

(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.

Dynamidonsteine); doch bildet PbO infolge seines schwach amphoteren Charakters auch mit dieser bzw. mit CaO, BaO, MgO Verbindungen bzw. vermag sie im geschmolzenen Zustande zu lösen; über die Grenzen der Schmelzbarkeit in Gemischen mit anderen Metalloxyden vgl. folgende Zusammenstellung (nach Berthier):

	Cu ₂ O	CuO	ZnO	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃	MnO	SnO ₂	Sb ₂ O ₃	Sb ₂ O ₄	As ₂ O ₃	As ₂ O ₅
Auf 100 Gew.-Tle. PbO kommen Gew. Tle.	66,7	55,5	12,5	25,0	10,0	10,0	7,7 bis 8,3	1) 20,0		125 bis 250	400 bis 1000
100 Gew.-Tle. der Schmelze enthalten dann Gew.-Tle.	40,0	35,7	11,1	20,0	9,1	9,1	7,1 bis 7,7	1) 16,7		55,6 bis 71,4	80,0 bis 90,6

Wahrscheinlich bilden sich mit Fe₂O₃ Ferrite, von denen das Monoferrit, PbO · Fe₂O₃, bei 1250° schmilzt und mit PbO ein bei 760° schmelzendes Eutektikum mit 10% Fe₂O₃ bildet; außerdem dürfte ein Doppelferrit mit FeO (PbO · FeO · 4 Fe₂O₃), sicher gestellt sein. Auch mit SnO₂ und As₂O₅ entstehen Verbindungen.

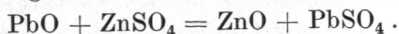
Mit SiO₂ entstehen sehr dünnflüssige Silikate (s. weiter unten).

Mit CuO bildet es keine chemische Verbindung, wohl aber ein bei 689° erstarrendes Eutektikum mit 32% CuO; hierauf ist die größere Leichtflüssigkeit Cu-haltiger Glätte gegenüber Cu-freier zurückzuführen.

Bekannt ist das große Absorptionsvermögen reiner, besonders Cu-freier Glätte in geschmolzenem Zustande für Sauerstoff, der beim Erstarren wieder entweicht; läßt man solche Glätte in der Weise erkalten, daß die Oberfläche zuerst erstarrt und hindert man so den Sauerstoff am Entweichen, so findet eine Zertrümmerung des Gefüges zu feinsten Schuppen statt, in welche die ganze Masse beim Zerschlagen des Klotzes zerfällt: „Schuppen-glätte“.

PbO ist leicht und schon bei niedrigen Temperaturen reduzierbar, ist daher ein gutes Oxydationsmittel für Elemente mit größerer Affinität zum Sauerstoff, z. B. S, Se, Te, Sn, As, Sb, Zn, Fe (Beginn der Einwirkung bei 925°). Reduktion durch CO beginnt bei 160 bis 185°, durch H₂ bei 190 bis 211°; hierbei bleibt die Frage, ob sich zunächst Pb₂O bildet, wie häufig angenommen, nach dem oben über dessen Existenz Gesagten offen. Durch festen Kohlenstoff beginnt Reduktion bei 400 bis 500° und ist bei 600° schon lebhaft.

Mit PbSO₄ zusammengeschmolzen entstehen basische Sulfate (s. weiter unten). Mit ZnSO₄ erfolgt bereits von ca. 500° Umsetzung nach der Gleichung



Löslichkeit besteht infolge der amphoteren Natur des PbO sowohl in Säuren, als auch in Alkalien (Bildung von Plumbiten); sie ist am größten in HNO₃ zu Pb(NO₃)₂; HCl bildet PbCl₂ (desgleichen konzentrierte Chloridlösungen und Chlorgas von 200° ab, Chlorierung bei 600° beendet); H₂SO₄ erzeugt PbSO₄,

1) In allen Verhältnissen schmelzbar.

HF PbF_2 in geringem Maße, H_2SiF_6 wasserlösliches PbSiF_6 . Mit H_2S entsteht PbS , mit SO_2 beim Erhitzen bei Luftabschluß unter Wärmeentwicklung ein Gemenge von PbS und PbSO_4 , bei Luftzutritt entsteht nur PbSO_4 . Beim Behandeln mit Alkalihydroxydlösung erhält man zunächst ein bei 100° beständiges Plumbit, z. B. mit $\text{NaOH} : \text{NaPb}(\text{OH})_3$, das bei höherer Temperatur wieder in PbO , NaOH und H_2O zerfällt. Über die Reaktionen mit PbS siehe dieses.

Ob PbO analog dem Cu_2O und NiO im Schmelzfluß von Blei gelöst und beim Erstarren in fein verteilter Form wieder ausgeschieden wird, konnte bis jetzt nicht nachgewiesen werden; indessen deuten gewisse Erscheinungen, so z. B. anders kaum erklärbare Schwankungen der Härte, auf eine Aufnahme sehr geringer Mengen hin.

3. Mennige, Pb_3O_4 ;

kann als ein Plumbat des PbO , also $2 \text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$, aufgefaßt werden. Farbe intensiv ziegelrot, wird daher als Malerfarbe („Minium“) verwendet.

Entsteht durch lang andauerndes Erhitzen von PbO auf 450 bis 470° unter Luftzutritt; Bildung durch geringe Mengen an Verunreinigungen, die als Kontaktsubstanzen wirken, beschleunigt. Zerfällt bei höherer Temperatur (von 470° ab) wieder in PbO und O_2 . Wird durch HNO_3 und Alkalihydroxydlösung zersetzt.

Die übrigen bekannten Oxydationsstufen des Bleies,

4. das Trioxyd, Pb_2O_3 und 5. das Superoxyd, PbO_2 ,

spielen bei der Gewinnung des Bleies keine oder nur eine sehr untergeordnete Rolle. PbO_2 verhält sich wie ein Säureanhydrit und vermag mit Basen (s. oben Mennige) „Plumbate“ zu bilden, so z. B. das früher für die Sinteröstung als wichtig angenommene Calciumplumbat, Ca_2PbO_4 (s. unten S. 52).

e) Die einzige

Verbindung mit Schwefel

ist das

Bleisulfid, Schwefelblei, PbS .

In der Natur als Bleiglanz (s. diesen) vorkommend. Andere Pb-S -Verbindungen existieren, wenigstens in dem Intervall Pb-PbS , nicht (s. Fig. 16, S. 41).

Farbe schwarz, im kristallisierten Zustand mit grauem Metallglanz; Kristallisiert regulär.

Schmelzp. 1120° bis 1130° (Bleiglanz), sublimiert jedoch bei Luftabschluß bereits von 600° ab (die Angaben schwanken zwischen 600 und 950°). Geschmolzenes PbS ist äußerst dünnflüssig und dringt in alle Ritzen des Mauerwerkes ein.

Spez. Wärme: 0,0520 zwischen 0 und 300° .

Guter Leiter für den elektrischen Strom.

An der Luft erhitzt beginnt Oxydation bei 360 bis 380° wenn sehr fein verteilt, sonst bei höheren Temperaturen. Als Röstprodukt erhält man je