

5. Mimetesit, Grünbleierz zum Teil, $\text{PbCl}_2 \cdot 3 (\text{Pb}_3\text{As}_2\text{O}_8)$ mit 76,2% Pb. Kristallisiert hexagonal. Farbe gelb bis grüngelb. Spez. Gewicht 7,2. Härte 3,5 bis 4,0.

6. Pyromorphit, Grünbleierz zum Teil (auch Braunbleierz genannt), $\text{PbCl}_2 \cdot 3 (\text{Pb}_3\text{P}_2\text{O}_8)$ mit 69,5% Pb. Kristallisiert hexagonal. Farbe braun, hellgrün, gelb. Spez. Gewicht 6,9 bis 7,0. Härte 3,5 bis 4,0.

Gediegenes Blei kommt so gut wie gar nicht in der Natur vor.

4. Die für die Gewinnung wichtigsten Eigenschaften des Bleies und seiner Verbindungen.

a) Metallisches Blei.

Farbe bläulichgrau, auf frischem Schnitt lebhaft glänzend.

Kristallisiert tesseral, flächenzentriertes kubisches Raumgitter.

Spez. Gewicht: fest 11,34, beim Schmelzp. 10,68.

Siedep.: 1540° (nach anderen Feststellungen 1555°); doch beginnt Verflüchtigung schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen, vor allem im Luftstrom, weshalb Blei als flüchtiges Metall gilt, bei dessen Gewinnung stets mit gewissen Verflüchtigungsverlusten zu rechnen ist.

Für die Berechnung des Dampfdruckes gilt zwischen 600° und 1200° : $\log. p = 7,908 - 9923/T$; und zwischen 900 und 1600° : $\log. p = 7,822 - 9854/T$. Die Flüchtigkeit wird durch gewisse Verunreinigungen, wie As und Sb, erhöht.

Wärmeleitvermögen λ (200°) = 0,08.

Das weichste aller Schwermetalle, durch geringe Zusätze von As, Sb, Alkali- und Erdalkalimetallen gehärtet (Hartblei, Bleilagermetalle!); die Dehnbarkeit wird außerdem hauptsächlich durch sehr geringe Mengen Zn und wahrscheinlich auch O_2 ¹⁾ stark herabgesetzt. An der Luft wird es bei gewöhnlicher Temperatur rasch glanzlos unter Bildung eines die Oberfläche dicht bedeckenden und daher weitere Oxydation verhindernden Überzuges, der gewöhnlich als ein Suboxyd, Pb_2O , angesehen, neuerdings auch für ein inniges Gemisch von Bleioxyd, PbO , und met. Pb erklärt wird.

Läßt man geschmolzenes Blei an der Luft stehen, so bilden sich zunächst bunte Anlauffarben (Farben dünner Blättchen), die beim Dickerwerden der Oxydhäutchen allmählich verblassen und schließlich in das Grau der sog. Bleiasche übergehen, von deren Zusammensetzung ebenfalls das oben bezüglich des grauen Überzuges Gesagte gilt. Bei weiterer Steigerung der Temperatur entsteht PbO (s. d.), bei längerer Erhitzung auf eine Temperatur zwischen 450 und 470° Mennige, Pb_3O_4 .

Eine Oxydation durch CO_2 findet so gut wie gar nicht statt.

Die Legierbarkeit mit anderen Metallen ist auch in flüssigem Zustande zum Teil stark beschränkt; die Legierungen sind durchweg in mehr oder weniger starkem Maße (s. oben) härter als reines Blei, zum Teil spröde; manche

¹⁾ Löslichkeit von PbO besteht im Schmelzfluß zweifellos, ist jedoch bis heute noch nicht näher untersucht.

besitzen einen außerordentlich niedrigen Schmelzpunkt. Von Wichtigkeit sind hier folgende Legierungen:

Gold (s. Zustandsschaubild Bd. I, Fig. 3, S. 6): Zwei Verbindungen, Au_2Pb und $AuPb_2$, Eutektikum $AuPb_2-Pb$ mit 85% Pb, Schmelzpt. 215°.

Silber (s. Zustandsschaubild Bd. I, Fig. 44, S. 68): Vollständige Löslichkeit im flüssigen Zustande; keine Verbindung, keine Löslichkeit im festen Zustand; Eutektikum bei 2,5% Ag, Schmelzpt. 304°.

Platin: Im flüssigen Zustand vollkommen löslich; Eutektikum bei ca. 5% Pt, Schmelzpt. 290°; auf der Pt-Seite verschiedene Umwandlungspunkte, Verhältnisse noch nicht vollkommen geklärt.

Zinn (s. Fig. 11): Vollkommene Löslichkeit im flüssigen Zustande; festes Pb löst bei Zimmertemperatur bis zu 10% Sn, dieses bis zu 0,37% Pb, (bei 183° sind 16,5% Sn bzw. 3% Pb in Lösung). Keine Verbindung; Eutektikum mit 36% Pb, Schmelzpt. 181 bis 183°.

Antimon (s. Fig. 12): Vollständige Mischbarkeit im flüssigen Zustande; bei 246 bis 247° (Temperatur der eutektischen Erstarrung) löst Pb 2,45% Sb, bei 25° nur 0,27% Sb, festes Sb löst kein Pb. Keine Verbindung. Eutektikum bei 13% Sb, Schmelzpt. 246 bis 247°. Sb wirkt härtend auf Pb (Hartblei!), macht dieses spröde.

Arsen (s. Fig. 13): Vollständige Mischbarkeit im flüssigen, Nichtmischbarkeit im festen Zustande. Keine Verbindung. Eutektikum mit 3,2% As, Schmelzpt. 292°. Während der Abkühlung starke Entmischung. Macht Pb in noch höherem Maße hart und spröde, als Sb. As-haltiges Pb neigt zur Bildung von Kügelchen, wenn es in kleinen Mengen mechanisch unbehindert erstarrt (Schrotfabrikation!).

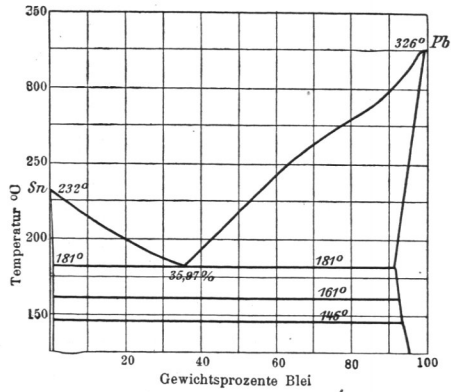


Fig. 11. Erstarrungsschaubild des Systems Blei-Zinn. (Aus Landolt-Börnstein, Physikalisch-chem. Tab., 5. Aufl., Bd. I.)

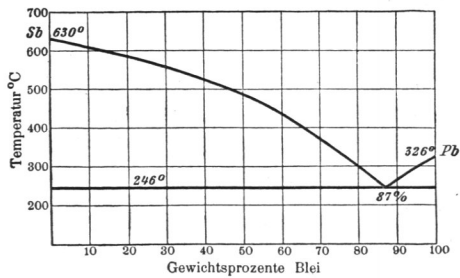


Fig. 12. Zustandsschaubild des Systems Blei-Antimon. (Aus Landolt-Börnstein, Physik.-chem. Tab., 5. Aufl., Bd. I.)

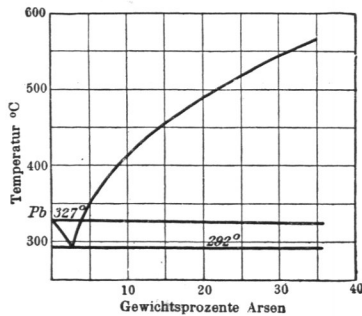


Fig. 13. Zustandsschaubild des Systems Blei-Arsen. — Nach Friedrich. (Aus Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, 5. Aufl., Bd. I.)

Wismut (s. Fig. 14): Vollständige Mischbarkeit im flüssigen Zustand, Mischungslücke bei $124,6^\circ$ (eutektischer Punkt) zwischen 14 und 65% Pb; im festen Zustande vermag jedes der Metalle ca. 10% des anderen zu lösen. Keine Verbindung. Eutektikum bei 56,5% Bi, Schmelzpt. $124,6^\circ$. Bi vermag von allen Zusätzen das Pb am wenigsten zu härten. Die Trennung des Bi vom Pb bildet eines der schwierigsten Probleme der Bleihüttenkunde.

Kupfer (s. Zustandsschaubild Bd. I, Fig. 115, S. 289): Mischungslücke im flüssigen Zustand zwischen 7,3 und 67,0% Cu; Temperatur der primären

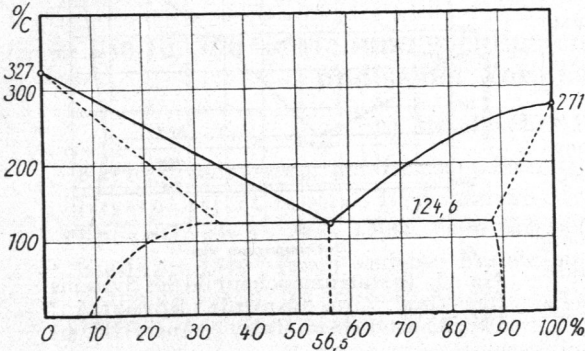


Fig. 14. Zustandsschaubild des Systems Blei-Wismut. — Nach Goebel.

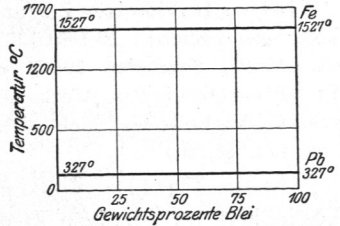


Fig. 15. Zustandsschaubild des Systems Blei-Eisen. — Nach Isaac & Tammann. (Aus Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tab., 5. Aufl. Bd. I.)

Erstarrung innerhalb dieses Intervalles 956° . Keine Löslichkeit im festen Zustande. Starke Erhöhung des Schmelzpunktes schon durch geringe Cu-Zusätze.

Zink (s. Zustandsschaubild Bd. I, Fig. 45, S. 78): Mischungslücke im flüssigen Zustand zwischen min. ca. 1,5 und max. ca. 98,8% Pb; Temperatur der primären Erstarrung innerhalb dieses Intervalles 408° , der Pb-reichen Schicht 315° .

Eisen (s. Fig. 15): Weder im flüssigen noch im festen Zustand mischbar. Temperatur der primären Erstarrung: 1527° (Schmelzpunkt des Fe), der sekundären Erstarrung: 327° (Schmelzpunkt des Pb).

Chemisches Verhalten.

Blei ist bei gewöhnlicher Temperatur ein ziemlich reaktionsträges Metall, da es mit den meisten Reagenzien nicht oder schwer lösliche Verbindungen bildet, die es mit einer dichten, die weitere Einwirkung verhindernden Schicht überziehen. Reines Wasser wirkt nur bei längerer Einwirkung und in Gegenwart von Sauerstoff unter Bildung von lockerem Hydroxyd, $\text{Pb}(\text{OH})_2$. Blei ist löslich in HNO_3 und Essigsäure sowie in Nitraten (z. B. AgNO_3) der elektropositiveren Metalle, das Nitrat und Acetat ist also wasserlöslich. Die Salze mit CO_2 , HCl , H_2SO_4 , H_2SO_3 sind dagegen, vor allem in der Kälte, in Wasser sehr schwer löslich, woraus die technisch wertvolle Widerstandsfähigkeit des Pb gegen diese verdünnten Säuren und deren Salze resultiert; doch wird die Löslichkeit durch gewisse Beimengungen stark beeinflusst

(z. B. die in HCl durch Chloride), desgleichen durch Verunreinigungen des Pb. Konzentrierte H_2SO_4 löst erst von 200° ab; desgleichen löst kalte konzentrierte HCl und verdünnte HCl oberhalb 60° . Groß ist ferner die Widerstandsfähigkeit gegen Gemische von H_2SO_4 und HNO_3 , sowie gegen nitrose Säuren, Alkali- und Erdalkalihydroxydlösungen, Ammoniak und Ammonsalze, Cl_2 und Cl_2 -haltige Laugen, HF und F-Verbindungen, die meisten organischen Säuren, KCN, P_2O_5 , geschmolzenes Borax und Öle.

Mit Schwefel, Schwefeldampf und SO_2 -Gas (bei niedriger Temperatur) findet Bildung von PbS statt; auch mit Se und Te bilden sich beim Zusammenschmelzen unter lebhafter Reaktion Verbindungen (PbSe, PbTe). Das Vereinigungsbestreben des Pb mit S ist sehr gering, geringer als das seiner meisten Verunreinigungen (Sn, As, Sb), es steht dem des Sb nahe.

b) Verbindungen mit Sauerstoff.

1. Bleisuboxyd, Pb_2O .

Graues, amorphes Pulver, das beim Erhitzen von met. Blei bei niedriger Temperatur entsteht. Neuerdings wird seine Existenz stark angezweifelt; die bisher für Pb_2O gehaltene Verbindung soll ein inniges Gemisch von met. Pb und (rotem) PbO sein; die Frage ist noch nicht vollkommen geklärt.

2. Bleioxyd, Bleiglätte, PbO.

Wichtigstes Oxydationsprodukt des Pb und seiner Verbindungen! Entsteht aus Pb und PbS durch Oxydation, aus $PbSO_4$ und $PbCO_3$ durch Dissoziation. Bildet das Ausgangsmaterial für die Herstellung der meisten Bleipräparate und daher ein wertvolles Handelsprodukt.

Zwei Modifikationen: eine tetragonal oder hexagonal (?) kristallisierende von roter Farbe¹⁾ (engl. massicot), die unterhalb 587° stabil ist, und eine rhombische (?), gelbe (engl. litharge), oberhalb 587° stabile. Indessen ist die Umwandlungsgeschwindigkeit der gelben Modifikation in die rote sehr gering, so daß man bei raschem Abkühlen fast nur gelbe, bei langsamer Abkühlung ein Gemisch von gelber und roter Glätte erhält, das sich bei gewöhnlicher Temperatur kaum mehr verändert. Die Umwandlung wird durch Drücken oder Reiben beschleunigt.

Schmelzpt. 879° , wird schon durch geringe Mengen von Verunreinigungen stark herabgedrückt.

Siedep. zu 1470° bestimmt; beginnt bei 800° im Luftstrom unverändert zu verdampfen, Verdampfung bei 952° bereits lebhaft (Verlustquelle!). Dissoziationstemperatur zu 2075° berechnet.

Spez. Wärme $0,0519(23)^\circ$.

Schwache Base, die infolge Silikatbildung auf saures Mauerwerk sehr korrodiert; einigermaßen widerstandsfähig ist daher in der Hitze nur hochbasisches Material oder solches aus fast reiner Tonerde (z. B. die sog.

¹⁾ Farbe sehr schwankend, geht von rot zu braun und hellgelb über, wenn auf nassem Wege, z. B. durch Behandeln von $Pb(OH)_2$ mit 15 n-KOH erzeugt; von manchen Autoren wird übrigens die Polymorphie des PbO in Abrede gestellt und die verschiedene Färbung lediglich auf verschiedene Teilchengröße zurückgeführt.