



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Blei

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](#)

und evakuiert nochmals. Dieses Nachströmenlassen von Wasserstoff und Evakuieren wiederholt man 5- bis 6mal. Jetzt ist die Luft vollständig durch Wasserstoff aus der Röhre verdrängt und nun muß 5 bis 10 Minuten lang evakuiert werden, worauf Hahn *b* endgültig geschlossen wird. Man stellt die Kapillare vor die Spalte eines Spektroskops und läßt den Sekundärstrom eines Induktionsapparats hindurchgehen. Bei Anwesenheit selbst der minimalsten Spuren von Quecksilber tritt in der Kälte die charakteristische grüne Linie 546 $\mu\mu$ deutlich auf und bei etwas größeren Quecksilbermengen auch die indigoblaue Linie 456 $\mu\mu$. Erwärmst man den Goldbausch sorgfältig mit der Flamme eines Bunsenbrenners, so tritt das Quecksilberspektrum noch viel schärfer auf.

Bemerkung. Diese Probe ist so außerordentlich empfindlich, daß sogar blinde Versuche, die in Räumen ausgeführt werden, in denen mit Quecksilber gearbeitet wurde, sehr oft die Anwesenheit dieses Metalles zu erkennen geben.

Hat der Apparat einmal zum Nachweis von Quecksilber gedient, so muß er vor der Wiederbenützung gründlich gereinigt werden. Zu diesem Zwecke sangt man, nach Entfernung des Goldbausches, Königswasser in die Röhre und läßt es darin einige Minuten verweilen. Hierauf läßt man die Säure abfließen, spült die Röhre dreimal mit destilliertem Wasser und endlich mit absolutem Alkohol¹⁾ aus und trocknet, indem man Wasserstoff, der eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure passiert hat, unter gleichzeitigem Erwärmen der Röhre, 5 Minuten lang durchleitet. Bleibt nun, nach Einführung des vorher schwach geglühten Goldes und Evakuieren das Quecksilberspektrum aus, so ist der Apparat zu einem neuen Versuche vorbereitet.

Erwähnen will ich noch, daß die beiden Platindrähte in der Geißlerschen Röhre nicht mit Aluminiumspitzen versehen sein dürfen, weil Aluminium sich mit Quecksilber amalgamiert und man infolgedessen die Röhre für spätere Versuche nie quecksilberfrei machen könnte.

Blei Pb. At.-Gew. = 207·2.

Ordnungszahl 82, Dichte 11·34, Atomvolumen 18·2, Schmelzpunkt 327·4° C, Siedepunkt 1525° C, Wertigkeit 2 und 4; Normalpotential

$$E_h \text{ Pb}/\text{Pb}'' = -0\cdot12, E_h \text{ Pb}''/\text{Pb}''' = 1\cdot8.$$

Vorkommen: Bleiglanz oder Galenit (PbS), regulär; Cerussit oder Weißbleierz (PbCO_3), rhombisch, isomorph dem Aragonit (CaCO_3); Anglesit (PbSO_4), rhombisch, isomorph dem Anhydrit (CaSO_4), dem Cölestin (SrSO_4) und dem Baryt (BaSO_4);

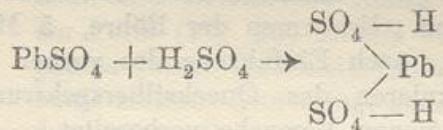
¹⁾ Alle diese Operationen müssen in einem Raume vorgenommen werden, in dem sicher kein Quecksilber vorhanden ist.

Pyromorphit oder Grünbleierz, hexagonal, paramorph $\{Pb[(PO_4)_2 Pb_3]\}Cl_2$ und isomorph, damit das entsprechende Bleiarseniat, der Mimetesit und das entsprechende Bleivanadat, der Vanadinit. — Ferner seien erwähnt der Wulfenit ($PbMoO_4$), tetragonal, isomorph dem Stolzit ($PbWO_4$) und der monokline Krokoit ($PbCrO_4$).

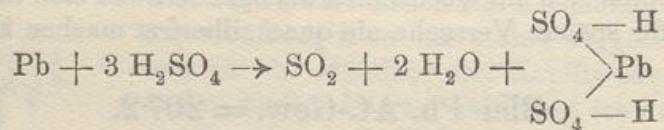
Das Blei ist ein blaugraues Metall. Es wird von allen Säuren angegriffen. Da aber die meisten Bleisalze in Wasser sehr schwer löslich sind, so überzieht sich das Metall in der Regel mit einer Salzschicht, welche es vor weiterer Einwirkung der Säure schützt. So wird Blei von verdünnter Schwefelsäure sofort nach der Gleichung:



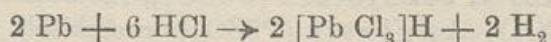
angegriffen. Da aber das entstandene Bleisulfat in verdünnter Schwefelsäure so gut wie unlöslich ist, so hört die Reaktion sehr bald auf. Auf diesem Verhalten beruht die Anwendung der „Bleikammer“ in der Schwefelsäurefabrikation und der „Bleipfannen“ zur Konzentration der verdünnten „Kammersäure“. Diese letztere Operation darf erfahrungsgemäß nicht zu weit getrieben, die Säure darf nicht weiter als bis zu 78—82% in der Bleipfanne konzentriert werden, weil die schützende Bleisulfatdecke in heißer, konzentrierter Schwefelsäure unter Bildung von löslichem Bleibisulfat:



gelöst wird, und dann die heiße konzentrierte Schwefelsäure auf das blanke Blei weiter lösend einwirkt:



Ganz ähnlich verhält sich das Blei bei der Behandlung mit Salzsäure. Es bildet sich dabei an der Oberfläche eine schützende Bleichloridschicht, die sich in heißer konzentrierter Salzsäure, unter Bildung von $[PbCl_3]H$ löst. Das Blei löst sich daher in konzentrierter Salzsäure:



Flußsäure greift ebenfalls das Blei an, unter Bildung einer schützenden Decke von Bleifluorid, die sich in Flußsäure nicht löst. Daher wendet man zur Destillation von Flußsäure Bleiretorten an

und ebenso zur Darstellung von Flußsäure aus Flußspat und Schwefelsäure.

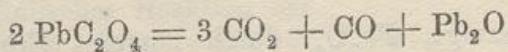
Salpetersäure ist das eigentliche Lösungsmittel für Blei. Das Bleinitrat ist in starker Salpetersäure unlöslich, daher löst sich Blei in zu starker Salpetersäure nicht; man muß sie stets so stark mit Wasser verdünnen, daß das gebildete Bleinitrat sich nicht ausscheidet.

Das Blei bildet folgende Oxydationsstufen:

Bleisuboxyd	Bleioxyd (Bleiglätte)	Bleisquoxyd
Pb_2O	PbO	Pb_2O_3
Rotes Bleioxyd (Mennige)		Bleidioxyd
Pb_3O_4		PbO_2

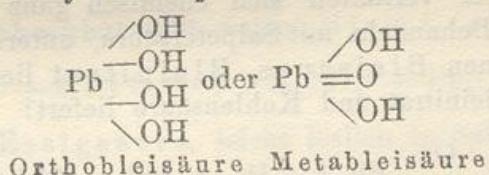
Das PbO ist ein ausgesprochenes Basenanhidrid. Es bildet bei der Auflösung in Säuren die stabilen zweiwertigen Kationen der gewöhnlichen Bleisalze. Das Bleioxyd PbO oder die Bleiglätte ist ein gelbes Pulver, das bei Rotglut schmilzt und bei langsamem Abkühlen zu tetragonalen Kristallen (Nadeln) erstarrt. Das Bleioxyd ist in Wasser in geringer Menge mit alkalischer Reaktion, in verdünnter Salpetersäure leicht löslich.

Das Bleisuboxyd Pb_2O entsteht als samschwarzes Pulver beim Erhitzen des Oxalats auf ca. $300^{\circ}C$:



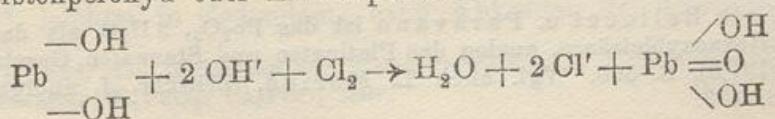
Erhitzt man das Bleisuboxyd an der Luft, so wird es leicht zu Bleioxyd oxydiert.

Das Bleidioxyd PbO_2 ist als Anhydrid der Säuren

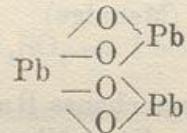
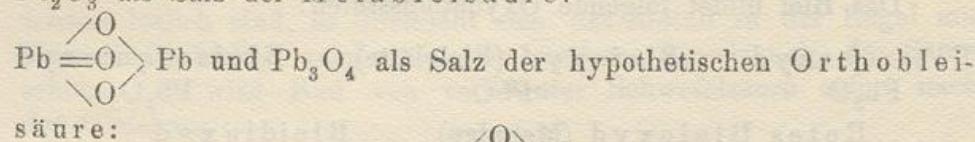


aufzufassen, ähnlich wie SiO_2 , SnO_2 , CO_2 , MnO_3 als Anhydride der Kiesel-, Zinn-, Kohlen- und manganigen Säure. Die

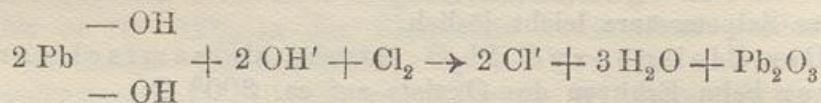
Säure $\begin{array}{c} / \text{OH} \\ \text{Pb} \\ = \text{O} \\ \backslash \text{OH} \end{array}$ entsteht durch Oxydation des Bleihydroxyds ($Pb(OH)_2$) in alkalischer Lösung mittels Hypochloriten, Chlor, Brom, Wasserstoffperoxyd oder Kaliumpersulfat:



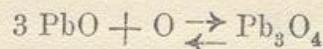
Die sich abscheidende braune Metableisäure geht bei 100°C in das Anhydrid über, das sich durch Glühen, unter Sauerstoffentwicklung, in gelbes Bleioxyd verwandelt. Das vierwertige Kation Pb^{***} existiert dagegen kaum als freies Ion. Seine Salze werden sehr leicht total hydrolytisch gespalten, wobei braune Metableisäure ausfällt. Die beiden übrigen Oxyde des Bleies: Pb_2O_3 und Pb_3O_4 müssen als Salze¹⁾ der Bleisäure aufgefaßt werden, Pb_2O_3 als Salz der Metableisäure:



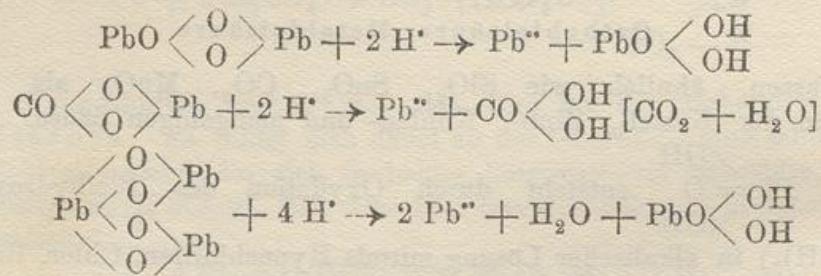
Pb_2O_3 erhält man als gelben Niederschlag durch mäßige Oxydation einer alkalischen Bleioxydlösung mittels Hypochloriten, Halogenen, Wasserstoffperoxyd oder Persulfaten:



und die rote Mennige, Pb_3O_4 , durch längeres Erhitzen von Bleioxyd oder Bleikarbonat bei ca. 430°C an der Luft:

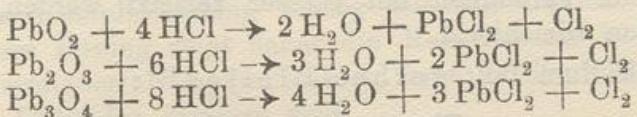


Beide Körper verhalten sich chemisch ganz genau wie Salze, indem sie beim Behandeln mit Salpetersäure, unter Ausscheidung der schwachen, braunen Bleisäure, Bleinitrat liefern; ähnlich wie das Karbonat Bleinitrat und Kohlensäure liefert:



¹⁾ Nach Bellucci u. Paravano ist das $\text{Pb}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ als das Bleisalz der Hexaoxybleisäure, analog den Platinaten und Stannaten, Gazett. chim. ital. 62 (1905), S. 500. Vgl. auch L. Marino, Zeitschr. f. anorgan. Ch. (1909), S. 173.

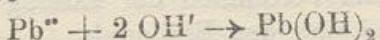
Diese salzartigen Oxyde¹⁾ sind denen des Mangans völlig analog; sie entwickeln mit konzentrierter Salzsäure Chlor, bis alles Blei auf die zweiwertige Stufe reduziert ist. Die freigesetzte Bleisäure verhält sich hierbei wie ein Peroxyd.



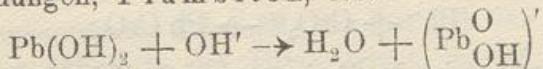
Reaktionen der Bleisalze auf nassem Wege.

Die Bleisalze sind in Wasser schwer- bis unlöslich, lösen sich aber alle in verdünnter Salpetersäure. Sehr schwer löslich ist das geschmolzene Bleichromat.

1. Kalium- und Natriumhydroxyd fallen weißes Bleihydroxyd $\text{Pb}(\text{OH})_2$:



das sich im Überschuß des Fällungsmittels unter Bildung von salzartigen Verbindungen, Plumbiten, löst:



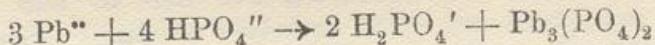
Auch in reinem Wasser löst sich das $\text{Pb}(\text{OH})_2$ in geringen Mengen mit schwach alkalischer Reaktion auf.

2. Ammoniak fällt weißes Hydroxyd, unlöslich im Überschuß.

3. Alkalikarbonate fallen weißes basisches Bleikarbonat.

Alkalibikarbonate fallen reines Karbonat, unlöslich in Kohlensäure.

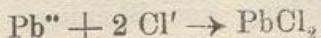
4. Natriumphosphat fällt weißes Bleiphosphat:



unlöslich in Essigsäure, leicht löslich in Salpetersäure, Kalil- oder Natronlauge.

5. Cyankalium fällt weißes Bleicyanid, unlöslich im Überschuß.

6. Chlorwasserstoff oder lösliche Chloride fallen aus mäßig konzentrierten Lösungen flockiges, weißes Bleichlorid:

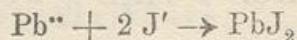


schwer löslich in kaltem Wasser (135 Teile Wasser lösen 1 Teil PbCl_2), leichter in siedendem; beim Abkühlen der Lösung scheidet

¹⁾ Außer den Bleisalzen der Bleisäure sind auch Alkali- und Erdalkalisalze bekannt: K_2PbO_3 , Ca_2PbO_4 usw.

sich dasselbe in Form von glänzenden Nadeln oder Blättchen wieder aus. In konzentrierter Salzsäure und in konzentrierten Lösungen von Chloralkalien ist das Bleichlorid viel leichter löslich als in Wasser, weil es mit diesen Körpern komplexe Verbindungen eingeht, die aber beim Verdünnen mit Wasser zersetzt werden, unter Abscheidung von Bleichlorid.

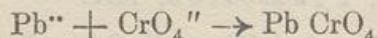
7. Jodkalium fällt gelbes Bleijodid:



Das Bleijodid ist in Wasser viel schwerer löslich als das Chlorid; 194 Teile siedendes Wasser lösen 1 Teil Bleijodid zu einer farblosen Flüssigkeit, aus welcher sich beim Abkühlen das Bleijodid in Form von goldgelben Blättchen ausscheidet.

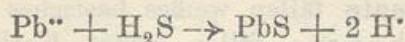
In konzentrierter Jodwasserstoffsäure und in Alkalijodidlösungen löst sich das Bleijodid reichlich auf, unter Bildung der komplexen Ionen (PbJ_3)', die beim Verdünnen der Lösung mit Wasser zersetzt werden, unter Abscheidung des Bleijodids.

8. Alkalichromate erzeugen eine gelbe Fällung von Bleichromat:

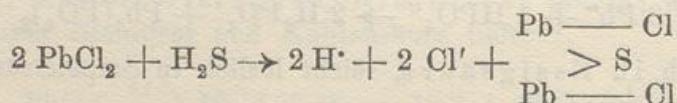


Das Bleichromat ist in Essigsäure unlöslich, löslich in Salpetersäure und Kalilauge.

9. Schwefelwasserstoff erzeugt aus den verdünntesten Bleisösungen, sowohl aus schwach sauren wie aus alkalischen, eine schwarze Fällung von Bleisulfid:

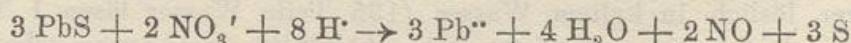


Aus salzsäurehaltigen Lösungen entsteht, meist nur vorübergehend, ein orangeroter Niederschlag von Bleisulfochlorid:



das durch mehr Schwefelwasserstoff sofort in schwarzes Bleisulfid übergeht; das Bleichlorid verhält sich also ganz ähnlich wie die Merkurialze (S. 193) Schwefelwasserstoff gegenüber.

Bleisulfid ist in verdünnter, kochender doppelnormaler Salpetersäure löslich, unter Bildung von Bleinitrat und Abscheidung von Schwefel:

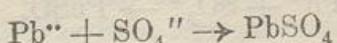


Meistens geht hiebei die Oxydation etwas weiter, indem ein Teil des Schwefels zu Schwefelsäure oxydiert wird, wobei das in

Wasser fast unlösliche Bleisulfat entsteht. Die Menge der gebildeten Schwefelsäure, daher auch des Bleisulfats, nimmt mit der Konzentration der Salpetersäure zu.

Bleisulfid ist auch in starker Salzsäure löslich infolge von beträchtlicher Komplexbildung analog wie mit Jodion. Selbst in schwach saurer Lösung zeigt daher die Reaktion auf Blei mit H_2S eine stark verminderte Empfindlichkeit, wenn in der Lösung größere Mengen von Chloriden zugegen sind.

10. Schwefelsäure und lösliche Sulfate scheiden aus Bleisalzen weißes, schwerlösliches Bleisulfat ab:



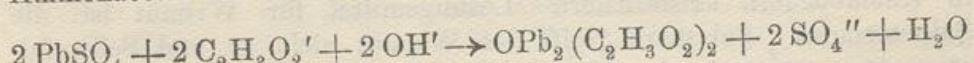
1 Teil Salz löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 23 809 Teilen Wasser; in schwefelsäurehaltigem Wasser ist das Salz noch schwerer löslich, in Alkohol unlöslich. In Salpetersäure wird das Bleisulfat sehr merklich und in heißer, konzentrierter Salzsäure vollständig gelöst. Beim Abkühlen der salzauren Lösung scheiden sich Nadeln von Bleichlorid aus.

Auch in konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Bleisulfat, wie S. 202 bereits erwähnt, in der Hitze leicht, in der Kälte immerhin reichlich, unter Bildung des sauren Bleisulfats,¹⁾ das durch Verdünnen der Lösung mit Wasser unter Abscheidung von Bleisulfatzersetzt wird. Fast alle Schwefelsäure des Handels enthält Bleisulfat gelöst. Um dasselbe nachzuweisen, verdünnt man 200—300 ccm der konzentrierten Säure mit dem gleichen Volumen Wasser und läßt 12 Stunden stehen, wobei das gelöste Bleisulfat sich als weißes Pulver abscheidet.

Bleisulfat ist außer in Säuren leicht in ätzenden Alkalien und in den Ammonsalzen vieler organischer Säuren löslich. Letzteres Verhalten ist für den Analytiker von großer Wichtigkeit, weil wir hierin ein Mittel haben, das Bleisulfat von Bariumsulfat, Kieselsäure etc. zu trennen, indem letztere Körper ungelöst bleiben.

Als Lösungsmittel wendet man meistens Ammonacetat und Ammontartrat bei Gegenwart von Ammoniak an.

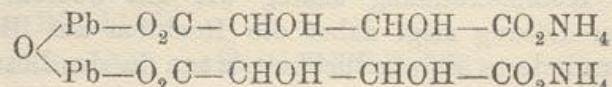
In einer ammoniakalischen Lösung von konzentriertem Ammonacetat löst sich Bleisulfat nach dem Schema:



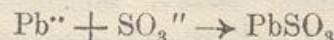
¹⁾ Nach H. Dietz [Z. f. anorgan. Ch. 98 (1916), S. 128] lösen 100 g 98·11%ige Schwefelsäure 0·54 g Bleisulfat und 100 g 98·84%ige Säure 1·34 g und 100 g 105·05%ige Säure (mit 15% SO₃) lösen sogar 8·23 g Bleisulfat.

Aus dieser Lösung wird das Blei durch Kaliumchromat und durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt.

Bleisulfat löst sich nach Kahlenberg¹⁾ in Ammontartrat bei Gegenwart von Ammoniak unter Bildung von:



11. Natriumsulfit fällt aus neutralen Bleilösungen kristallisiertes wasserfreies Bleisulfit:



noch schwerer löslich als Bleisulfat. Nach orientierenden Versuchen von H. Büchi liegt die molare Löslichkeit von Bleisulfit zwischen 10^{-5} und 10^{-6} .

Reaktionen auf trockenem Wege.

Mit Soda auf der Kohle erhitzt, geben alle Bleiverbindungen ein duktiles Metallkorn, umgeben von einem gelben Oxydbeschlag. Am Kohlensodastäbchen erhält man nur ein duktils Metallkorn.

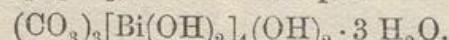
Bleigläser werden beim Erhitzen in der Reduktionsflamme schwarz, infolge von ausgeschiedenem Blei.

Wismut Bi. At.-Gew. = 209·0.

Ordnungszahl 83, Dichte 9·80, Atomvolumen 21·3, Schmelzpunkt 271·5, Siedepunkt 1420; Wertigkeit 3 und 5, Normalpotential $\text{Bi}/\text{Bi}^{\cdot\cdot\cdot} = 0\cdot2$ Volt.

Vorkommen. Das Wismut findet sich meist gediegen, eingesprengt auf Nickel- und Kobalterzgängen. Von untergeordneter Bedeutung sind folgende Erze:

Wismutocker (Bi_2O_3); Wismutglanz (Bi_2S_3); Kupferwismutglanz ($\text{Bi}_2\text{S}_4\text{Cu}_2$); Wismutspat



Das Wismut ist ein sprödes, rötlichweißes Metall, welches in Rhomboedern kristallisiert. Lösungsmittel für Wismut ist die Salpetersäure. Salzsäure greift das Wismut nicht an und Schwefelsäure löst es nur in der Wärme, wobei eine äquivalente Reduktion der Säure zu Schwefeldioxyd eintritt.

¹⁾ Zeitschr. phys. Ch. 17, 590.