

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.

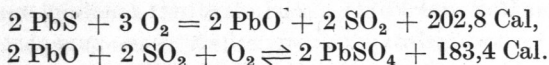
Schmelzp. 1120° bis 1130° (Bleiglanz), sublimiert jedoch bei Luftabschluß bereits von 600° ab (die Angaben schwanken zwischen 600 und 950°). Geschmolzenes PbS ist äußerst dünnflüssig und dringt in alle Ritzen des Mauerwerkes ein.

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:

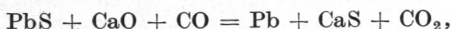


Je nachdem, ob die Bedingungen für oxydierende oder sulfatisierende Röstung innegehalten werden, entsteht mehr PbO oder mehr PbSO₄. Auffallend ist die starke Neigung zur Sulfatbildung, welche die aller übrigen Schwermetalle übertrifft. Kalk verhindert Bleisulfatbildung infolge der Umsetzung $\text{PbSO}_4 + \text{CaCO}_3 = \text{PbO} + \text{CaSO}_4 + \text{CO}_2$, 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:



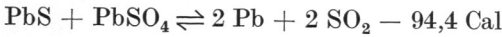
eine Reaktion, die einem lange Zeit hindurch ausgeführten Verfahren zur direkten Gewinnung von met. Pb aus PbS zugrunde liegt („Niederschlagsarbeit“). Auch diese Reaktion ist umkehrbar; sie verläuft um so vollständiger von links nach rechts, je höher die Temperatur ist. Mit met. Sn ist die Umsetzung 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:

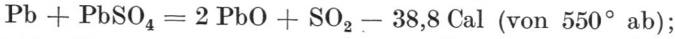


(Beginn der Reaktion bei 650 bis 660°, sie verläuft schon deutlich bei 700°),



(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).

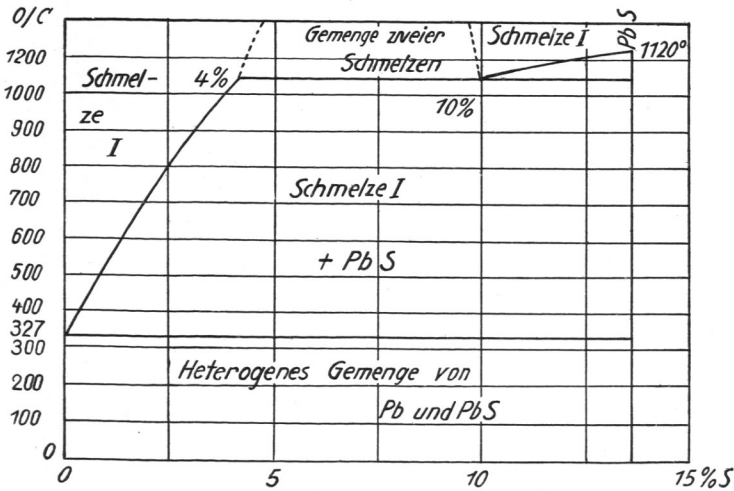
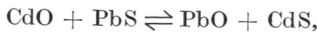


Fig. 16. Zustandsschaubild des Systems Blei-Schwefelblei. — Nach Gürtler.

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 $60^\circ\text{—H}_2\text{SO}_4$ 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 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.

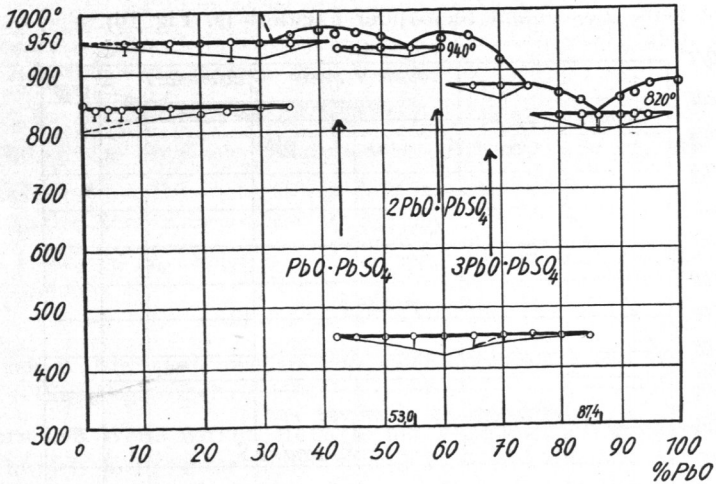


Fig. 17. Zustandsschaubild des Systems Bleioxyd-Bleisulfat. — Nach Schenk & Rassbach.

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:

