch die Einwirkung des Sauerstoffs auf den Rest des Oxydes gebildet wird, und es bildet sich ein Gemisch eines Orthoplumbates  $\text{PbO}_4\text{Pb}_2$  und Metaplumbates des Bleis  $\text{Pb}(\text{PbO}_3)$ .

Die Zusammensetzung der Mennige geht auch aus der Art hervor, wie sie auf Salpetersäure einwirkt. Nur das zweiwertige Blei ist ionisierbar und geht in Nitrat über. Die gebildete Bleisäure zersetzt sich sofort in Wasser und Anhydrid



Plumbate, stark erhitzt, zersetzen sich entsprechend ihrer Bildungsweise:



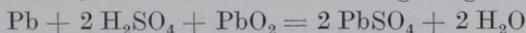
Auf den Reaktionen 1 und 2 beruht ein industrielles Verfahren, den Sauerstoff der Luft zu gewinnen. (Verfahren von Kaßner).

Die Mennige ist eine rote, vielfach benutzte Farbe (Eisenfarbe). Das Bleisuperoxyd spielt eine wichtige Rolle bei der Zusammensetzung der Akkumulatoren.

591. Theorie der Blei-Akkumulatoren. Elektrolysiert man verdünnte Schwefelsäure zwischen Bleielektroden, so wandert das Ion  $\text{SO}_4''$  zur Anode und verwandelt erst das Blei in Sulfat. Dies ist wenig löslich, bleibt auf der Oberfläche des Metalls und wird in Gegenwart neuer  $\text{SO}_4''$ -Ionen zu  $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ . Das Bleidisulfat wird durch Wasser unter Bildung von  $\text{PbO}_2$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hydrolysiert. Die Anode bedeckt sich also allmählich mit Bleisuperoxyd, während das Wasser aus dem Elektrolyten verschwindet und die Schwefelsäure sich konzentriert. Die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden steigt allmählich bis auf 2,6 Volts. Dann ist der Akkumulator fertig und geladen.

Verbindet man nun die beiden Elektroden, so verhält sich der Akkumulator wie ein Element, in dem ein Strom umgekehrt zum

Ladungsstrom fließt, und in dem die mit  $\text{PbO}_2$  bedeckte Elektrode den positiven Pol bildet. Die Schwefelsäure wird elektrolysiert, das  $\text{H}^+$ -Ion wandert im Sinne des Stroms und reduziert  $\text{PbO}_2$  zu  $\text{PbO}$ , das in Berührung mit dem Elektrolyten zu  $\text{PbSO}_4$  wird.  $\text{SO}_4^{--}$  wandert zum Blei und verwandelt es ebenfalls in  $\text{PbSO}_4$ . Der Strom wird solange dauern, wie an der Oberfläche der positiven Elektrode Bleisuperoxyd vorhanden ist. Die elektromotorische Kraft fällt schnell von 2,6 auf 2 Volts und bleibt während der Hauptzeit der Entladung auf dieser Höhe. Sie sinkt auf 1,8 Volts, wenn das Bleioxyd vollständig reduziert ist. Die chemische Reaktion, die die elektrische Energie für den Entladungsstrom liefert, wird durch die Gleichung ausgedrückt:



Um einen Akkumulator von großer Kapazität zu erhalten, verwendet man gewellte oder gefaltete Bleiplatten. Man erzeugt darauf durch elektrolytische Reduktion einen Niederschlag von porösem Blei, um eine große, wirksame metallische Oberfläche zu schaffen.

Bleitetrachlorid  $\text{PbCl}_4$ . Läßt man Chlor auf eine Lösung von Bleichlorid in Salzsäure wirken, so entsteht die Lösung einer Plumbichlorwasserstoffsäure  $\text{H}_2\text{PbCl}_6$ , die der Stannichlorwasserstoffsäure (vgl. 584) und der Fluorsiliciumsäure (vgl. 396) analog ist. Durch Zusatz von Chlorammonium erhält man wenig lösliches, kristallisierendes Plumbichlorammonium. Wenn man dieses Salz mit konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  behandelt, so sollte Plumbichlorwasserstoffsäure entstehen, die aber in Salzsäure und Bleitetraclilorid  $\text{PbCl}_4$  zerfällt. Bleitetraclilorid ist eine gelbe, sehr schwere Flüssigkeit,  $D = 3,18$ , die in einer Chloratmosphäre bei  $105^\circ$  destilliert und sich bei höherer Temperatur zersetzt.

592. Alle Bleiverbindungen, auch die unlöslichen, sind außerordentlich giftig. Tägliche Aufnahme oder Eindringen auch nur kleiner Mengen in die Haut erzeugt schnell schwere Vergiftungserscheinungen, denen die Arbeiter, die mit Bleiverbindungen zu tun haben, Maler, Bleiarbeiter, nur zu häufig zum Opfer fallen.

Eigenschaften der Bleisalze (des Ions  $\text{Pb}^{++}$ ). Lösliche Chloride und Jodide fällen sie aus, das Jodid  $\text{PbJ}_2$  ist gelb.  $\text{KOH}$  gibt einen weißen Niederschlag von  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ , der im Überschuß des Reagens löslich ist.  $\text{NH}_4\text{OH}$  fällt ebenfalls  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ , ein Überschuß des Reagens löst aber den Niederschlag nicht auf.  $\text{H}_2\text{S}$  fällt schwarzes  $\text{PbS}$ , unlöslich in verdünnter  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  weißes Bleisulfat, die Chromate gelbes  $\text{PbCrO}_4$ . Alle diese Niederschläge, mit Ausnahme von  $\text{PbS}$ , sind in weinsauem oder essigsauem Ammonium löslich.

Man wiegt das Blei als  $\text{PbO}$  und  $\text{PbSO}_4$ . 100 Teile  $\text{PbO}$  entsprechen 92,82 Teile  $\text{Pb}$ , 100 Teilen  $\text{PbSO}_4$  68,29 Teilen  $\text{Pb}$ .

Bildungswärmen einiger Verbindungen des Zinn und des Blei.

	fest		fest
Zinnoxydul	73800 Kalorien	Bleioxyd	50300 Kalorien
Zinnchlorür	80400 „	Bleichlorür	83900 „
Zinnoxyd	170000 „	Bleisulfat	216200 „
Zinnchlorid	129800 „	Bleisuperoxyd	62400 „