

Infolge der sehr geringen elektrolytischen Dissoziation einiger Quecksilbersalze sind ihre Reaktionen sehr von dem Anion des Salzes abhängig. Die Reaktionsunfähigkeit des Cyanids wurde S. 359 erwähnt, aber auch das Quecksilberchlorid ist im Verhältnis zum Nitrat sehr wenig dissoziiert, es bleiben daher bei ihm manche Fällungsreaktionen aus, die beim Nitrat eintreten. So wird die Lösung des Chlorids durch Natriumphosphat, Oxalsäure, Kaliumferricyanid, Kaliumbichromat, Gerbsäure nicht gefällt, während die Merkurinitratlösung mit diesen Reagenzien Niederschläge gibt.

Die gewichtsanalytische Bestimmung des Quecksilbers erfolgt als Sulfid.

Nach Quecksilbervergiftungen, auch nach der medizinischen Anwendung von Quecksilberpräparaten, läßt sich das Quecksilber stets im Harn nachweisen. Man benutzt hierzu die Ausfällung des Quecksilbers durch metallisches Kupfer. Es wird ein möglichst großes Quantum des Harns (etwa $\frac{1}{2}$ Liter) mit 1–2 ccm Salzsäure angesäuert, auf 50–60° erwärmt und mit etwas metallischem Kupfer (Kupferblech oder besser granuliertes Kupfer) kurze Zeit geschüttelt. Hierauf wird das Kupfer erst mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther abgespült, getrocknet und im Glühröhrchen erhitzt, wobei sich das Quecksilber als grauer Beschlag oberhalb der erhitzten Stelle absetzt. Die Reaktion kann durch Überführung des Quecksilbers in Merkurijodid noch bedeutend empfindlicher gemacht werden. Man bringt zu diesem Zweck auf den Boden des Röhrchens, nachdem man das Kupfer daraus entfernt hat, ein kleines Stückchen Jod. Unter dem Einflusse der (sich schon bei gewöhnlicher Temperatur entwickelnden) Joddämpfe geht der graue Beschlag im Laufe einiger Stunden in einen ziegelroten Anflug von Merkurijodid über.

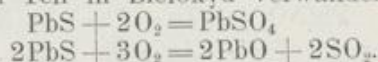
Blei, Pb.

Atomgewicht 207,1.

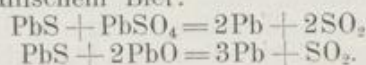
Das Blei gehört im periodischen System der Reihe des Kohlenstoffs an. Es tritt auch in einigen Verbindungen, wie die andern Glieder dieser Reihe, vierwertig auf, aber in der überwiegenden Zahl seiner Verbindungen ist es zweiwertig. Nach seinen chemischen Eigenschaften reiht es sich am ehesten den Metallen der alkalischen Erden an, von denen es in bezug auf die Löslichkeit seiner Salze namentlich dem Barium nahesteht, auch sind mehrere Salze des Bleis mit denen der alkalischen Erden isomorph.

Die wichtigste natürlich vorkommende Verbindung des Bleis ist der Bleiglanz, PbS, der nicht sehr häufig aber in bedeutenden Massen, namentlich im Harz, in Oberschlesien, in der Eifel, in Spanien und in Nordamerika vorkommt. Viel seltener sind das Weißbleierz genannte Karbonat, PbCO_3 , das Rotbleierz oder Bleichromat, PbCrO_4 , und einige andere Bleierze.

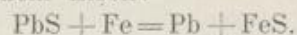
Zur Gewinnung des metallischen Bleis wird der Bleiglanz in Flammenöfen unter Luftzutritt stark erhitzt, wobei sich ein Teil zu Bleisulfat oxydiert, ein Teil in Bleioxyd verwandelt wird:



Wird jetzt der Luftzutritt abgesperrt, so reagiert das noch vorhandene Bleisulfid sowohl mit dem Sulfat, als auch mit dem Oxyd unter Abscheidung von metallischem Blei:



Eine andere Methode beruht auf der Zersetzung des Bleiglanzes durch Erhitzen mit metallischem Eisen:

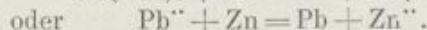
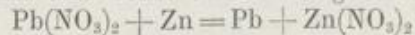


Das aus dem Bleiglanz gewonnene Blei ist stets silberhaltig, und um das Silber daraus zu gewinnen, wird das Blei im Luftstrome erhitzt, wobei es zu Bleioxyd oxydiert wird, während das Silber unangegriffen bleibt. Aus dem Bleioxyd oder der Bleiglätte kann das Blei leicht durch Erhitzen mit Koks wiedergewonnen werden:



Oder dem geschmolzenen Blei wird das Silber durch Zink entzogen, das sich nicht mit Blei mischt, das aber ein größeres Lösungsvermögen für Silber besitzt als das Blei (s. unter Silber).

Das Blei ist ein weiches, biegsames Metall von bläulicher Farbe und dem spezifischen Gewicht 11,3. Auf der frischen Schnittfläche zeigt es starken Metallglanz, der an der Luft unter dem Einfluß von Sauerstoff, Feuchtigkeit und Kohlensäure schnell verschwindet. Es schmilzt bei 326° und verdampft bei etwa 1500°. Im geschmolzenen Zustande wird es sehr schnell durch den Luftsauerstoff oxydiert. Infolge seiner Weichheit, die so groß ist, daß man auf Papier damit schreiben kann, läßt es sich sehr leicht bearbeiten. Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure greifen das Blei in massiven Stücken kaum an, konzentrierte Schwefelsäure bildet auf seiner Oberfläche eine Schicht von Bleisulfat, PbSO_4 , das in ihr auch etwas löslich ist. Darum enthält die nach dem Bleikammerverfahren dargestellte rohe Schwefelsäure stets etwas Bleisulfat, das beim Verdünnen der Säure mit Wasser als weiße Trübung ausfällt. Salpetersäure löst das Blei schnell zu Bleinitrat, Essigsäure löst es bei Luftabschluß nicht, bei Luftzutritt tritt Lösung ein. Alle löslichen Bleiverbindungen sind giftig, was für seine technische Verwendung von Wichtigkeit ist. Aus den zur Wasserleitung dienenden Bleiröhren nimmt das Wasser infolge seines Gehalts an Sauerstoff zunächst eine geringe Menge von Bleihydroxyd, Pb(OH)_2 , auf, aber bald bildet sich durch Umsetzung mit den im Wasser enthaltenen Salzen ein Überzug von Bleisulfat und Bleikarbonat, die in Wasser unlöslich sind und das Blei vor weiterer Einwirkung schützen, so daß Bleiröhren ohne Bedenken zu Wasserleitungen benutzt werden können. Ein stark kohlenstoffhaltiges Wasser hingegen würde lösend auf das Bleikarbonat wirken, ebenso manche sehr stark salzhaltigen Wässer, für Mineralwässer sind daher Bleiröhren nicht geeignet. Aus den Lösungen seiner Verbindungen wird das Blei durch metallisches Zink in Form einer verzweigten, aus verwachsenen Kristallen bestehenden Masse ausgeschieden, die unter dem Namen Bleibaum bekannt ist. Der Vorgang besteht darin, daß das Zink, das eine größere Lösungstension besitzt als das Blei, an dessen Stelle in Lösung geht, ihm also seine Ionenladung entzieht:



Das Blei findet eine vielseitige Verwendung zu Röhren und Platten, ferner zu Flintenkugeln und Schrot. Auch zahlreiche Legierungen des Bleis sind in Gebrauch. Eine Legierung von gleichen Teilen Blei und Zink dient als Schnelllot, das Letternmetall ist eine Legierung von Blei, Antimon und Zinn. Von den Bleiverbindungen finden die

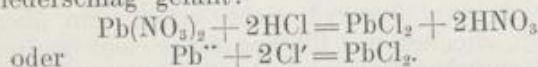
Mennige, Pb_3O_4 , das Bleiweiß (basisches Karbonat) und das Bleichromat, $PbCrO_4$, als Malerfarbe Verwendung, in pharmazeutischer Hinsicht ist namentlich die Verwendung des Bleioxyds zur Darstellung des Bleipflasters von Wichtigkeit, das die Grundlage aller andern Pflaster bildet und aus Bleisalzen der Fettsäuren besteht.

Die löslichen Bleisalze besitzen einen widerlichen, etwas süßlichen Geschmack und wirken, wie die Salze vieler Schwermetalle, eiweißfällend und daher ätzend. Die Schleimhäute, ebenso wunde Geschwürflächen, sowie in geringem Maße auch die gesunde Haut, resorbieren Bleiverbindungen, wodurch die chronische Bleivergiftung zustande kommt, die namentlich in industriellen Betrieben, aber auch infolge reichlicher Anwendung der Bleiverbindungen zu medizinischen und kosmetischen Zwecken, vorkommt. Sie gehört zu den verbreitetsten Gewerbekrankheiten, die sich in den verschiedensten Symptomen, äußerlich in Abmagerung und trockenem und fahlem Aussehen der Haut, äußert. Das dem Körper zugeführte Blei wird teilweise durch Harn und Darminhalt, bei akuten Vergiftungen auch durch Erbrechen wieder entfernt, zum Teil aber in verschiedenen Organen, namentlich in der Leber, dem Gehirn und den Knochen abgelagert.

Verbindungen des Bleis.

In den meisten und beständigsten Verbindungen ist das Blei zweiwertig, es bildet also die Kationen Pb^{++} . Die Verbindungen, in denen es vierwertig und säurebildend auftritt, sind unbeständig und werden leicht zu solchen des zweiwertigen Bleis reduziert. In der Schwerlöslichkeit des Sulfats, Karbonats und Chromats gleicht das Blei dem Barium, von dem es sich durch die Schwerlöslichkeit seines Chlorids und Sulfids unterscheidet. Die wässrigen Bleisalzlösungen besitzen infolge von Hydrolyse saure Reaktion.

Bleichlorid, $PbCl_2$, wird aus der konzentrierten Lösung eines Bleisalzes durch Salzsäure oder ein lösliches Chlorid als kristallinischer Niederschlag gefällt:



In heißem Wasser ist es reichlich löslich und scheidet sich beim Abkühlen in glänzenden Kristallen aus. Auch in konzentrierter Salzsäure löst es sich leicht und fällt beim Verdünnen mit Wasser wieder aus.

Bleitetrachlorid, $PbCl_4$, entsteht beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Bleichlorid in konzentrierter Salzsäure. Aus dieser Lösung fällt Ammoniumchlorid einen gelben Niederschlag von $2NH_4Cl \cdot PbCl_4$ oder $(NH_4)_2 PbCl_6$, dem Ammoniumsalz der Bleichlorwasserstoffsäure, das analog dem Pinksalz zusammengesetzt ist (S. 261). Zersetzt man das Salz unter Kühlung durch konzentrierte Schwefelsäure, so scheidet sich Bleitetrachlorid als schweres Öl aus, das bei -15° erstarrt und beim Erwärmen in Bleichlorid und Chlor zerfällt.

Bleibromid, $PbBr_2$, ist noch weniger löslich als das Chlorid.

Bleijodid, PbJ_2 , Plumbum jodatum, fällt als orangegelbes Pulver aus der Lösung eines Bleisalzes auf Zusatz von Kaliumjodid. Es ist viel schwerer löslich als das Chlorid und Bromid, in heißem Wasser etwa im Verhältnis 1:200, beim Erkalten scheidet es sich in goldglänzenden Blättchen aus. Beim Erhitzen schmilzt es zu einer braunen Flüssigkeit, die bei weiterem Erhitzen Joddämpfe abgibt, wobei sich unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs Bleioxyjodid bildet.

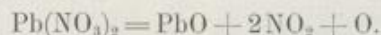
Leicht löst es sich in einer Lösung von Ammoniumchlorid sowie in Kaliumjodidlösung unter Bildung von Doppelsalzen.

Darstellung. Zu einer Lösung von 8 T. Kaliumjodid in 5 T. heißem Wasser gibt man unter Umrühren eine kochende Lösung von 8 T. Bleinitrat in 40 T. Wasser. Der Niederschlag wird nach dem Erkalten mit kaltem Wasser ausgewaschen und vor Licht geschützt zwischen Fließpapier an einem lauwarmen Orte getrocknet. Eine Mischung von 1 g Bleijodid mit 3 g Ammoniumchlorid muß sich in 15 ccm heißem Wasser farblos lösen (zum Unterschiede von dem ähnlich aussehenden Bleichromat).

Sauerstoffverbindungen des Bleis.

Man kennt fünf Verbindungen des Bleis mit Sauerstoff: Bleisuboxyd Pb_2O , Bleioxyd PbO , Bleisesquioxyd Pb_2O_3 , Mennige Pb_3O_4 und Bleisuperoxyd PbO_2 .

Bleioxyd, PbO , Bleiglätte, Lithargyrum, ist das normale Oxyd des zweiwertigen Bleis. Es bildet sich durch Oxydation des geschmolzenen Bleis durch den Sauerstoff der Luft und wird daher bei der Trennung des Silbers vom Blei gewonnen, wobei das geschmolzene Bleioxyd abfließt und zu einer rötlich gelben Masse vom spezifischen Gewicht 9,3 erstarrt. (Von dieser Gewinnung rührt der Name Lithargyrum von lithos, Stein, und argyros, Silber.) Die Bleiglätte findet eine vielseitige Verwendung sowohl zur Gewinnung metallischen Bleis, als auch zur Darstellung anderer Bleiverbindungen und zur Herstellung von Glasuren in der Töpferei, sowie in der Glasindustrie, wo seine Verwendung darauf beruht, daß es mit Siliciumdioxyd leicht schmelzbare Silikate liefert (S. 326). Beim Kochen mit Fetten und fetten Ölen liefert es Bleipflaster, beim Kochen mit Leinöl Firnis. Erfolgt die Oxydation des Bleis bei so niedriger Temperatur, daß das Bleioxyd, dessen Schmelzpunkt bei 900° liegt, nicht zum Schmelzen kommt, so ist es heller gelb und dient unter dem Namen Massicot als Malerfarbe. Massicot ist auch durch Erhitzen von Bleinitrat zu gewinnen:



In Wasser löst sich das Bleioxyd nicht, erteilt ihm aber schwach alkalische Reaktion, die auf die Bildung einer sehr geringen Menge von Bleihydroxyd zurückzuführen ist; leicht löst es sich in Salpetersäure und Essigsäure. Es besitzt basische Eigenschaften und zieht aus der Luft Feuchtigkeit und Kohlendioxyd an, wodurch es in basisches Karbonat übergeführt wird. Ein solches Präparat kann man durch Erhitzen, ohne daß es zum Schmelzen kommt, wieder in reines Bleioxyd verwandeln.

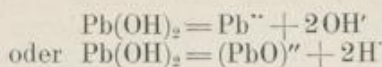
Prüfung. Das zur Darstellung des Bleipflasters dienende Lithargyrum ist rötlich gelb. Beim Glühen darf es nur 1% an Gewicht verlieren, was einem Gehalt von etwa 7% basischem Bleikarbonat entsprechen würde. Von fremden Metallen ist namentlich auf Kupfer und Eisen zu prüfen. 5 g Bleiglätte, mit 5 ccm Wasser geschüttelt, sollen auf Zusatz von 20 ccm verdünnter (30prozentiger) Essigsäure beim Kochen höchstens einen 0,05 g betragenden grauen unlöslichen Rückstand hinterlassen. Er besteht aus Blei und Bleisuperoxyd, weniger zulässig ist Sand.

Das dem Bleioxyd zugehörige Hydrat, $Pb(OH)_2$, Bleihydroxyd, fällt aus den Lösungen der Bleisalze durch Kali- und Natronlauge und durch Ammoniak als weißer, flockiger Niederschlag:



Das Bleihydroxyd besitzt die Eigenschaften einer Base. Es ist in Wasser nahezu unlöslich, erteilt ihm alkalische Reaktion und löst sich

in Säuren unter Bildung von Salzen. Es löst sich aber auch in Kali- und Natronlauge, zeigt also auch den Charakter einer allerdings sehr schwachen Säure, es vermag daher in zwei verschiedenen Richtungen zu dissoziieren:

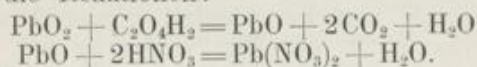


und seine Lösung in Natronlauge enthält die Verbindung Pb(ONa)_2 , Natriumplumbit (vgl. S. 346). Beim Erhitzen geht das Bleihydroxyd in Bleioxyd über.

Mennige, Pb_3O_4 , Minium. Bleioxyd nimmt beim Erhitzen auf 300–400° Sauerstoff aus der Luft auf und verwandelt sich in ein ziegelrotes Pulver der Zusammensetzung Pb_3O_4 , Mennige, das in Wasser unlöslich ist und sich beim Erhitzen dunkel färbt, beim Erkalten aber die rote Farbe wieder annimmt. Beim Behandeln der Mennige mit Salpetersäure geht ein Teil des Bleis als Nitrat in Lösung, der andere Teil verwandelt sich in schwarzes, unlösliches Bleisuperoxyd:



Man hat aus diesem Grunde die Mennige als eine Verbindung von Bleioxyd mit Bleisuperoxyd, $\text{PbO}_2 \cdot 2\text{PbO}$, aufgefaßt, doch ist sie vielleicht als Bleisalz der Bleisäure, Pb(OH)_4 , zu betrachten, die sich vom vierwertigen Blei ableitet, so daß ihr die Formel zukäme: Pb_2PbO_4 . Während sich die Mennige in Salpetersäure nur zum Teil löst, tritt völlige Lösung ein, wenn der Mischung eine leicht oxydierbare, organische Substanz, wie Zucker, Oxalsäure oder Formaldehyd, zugesetzt wird, da das Bleisuperoxyd dann zu Bleioxyd reduziert wird, das als Nitrat in Lösung geht. So vollziehen sich bei Gegenwart von Oxalsäure die Reaktionen:



Mit Salzsäure entwickelt die Mennige Chlor:



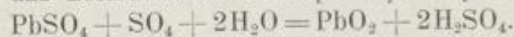
Die Mennige findet als rote Farbe, ferner in der Glasindustrie sowie zur Darstellung von Kitten und von Pflastern Verwendung.

Prüfung. Diese erstreckt sich in erster Linie auf eine Verunreinigung durch Sand oder Ziegelmehl und auf einen Gehalt an Bleisulfat, Schwerspat oder Eisenoxyd. Beim Behandeln der Mennige mit Salpetersäure und einer leicht oxydierbaren organischen Substanz tritt völlige Lösung ein (s. oben), während die genannten Verunreinigungen ungelöst bleiben. Zu dieser Probe eignet sich von allen organischen Verbindungen am besten Formaldehyd, da die meisten andern bei der Oxydation Oxalsäure liefern, das mit dem Bleioxyd schwer lösliches Bleioxalat bildet. Aus diesem Grunde ist auch die von einigen Arzneibüchern vorgeschriebene Oxalsäure selbst nicht geeignet. 4 g Mennige werden mit 10 ccm Wasser überschichtet und mit 10 ccm 25prozentiger Salpetersäure versetzt. Der auf dem Wasserbade erwärmten Mischung gibt man 2 ccm Formaldehydlösung zu, worauf Lösung erfolgen muß. Ein etwa hinterbleibender Rückstand darf höchstens 1½ Prozent betragen. Da ein Gehalt von Bleisulfat wegen seiner Löslichkeit in Salpetersäure hierbei übersehen werden könnte, so empfiehlt es sich, die mit Hilfe von Formaldehyd erzielte Lösung zur Entfernung der Salpetersäure einzudampfen und das hinterbleibende Bleinitrat wieder in Wasser zu lösen. Das ungelöste wird auf dem Filter gesammelt, bei 105° getrocknet und gewogen.

Auch in 20 T. heißer Essigsäure (*Acidum aceticum glaciale*) löst sich reine Mennige beim Erwärmen völlig auf, wobei Bleiacetat und Bleisuperoxydacetat entsteht. Die Lösung läßt beim Verdünnen mit Wasser Bleisuperoxyd ausfallen.

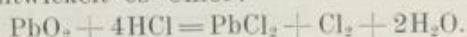
Bleisuperoxyd, PbO_2 , bildet sich als ein dunkelbraunes, in Wasser unlösliches Pulver bei der Behandlung der Mennige mit Salpetersäure

oder bei der Einwirkung von Chlorkalk auf Bleichlorid. Von großer Bedeutung ist seine Entstehung bei der Elektrolyse von Bleisalzen, da hierauf die Anwendung der für die Elektrotechnik sehr wichtigen Akkumulatoren beruht. Diese bestehen aus zwei, in verdünnte Schwefelsäure eintauchenden Bleiplatten, von denen die eine mit Bleisuperoxyd überzogen ist. Werden die beiden Platten durch einen Leitungsdraht verbunden, so wirkt die superoxydhaltige Platte als Kathode, die andere als Anode und es geht ein elektrischer Strom durch das System. Die Schwefelsäure wird hierdurch elektrolysiert, die SO_4 -Ionen gehen nach der Anode und bilden mit dem Blei der Platte Bleisulfat, die Wasserstoffionen gehen nach der Kathode und reduzieren das Bleisuperoxyd zu Bleioxyd, das durch die Schwefelsäure der Lösung ebenfalls in Bleisulfat verwandelt wird. Sind beide Platten mit Bleisulfat überzogen, so hört der Strom auf, der Akkumulator ist dann entladen. Um ihn wieder zu laden, leitet man einen Strom in umgekehrter Richtung hindurch, indem man also die Platte, die bei der Entladung die Kathode bildete, zur Anode macht. Die Wasserstoffionen reduzieren jetzt das Bleisulfat der Kathode zu metallischem Blei: $\text{PbSO}_4 + 2\text{H} = \text{Pb} + \text{H}_2\text{SO}_4$, während die SO_4 -Ionen an der Anode das Bleisulfat zu Bleisuperoxyd oxydieren:



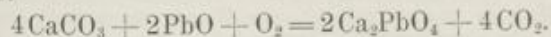
Der zum Laden aufgewandte Strom kann nach Abstellung des Ladestroms durch den zuerst beschriebenen Prozeß wiedergewonnen werden, der Akkumulator ist also eine umkehrbare galvanische Zelle, die, wenn sie erschöpft ist, wieder mit Elektrizität geladen werden kann. Es wird in ihm während des Ladens elektrische Energie in chemische umgewandelt, die aufbewahrt und zu gelegener Zeit wieder in elektrische Energie zurückverwandelt werden kann.

Im Bleisuperoxyd tritt das Blei vierwertig auf. Beim Erhitzen gibt es die Hälfte seines Sauerstoffs ab, wird es mit Schwefel oder organischen Substanzen zusammengerieben, so tritt Entzündung ein, mit Salzsäure entwickelt es Chlor:



Es findet als starkes Oxydationsmittel Verwendung.

Das Bleisuperoxyd kann, wie die entsprechend zusammengesetzten Oxyde SnO_2 , SiO_2 und CO_2 , als das Anhydrid einer Säure, $\text{Pb}(\text{OH})_4$, Bleisäure, oder H_2PbO_3 , Metableisäure, betrachtet werden. Das technisch wichtige Calciumsalz der Bleisäure, Ca_2PbO_4 , Calciumplumbat, entsteht beim Erhitzen von Calciumcarbonat mit Bleioxyd im Luftstrom:

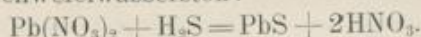


Beim Erhitzen des Calciumplumbats im Kohlendioxydstrom vollzieht sich die umgekehrte Reaktion, der Prozeß kann daher zur Gewinnung des Sauerstoffs aus der Luft dienen (S. 46).

Die beiden Verbindungen Pb_2O , Bleisuboxyd, und Pb_2O_3 , Bleiesquioxyd, sind von geringer Beständigkeit. Bleisuboxyd entsteht als schwarzes Pulver beim Erhitzen des Bleis bei mäßiger Temperatur. An der Luft verglimmt es leicht zu Bleioxyd. Bleiesquioxyd erhält man als rötlichgelbes Pulver beim Vermischen einer Lösung von Bleihydroxyd in Natronlauge mit Natriumhypochloritlösung.

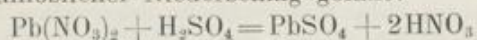
Bleisulfid, PbS . stellt als Bleiglanz das wichtigste Bleierz dar. Es kommt in metallglänzenden regulären Würfeln in der Natur vor,

als amorpher schwarzer Niederschlag fällt es aus den Lösungen der Bleisalze durch Schwefelwasserstoff:

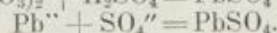


In verdünnten Säuren ist es in der Kälte unlöslich, Salpetersäure löst es beim Erwärmen zu Bleinitrat, konzentrierte Salpetersäure oxydiert es zu Bleisulfat.

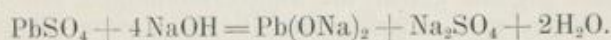
Bleisulfat, PbSO_4 , kommt als Bleivitriol in der Natur vor und ist dem Schwerspat isomorph. Es wird durch Schwefelsäure und lösliche Sulfate aus den Lösungen der Bleisalze als schwerer, weißer, in Säuren fast unlöslicher Niederschlag gefällt:



oder



In Wasser ist es sehr wenig löslich, hingegen löst konzentrierte Schwefelsäure merkliche Mengen auf. Auch Natronlauge löst das Bleisulfat:



Ammoniak wirkt nicht lösend, wohl aber nach Zusatz von Weinsäure infolge der Bildung einer komplexen Säure, da sich das Blei mit dem Anion der Weinsäure zu einem komplexen Anion vereinigt.

Bleinitrat, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, entsteht bei der Auflösung des Bleis und des Bleioxyds in verdünnter Salpetersäure. Es löst sich in 8 Teilen Wasser, ist auch in verdünnter Salpetersäure ziemlich leicht löslich, nicht aber in konzentrierter, so daß es durch diese aus Bleisalzlösungen gefällt wird. Beim Glühen geht es in Bleioxyd über.

Bleikarbonat, PbCO_3 , kommt als Weißbleierz in der Natur vor und ist isomorph mit Witherit und Aragonit. Künstlich erhält man es durch Fällung einer Bleisalzlösung durch Ammoniumkarbonat. Das Bleikarbonat besitzt, wie das Magnesiumkarbonat, eine große Neigung zur Hydrolyse, durch Kalium- und Natriumkarbonat wird daher aus den Bleisalzlösungen basisches Karbonat gefällt, das ein Gemisch von Bleikarbonat und Bleihydroxyd in wechselndem Verhältnis darstellt (S. 340). Basisches Karbonat ist auch das **Bleiweiß**, das als Malerfarbe und unter dem Namen **Cerussa** in der Medizin Verwendung findet, und das technisch nach verschiedenen Methoden gewonnen wird, die sämtlich darauf beruhen, basisch essigsaures Blei durch Kohlensäure zu zerlegen. Nach dem heute am meisten angewandten Verfahren wird Bleiazetat mit Bleioxyd und etwas Wasser verrieben und Kohlendioxyd darüber geleitet. Die Zusammensetzung des Produkts ist wechselnd, sie entspricht etwa der Formel $2\text{PbCO}_3 + \text{Pb}(\text{OH})_2$. Beim Erhitzen geht das Bleiweiß in Bleioxyd über.

Das Bleiweiß besitzt von allen als Farbstoffe benutzten weißen Substanzen die stärkste deckende Kraft, es ist daher eine sehr geschätzte Malerfarbe (Kremser Weiß), doch wird es durch schwefelwasserstoffhaltige Luft bald gebräunt, auch ist es gesundheitsschädlich und wird daher häufig zweckmäßig durch Bariumsulfat oder Zinkoxyd ersetzt. Seine Verwendung zu medizinischen Zwecken hat sehr abgenommen, es dient hauptsächlich zur Bereitung der Bleiweißsalbe, seine Anwendung zu kosmetischen Mitteln (Schminke) ist wegen seiner Giftigkeit gesetzlich verboten.

Das älteste holländische Verfahren zur Darstellung des Bleiweiß findet auch heute noch Anwendung, da es das als weiße Farbe am meisten geschätzte Präparat

liefert. Es besteht darin, daß zusammengerollte Bleiplatten in Töpfe gestellt werden, auf deren Boden sich etwas Essig befindet. Die Töpfe werden mit einer Bleiplatte zugedeckt und in Pferdemist eingebettet. Die Bleiplatten bedecken sich unter dem Einfluß der Essigsäuredämpfe an der Oberfläche mit einer Schicht von basischem Bleiazetat, das durch die Kohlensäure, die sich aus dem faulenden Pferdemist entwickelt, in basisches Karbonat übergeführt wird, das durch Abklopfen von den Platten entfernt wird.

Prüfung. Die nächstliegende Verfälschung des Bleiweiß ist der Zusatz von Calcium- oder Bariumsulfat oder -karbonat. Die Sulfate würden beim Lösen des Bleiweiß in Essigsäure ungelöst bleiben, die Karbonate würden sich zwar lösen, aber beim Ausfällen des Bleis durch Schwefelwasserstoff in Lösung bleiben und könnten im Filtrat nachgewiesen werden. Ferner fällt man aus einer essigsäuren Lösung das Blei durch Schwefelsäure aus und prüft das Filtrat mit Kaliumferrocyanid auf Eisen und Kupfer. Beim Lösen des Bleiweiß in verdünnter Salpetersäure darf höchstens 1% unlöslicher Rückstand bleiben, der aus Sand, Bleisulfat oder Bariumsulfat bestehen dürfte. Beim Glühen darf es höchstens 15% an Gewicht verlieren, der Rückstand besteht aus Bleioxyd.

Analytisches. Mit trockner Soda gemischt und vor dem Lötrohr auf Holzkohle geglüht geben die Bleiverbindungen ein dehnbares, graues Metallkorn und einen gelben Beschlag von Bleioxyd. Metallisches Zink fällt das Blei aus seinen Salzlösungen als Bleibaum (S. 366).

Aus den Lösungen der Bleisalze fällt Natronlauge weißes Bleihydroxyd, das sich im Überschuß des Fällungsmittels zu Natriumplumbit löst (S. 369). Ammoniak fällt ebenfalls Bleihydroxyd, vermag es aber nicht zu lösen. Aus Bleiazetatlösung fällt Ammoniak das Blei nur unvollständig infolge der Bildung komplexer Verbindungen.

Salzsäure und lösliche Chloride fällen Bleichlorid, das sich in heißem Wasser auflöst.

Schwefelsäure und lösliche Sulfate fällen weißes, in Säuren praktisch unlösliches Bleisulfat, das sich in Natronlauge zu Natriumplumbit und in basisch weinsaurem Ammonium, einer noch nach Ammoniak riechenden Auflösung von Weinsäure in Salmiakgeist, zu einer komplexen Bleiweinsäureverbindung löst. Durch Digerieren mit Soda-lösung wird das Bleisulfat bald in Bleikarbonat übergeführt, während Natriumsulfat in Lösung geht. Beim Betupfen mit Ammoniumsulfid färbt sich Bleisulfat schwarz infolge der Bildung von Bleisulfid. Hierdurch und durch die Löslichkeit in Natronlauge und in weinsaurem Ammonium unterscheidet sich das Bleisulfat von den Sulfaten der alkalischen Erden.

Kaliumchromat- und Kaliumbichromatlösung fällen gelbes Bleichromat, $PbCO_3$, das sich in Natronlauge leicht löst, aber durch Ansäuern mit Essigsäure wieder gefällt wird. Durch die Löslichkeit in Natronlauge unterscheidet sich das Bleichromat vom Bariumchromat.

Schwefelwasserstoff fällt schwarzes Bleisulfid, das in Natronlauge und in Ammoniumsulfid unlöslich ist, sich aber in heißer verdünnter Salpetersäure löst. In salzsäurehaltigen Lösungen ruft Schwefelwasserstoff zunächst einen roten Niederschlag von Bleisulfochlorid, $PbS \cdot PbCl_2$, hervor, der bei weiterer Einwirkung von Schwefelwasserstoff in schwarzes Bleisulfid übergeht. Das Bleisulfid ist das einzige in Natronlauge unlösliche Bleisalz.

Da die Bleisilikate leicht schmelzbar sind, so finden sie eine ausgedehnte Anwendung bei der Herstellung der Töpferwaren und des Emails. Solche Gefäße dürfen bei einer ihrer Bestimmung entsprechenden Behandlung kein Blei abgeben. Zu ihrer Prüfung kocht

man darin eine halbe Stunde lang vierprozentige Essigsäure, gibt etwas Salzsäure zu und leitet Schwefelwasserstoff ein. Über den Bleigehalt der Zinnwaren s. S. 259.

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung wird das Blei in Sulfat übergeführt.

Gruppe des Aluminiums.

Bor und Aluminium bilden mit einer Anzahl seltener Elemente die dritte Gruppe des periodischen Systems. Das Bor, als das Glied mit dem niedrigsten Atomgewicht, bildet ein saures Hydroxyd und besitzt einen ausgeprägt metalloiden Charakter, während sich das Aluminium in seinen Eigenschaften den Metallen anschließt.

Bor, B.

Atomgewicht 11.

Das Bor zeigt infolge seines metalloiden Charakters und seiner Dreiwertigkeit in seinen Verbindungen eine gewisse Ähnlichkeit mit den Elementen der Stickstoffgruppe. In freiem Zustande kommt es in der Natur nicht vor, sondern nur in Verbindung mit Sauerstoff, entweder als Borsäure, $B(OH)_3$, die in vulkanischen Gegenden zusammen mit Wasserdämpfen dem Erdboden entströmt, oder in Salzen dieser Säure, den Boraten, deren wichtigstes der Borax, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, ist. Von den sonstigen Boraten sind der Boracit, $Mg_3(BO_3)_2 \cdot 3B_2O_3 \cdot MgCl_2$, und der Borocalcit, $CaB_4O_7 \cdot 4H_2O$, zu erwähnen.

In elementarem Zustande erhält man das Bor durch Einwirkung von metallischem Natrium auf Boroxyd in einem zum Glühen erhitzten Tiegel als braunes, amorphes Pulver, das nicht schmelzbar ist, sondern sich bei der Temperatur des elektrischen Lichtbogens ohne zu schmelzen verflüchtigt. An der Luft erhitzt, verbrennt es bei etwa 700° mit grünem Licht zu Boroxyd, B_2O_3 . Außer dieser amorphen Modifikation des Bors kennt man auch eine kristallinische, die entsteht, wenn amorphes Bor mit Aluminium zusammen auf 1500° erhitzt wird. Das Aluminium schmilzt hierbei und löst das Bor auf, das nach dem Erkalten und dem Lösen des Aluminiums in Säure in Form metallglänzender schwarzer Blättchen zurückbleibt, die sich durch sehr große Härte auszeichnen, aber nicht ganz reines Bor darstellen, sondern noch etwas Aluminium enthalten. Das spezifische Gewicht des Bors beträgt 2,5. Es tritt in allen seinen Verbindungen dreiwertig auf, bildet also die Verbindungen B_2O_3 , $B(OH)_3$, BCl_3 usw.

Mit Wasserstoff verbindet sich das Bor bei der Behandlung von Bormagnesium, Mg_3B_2 , das durch Erhitzen von amorphem Bor mit Magnesiumpulver entsteht, mit Salzsäure. Es bilden sich hierbei zwei gasförmige Verbindungen der Zusammensetzung B_3H_3 und BH_3 , doch sind sie nur wenig untersucht.

Verbindungen des Bors mit den Halogenen.

Die Halogene vereinigen sich direkt mit amorphem Bor. Gegen Wasser sind die Verbindungen, entsprechend dem metalloiden Charakter des Bors, nicht beständig, sondern unterliegen der Hydrolyse, wobei Borsäure und Halogenwasserstoff entstehen, z. B.:

