

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!).

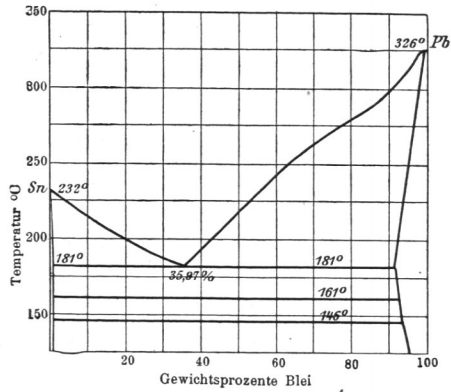


Fig. 11. Erstarrungsschaubild des Systems Blei-Zinn. (Aus Landolt-Börnstein, Physikalisch-chem. Tab., 5. Aufl., Bd. I.)

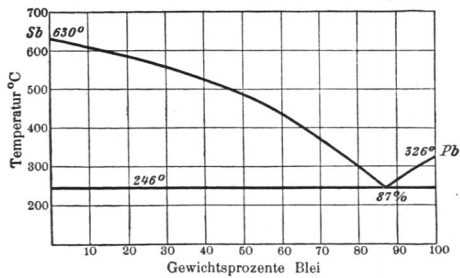


Fig. 12. Zustandsschaubild des Systems Blei-Antimon. (Aus Landolt-Börnstein, Physik.-chem. Tab., 5. Aufl., Bd. I.)

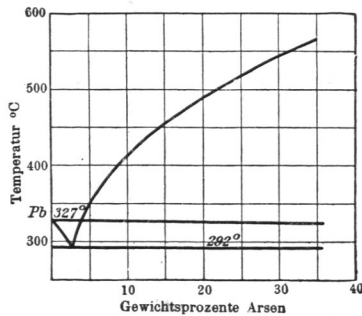


Fig. 13. Zustandsschaubild des Systems Blei-Arsen. — Nach Friedrich. (Aus Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, 5. Aufl., Bd. I.)

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

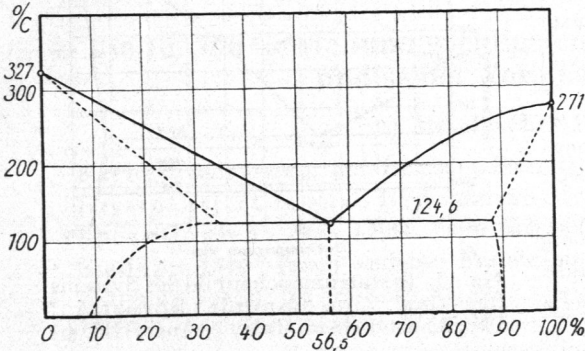


Fig. 14. Zustandsschaubild des Systems Blei-Wismut. — Nach Goebel.

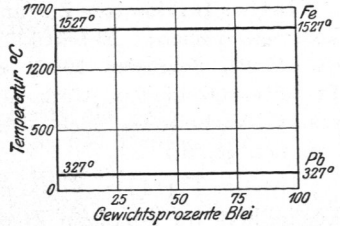


Fig. 15. Zustandsschaubild des Systems Blei-Eisen. — Nach Isaac & Tammann. (Aus Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tab., 5. Aufl. Bd. I.)

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.

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.

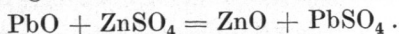
Mit SiO₂ entstehen sehr dünnflüssige Silikate (s. weiter unten).

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.

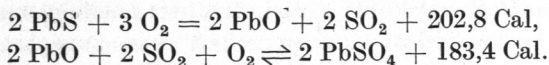
Schmelzp. 1120° bis 1130° (Bleiglanz), sublimiert jedoch bei Luftabschluß bereits von 600° ab (die Angaben schwanken zwischen 600 und 950°). Geschmolzenes PbS ist äußerst dünnflüssig und dringt in alle Ritzen des Mauerwerkes ein.

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

nach den innegehaltenen Arbeitsbedingungen und dem Charakter des Erzes ein Gemisch von PbO und PbSO₄ in wechselndem Verhältnis:

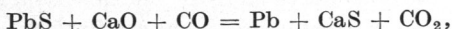


Je nachdem, ob die Bedingungen für oxydierende oder sulfatisierende Röstung innegehalten werden, entsteht mehr PbO oder mehr PbSO₄. Auffallend ist die starke Neigung zur Sulfatbildung, welche die aller übrigen Schwermetalle übertrifft. Kalk verhindert Bleisulfatbildung infolge der Umsetzung $\text{PbSO}_4 + \text{CaCO}_3 = \text{PbO} + \text{CaSO}_4 + \text{CO}_2$, ebenso wie natürlich Steigerung der Rösttemperatur über den Zersetzungspunkt des PbSO₄ (ca. 950°).

Daneben verläuft, wenn auch von untergeordneter Bedeutung, eine zu met. Pb führende Reaktion mit CaO:



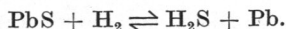
In Anwesenheit eines Reduktionsmittels, z. B. von CO, wird CaSO₄ reduziert und die Reaktion verläuft nach



bzw. es bildet sich bei einem Überschusse an PbS ein PbS-CaS-Stein.

Mit BaO findet in Abwesenheit von Luft und ohne C schon von 200 bis 400° ab vollständige Zersetzung zu met. Pb statt.

Durch trockenen H₂ erfolgt bei 600° ebenfalls Zersetzung nach der (umkehrbaren) Gleichung



Auch mit Kohlenstoff reagiert PbS unter Abscheidung von Pb: $2 \text{PbS} + \text{C} = 2 \text{Pb} + \text{CS}_2$ (Beginn bei ca. 1100°).

In derselben Weise wirken Metalle mit gegenüber Pb größerer Affinität zum Schwefel, so in erster Linie Cu und Fe:



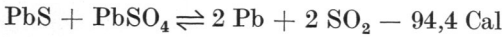
eine Reaktion, die einem lange Zeit hindurch ausgeführten Verfahren zur direkten Gewinnung von met. Pb aus PbS zugrunde liegt („Niederschlagsarbeit“). Auch diese Reaktion ist umkehrbar; sie verläuft um so vollständiger von links nach rechts, je höher die Temperatur ist. Mit met. Sn ist die Umsetzung unvollkommen, bei niedriger Temperatur bildet sich unter sonst gleichen Bedingungen mehr SnS als bei höheren.

Auch mit dampfförmigem met. Zn (aus der Reduktion von ZnO im Schachtofen) findet Umsetzung unter Bildung von ZnS statt, das sich an den Ofenwänden ansetzt und hier (zusammen mit ZnO) zu den oft recht unangenehmen „zinkischen Ansätzen“ führt.

Gegenüber PbO und PbSO₄ kann PbS selbst als Reduktionsmittel dienen:

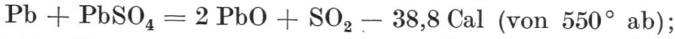


(Beginn der Reaktion bei 650 bis 660°, sie verläuft schon deutlich bei 700°),



(Beginn der Reaktion: 550°, ihre Geschwindigkeit nimmt mit steigender Temperatur rasch zu, wird jedoch durch den SO₂-Druck beeinflusst¹⁾; bei O₂-Überschuß entsteht PbO, das selbst mit PbS reagiert).

Beide Reaktionen sind umkehrbar und bilden die Grundlagen für die bekannte „Reaktionsarbeit“, nach welcher heute noch zum Teil gearbeitet wird. Bei einem Überschuß von PbSO₄ entsteht eine mit der PbSO₄-Menge steigende Menge an PbO, offenbar infolge Einwirkung gebildeten met. Bleies auf PbSO₄ nach der (nicht reversiblen) Gleichung:



die Bildung von PbO ist daher vollständig bei einem Verhältnis 1 PbS : 3 PbSO₄



Mit met. Pb bildet PbS in flüssigem Zustande eine Mischungslücke zwischen 4 und 10% S (entsprechend 29,9 bis 74,8% PbS), während im festen Zustande überhaupt keine Löslichkeit ineinander existiert (s. Fig. 16).

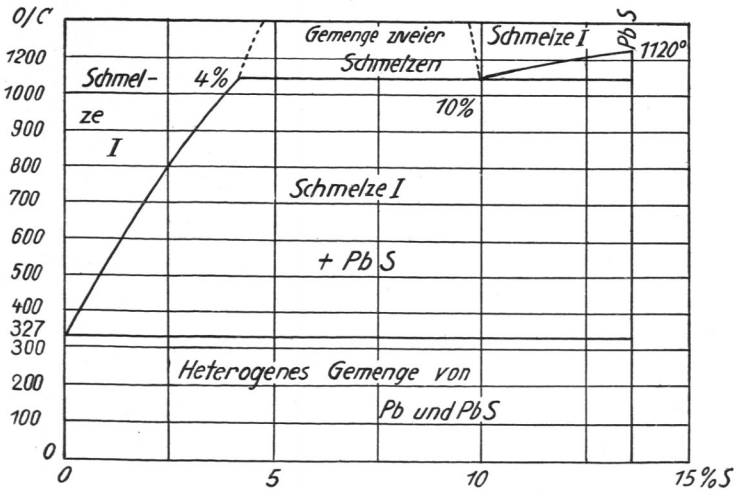
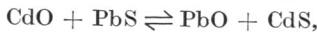


Fig. 16. Zustandsschaubild des Systems Blei-Schwefelblei. — Nach Gürtler.

Mit CdO reagiert festes PbS nach der Gleichung



während diese Reaktion in Gegenwart von H₂O in umgekehrter Richtung verläuft.

Durch HCl- und Cl₂-Gas wird PbS bei 1000° fast vollständig in PbCl₂ übergeführt. Mit NaCl soll in der Hitze Umsetzung nicht erfolgen.

Die Löslichkeit des PbS ist außerordentlich gering, da die mit Mineralsäuren (ausgenommen HNO₃) erzeugten Salze in Wasser praktisch unlöslich

¹⁾ Nach neueren Untersuchungen sollen bei der Einwirkung von PbS auf PbSO₄ auch basische Sulfate entstehen, die sich ihrerseits mit PbS zu Pb und SO₂ umsetzen; der Endeffekt ist derselbe, Einzelheiten haben lediglich theoretisches Interesse.

sind. Mit 60° — H_2SO_4 findet nur in der Hitze Umwandlung in unlösliches PbSO_4 statt, mit rauchender (SO_3 -haltiger) Schwefelsäure auch in der Kälte. Mit HCl reagiert es unter Bildung von PbCl_2 , das in heißen undissoziierten Chloridlösungen löslich ist; hieraus ergibt sich die Möglichkeit, PbS (im Gegensatz zu den Sulfiden des Zn , Cu und Fe) durch konzentrierte saure Chloridlösungen als PbCl_2 in Lösung von PbS überzuführen; auch Ätzalkalilösungen besitzen ein gewisses Lösungsvermögen (Näheres s. später S. 159).

d) Bleisalze.

1. Bleisulfat, PbSO_4 .

In der Natur als Anglesit vorkommend. Entsteht sehr leicht aus PbS durch sulfatisierende Röstung; seine Anwesenheit in der Schmelzofenbeschickung ist im allgemeinen nicht erwünscht, da es Veranlassung zu PbS -Bildung und damit zu erhöhtem Steinfall gibt.

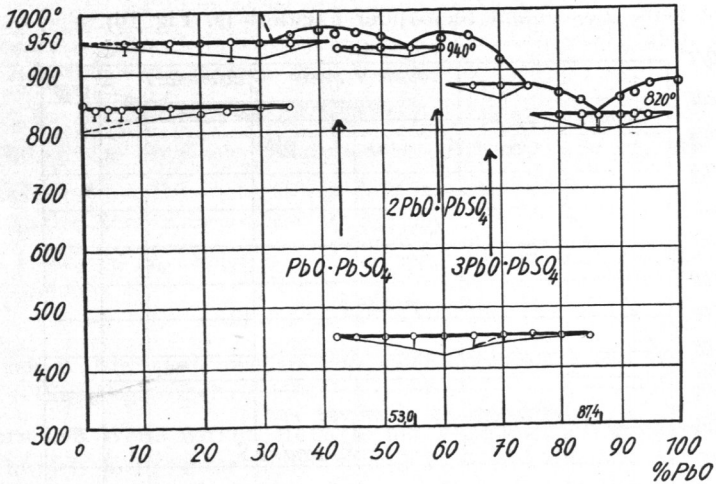


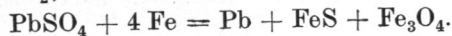
Fig. 17. Zustandsschaubild des Systems Bleioxyd-Bleisulfat. — Nach Schenk & Rassbach.

Farbloses bzw. weißes Salz, kristallisiert rhombisch und monoklin (Umwandlungspunkt bei 864°).

Dissoziiert von ca. 700 bis 950° ab zunächst langsam, bei 1135° lebhaft unter anfänglicher Bildung basischer Sulfate (s. später); Schmelztp. daher nicht direkt bestimmbar, durch Extrapolieren zu ca. 1170° ermittelt.

Mit PbO zusammen erhitzt entstehen basische Sulfate verschiedener Zusammensetzung (s. Fig. 17), deren einige deutliche Maxima des Schmelztp. besitzen; den niedrigsten Schmelztp. (835°) zeigt ein Eutektikum mit $14,4\%$ PbSO_4 .

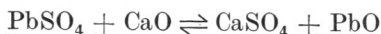
Über das Verhalten beim Erhitzen mit PbS s. oben S. 40, desgleichen mit met. Pb . Ebenso verhält es sich beim Erhitzen mit met. Fe , zumal in Anwesenheit von SiO_2 ; daneben verläuft die Reaktion:



Durch SiO_2 von 720° ab unter Bildung von Silikat und SO_3 zerlegt, doch hängt die Zersetzungsgeschwindigkeit von der Menge der vorhandenen SiO_2 bzw. von der entstehenden Silizierungsstufe und deren Dünflüssigkeit ab, da die entstehenden geschmolzenen Silikate PbSO_4 einhüllen und so unter Umständen vor weiterer Einwirkung der SiO_2 bewahren; am vollständigsten soll Zerlegung bei Bildung eines Singulo- bis Bisilikates (mit 10 bis 15% SiO_2) erfolgen bei gleichzeitig geringster Bleiverflüchtigung: entschwefelnde Wirkung der SiO_2 , beim sog. „Schlackenrösten“ und bei der „Sinterröstung“ zunutze gemacht!

Mit Fe_2O_3 erfolgt ebenfalls, wenn auch in schwächerem Maße, Zerlegung unter Ferritbildung; beginnt bei ca. 900 bis 950° , bei 1100° vollständig.

Mit CaO findet die für die Abröstung in Gegenwart von Kalk wichtige Reaktion:



statt.

Bei der Reduktion durch Kohlenstoff und CO erfolgt zwar zunächst Bildung von PbS , doch reagiert dieses mit noch unverändertem PbSO_4 unter Bildung von Pb und SO_2 (s. oben), so daß man meist ein Gemisch von met. Pb und PbS erhält. Beginn der Einwirkung von C bei 550° , sie ist beendet bei 700° ; die von CO beginnt bei 600° , sie ist sehr lebhaft bei 630° .

Löslichkeit in Wasser sehr gering (bei 18° $0,0034$ g, bei 30° $0,0044$ g in 100 g Wasser); sie wird durch Anwesenheit von SO_4 -Ionen herabgesetzt, durch undossziierte Sulfate (mit Ausnahme des K_2SO_4) infolge Bildung löslicher Komplexsalze erhöht¹⁾; etwas besser ist sie in konz. H_2SO_4 , in HNO_3 und Nitratlösungen [Bildung von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$], in heißer HCl , in Ätzalkali-, CaCl_2 -, NaCl -, Ca -azetat- und Ammonsalzlösungen, ferner in $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung.

Durch Behandeln mit HCl und Chloriden entsteht PbCl_2 , z. B.:



jedoch angeblich nicht in Abwesenheit von Wasser; die Reaktion wird durch Erhitzen auf 140 bis 150° begünstigt. Die Löslichkeitsverhältnisse richten sich nach denen des PbCl_2 (s. unten).

2. Bleisilikate.

In der Natur vorkommende Silikate sind von sehr untergeordneter Bedeutung. Das Schmelzdiagramm PbO-SiO_2 (s. Fig. 18) zeigt die Verbindungen $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ (78,8% PbO , Schmelzp. 766°), $3 \text{PbO} \cdot 2 \text{SiO}_2$ (84,8% PbO , Schmelzp. 690°) und $2 \text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ (88,1% PbO , Schmelzp. 740°); die entsprechenden Eutektika schmelzen bei 670° , 670° und 717° . Auch bei höheren SiO_2 -Gehalten entstehen noch leichtschmelzende Gläser, die wahrscheinlich SiO_2 in schwankenden Mengen gelöst enthalten. Silikatbildung beginnt sehr langsam bei 710° und nimmt oberhalb 750° mit steigender Temperatur rasch zu.

¹⁾ Minimum der Löslichkeit (nach Huybrechts u. Ramelot) bei 18° für H_2SO_4 bei $0,01$ bis $0,025$ Mol/Liter, für $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ bei $0,019$ Mol/Liter, für Na_2SO_4 bei $0,018$ Mol/Liter.

Durch C allein sind die Silikate nur unvollkommen reduzierbar, vollständig nur in Anwesenheit von Basen, wie FeO (bei Rotglut) und CaO (bei den höchsten Temperaturen des Schachtofens), welche die Kieselsäure binden und so PbO zu verdrängen vermögen.

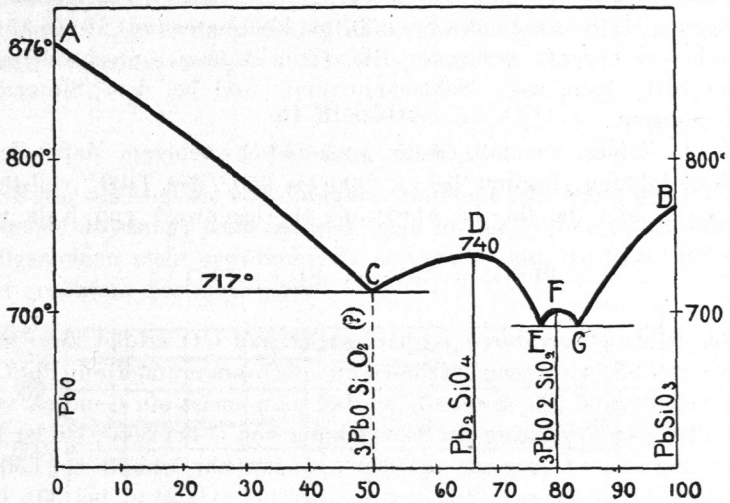


Fig. 18. Zustandsschaubild des Systems Bleioxyd-Bleisilikat. — Nach Hilpert & Nacken. (Aus Metallurgie, Bd. 8 (1911.)

Schwefel zersetzt das Singulosilikat z. T. und zwar stärker als das Bisilikat. FeS scheidet etwas PbS aus unter Bildung eines Pb-Fe-Silikates. Met. Fe zerlegt alle schmelzbaren Bleisilikate, wenn seine Menge die Bildung des Singulosilikates gestattet, z. B.: $2 \text{PbO} \cdot \text{SiO}_2 + 2 \text{Fe} = 2 \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 + 2 \text{Pb}$.

Löslichkeit: Singulo- und Bisilikat sind in HNO_3 leicht löslich, mit steigendem SiO_2 -Gehalt nimmt die Löslichkeit ab; auch in Ätzalkalilösungen soll Löslichkeit bestehen.

3. Bleikarbonat, PbCO_3 .

In der Natur als Weißbleierz oder Cerussit vorkommend; weiß bzw. farblos, rhombisch kristallisierend.

Zerfällt im Luftstrom von ca. 200° ab, bei 320 bis 350° (natürlich vorkommendes) bis zu 50% in $\text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3$ und CO_2 ; bei höheren Temperaturen schließlich vollständige Dissoziation.

Löslich (wenig) in CO_2 -haltigem Wasser, in Ätzalkali- und konz. Chloridlösungen. Basisches Bleikarbonat bildet als „Bleiweiß“ eine geschätzte Anstrichfarbe.

4. Bleichlorid, PbCl_2 .

In der Natur kaum vorkommend. Farblose rhombische Kristalle oder amorphes weißes Pulver, je nach Bildungsweise. Schmelztp. 498° ; Siedep. 954° (auch zu 1227° bestimmt). Spielt neuerdings in der Naßmetallurgie des Bleies eine wichtige Rolle.

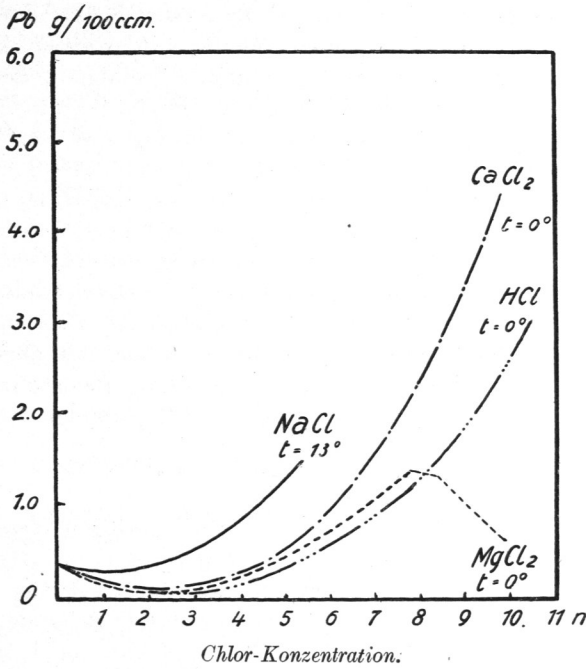


Fig. 19. Einfluß der Konzentration des komplexbildenden Salzes auf die Löslichkeit von Bleichlorid bei konstanter Temperatur. — Nach Spira, Diss. Clausthal.

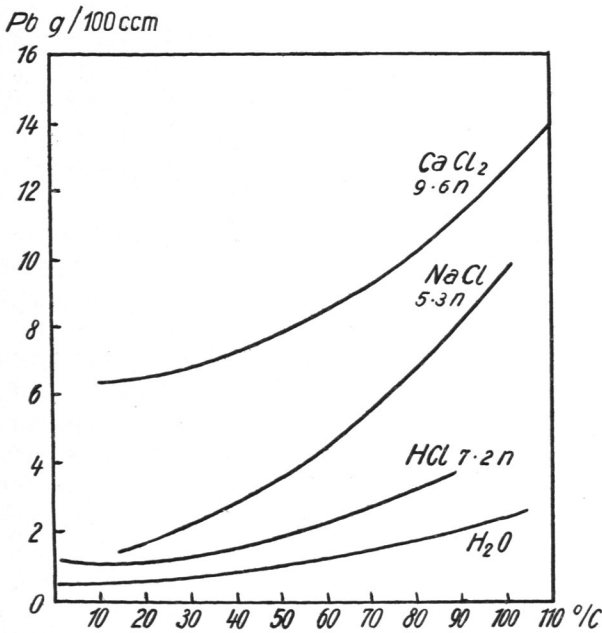


Fig. 20. Einfluß der Temperatur auf die Löslichkeit von Bleichlorid in Wasser und Chloridlösungen. — Nach Spira, Diss. Clausthal.

Wird durch H_2 , ein Gemisch von $Ca(OH)_2$ oder K_2CO_3 und Holzkohle, durch C und H_2O -Dampf sowie durch Metalle mit größerer Affinität zum Cl_2 , z. B. Zn oder Fe, in der Hitze reduziert (Reinigung des $ZnCl_2$ von $PbCl_2$ durch Zusatz von Zn im Schmelzfluß: $PbCl_2 + Zn \rightleftharpoons ZnCl_2 + Pb$); im O_2 -Strom erhitzt entweicht Cl_2 bis zur Bildung von $PbO \cdot PbCl_2$ (Oxychlorid).

Bildet mit anderen Chloriden (KCl , $MgCl_2$, $CaCl_2$) wasserlösliche Doppelsalze und Eutektika mit z. T. sehr niedrigem Schmelzpunkt, mit PbS ein Eutektikum mit 78% $PbCl_2$, Schmelzp. 441° . Mit PbO existieren verschiedene Oxychloride.

Löslich in kochendem Wasser (100 g lösen 2,3 g, Löslichkeit durch freie Cl^- und SO_4^{2-} -Ionen herabgesetzt) und als komplexes Salz in gesättigten Alkali- und Erdalkalilösungen; die Löslichkeit nimmt mit der Temperatur zu und beträgt z. B. bei 100° in konz. $NaCl$ -Lösung 100 g/l, in 9,6n- $CaCl_2$ -Lösung rd. 125 g/l (s. Fig. 19, 20). Mit $Ca(OH)_2$ erfolgt Umsetzung zu $Pb(OH)_2$, mit $ZnSO_4$ zu $PbSO_4$.

5. Fluoride.

Während das Bleifluorid, PbF_2 , wegen seiner geringen Wasserlöslichkeit kaum von Bedeutung ist, spielt das kieselfluorwasserstoffsäure Bleioxyd, $PbSiF_6 \cdot 4H_2O$, eine große Rolle als Elektrolyt für die elektrolytische Raffination des Bleies. Es entsteht durch Behandeln von PbO mit H_2SiF_6 neben einer geringen Menge SiO_2 und löst sich bei 15° in 28% seines Gewichtes an Wasser zu einer syrupartigen Masse. Beim Erhitzen einer neutralen Lösung erfolgt teilweise Zersetzung zu unlöslichem basischem Salz und freier H_2SiF_6 .

Über das Verhalten anderer Bestandteile der Erze, insbesondere auch der verschiedenen Komponenten der Gangart, sei auf das im Kap. Kupfer (Bd. I, S. 175 bis 179) Gesagte sowie auf die Bemerkungen zu den einzelnen Arbeitsmethoden hingewiesen.

5. Die Gewinnungsmethoden.

Wie wir gesehen haben, lassen sich die Bleierze, wenigstens soweit sie das Blei als PbS enthalten, auf dem Wege der Aufbereitung weitgehend anreichern; man hat daher meist mit verhältnismäßig reichen Konzentraten zu tun, für welche (nach den auch hier geltenden Ausführungen in Bd. I, S. 165ff) nur die trockenen Methoden der Verarbeitung in Frage stehen. Hinzu kommt der Umstand, daß Pb mit den für die Verarbeitung anderer Erze auf nassem Wege in Betracht kommenden Lösungs- und Laugemitteln (in erster Linie verdünnte Schwefelsäure) nicht oder nur wenig in Wasser lösliche Salze bildet, so daß auch aus diesem Grunde die nassen Verhüttungsverfahren nur ausnahmsweise in Anwendung kommen. Dies kann einmal dann der Fall sein, wenn es sich um die Gewinnung des Bleies aus armen oxydischen Erzen handelt; in der Hauptsache aber treten nasse oder kombinierte nasse und trockene Methoden bei Verarbeitung besonders widerspenstiger Komplexerze in den Vordergrund; dabei handelt es sich entweder darum, die Bleikomponente herauszulösen und den Rückstand wie ein (kupfer- und) edelmetallhaltiges Zinkerz zu ver-