

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.

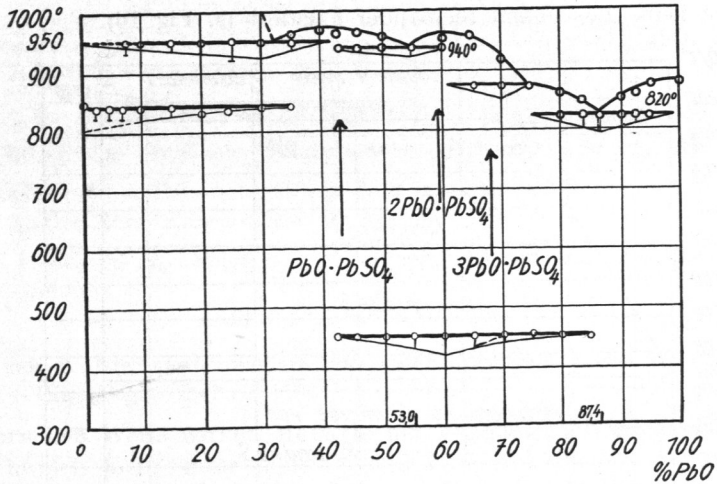


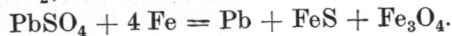
Fig. 17. Zustandsschaubild des Systems Bleioxyd-Bleisulfat. — Nach Schenk & Rassbach.

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 .

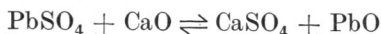
Über das Verhalten beim Erhitzen mit PbS s. oben S. 40, desgleichen mit met. Pb . Ebenso verhält es sich beim Erhitzen mit met. Fe , zumal in Anwesenheit von SiO_2 ; daneben verläuft die Reaktion:



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:

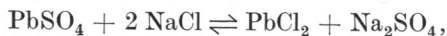


statt.

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 undossizierte 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.

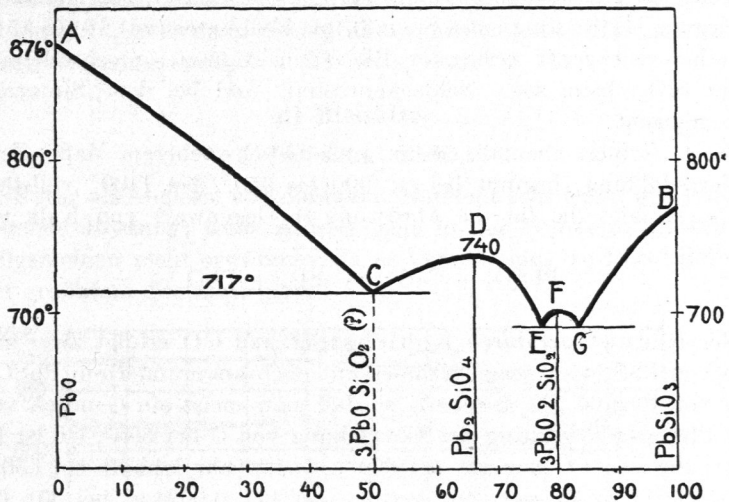


Fig. 18. Zustandsschaubild des Systems Bleioxyd-Bleisilikat. — Nach Hilpert & Nacken. (Aus Metallurgie, Bd. 8 (1911.)

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.

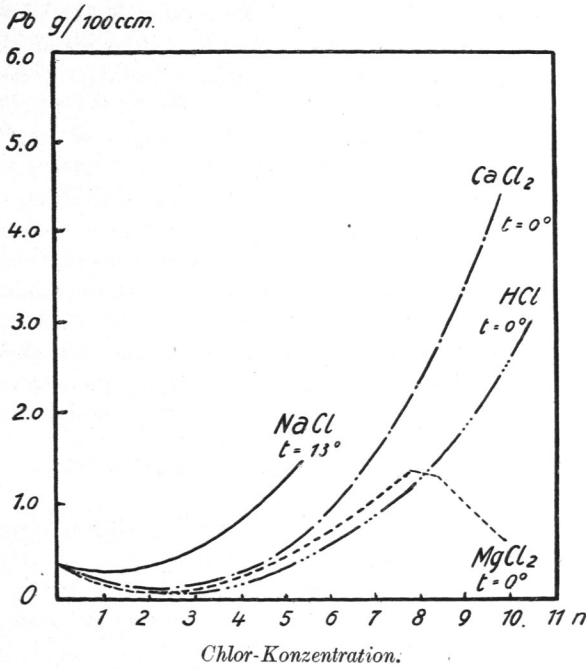


Fig. 19. Einfluß der Konzentration des komplexbildenden Salzes auf die Löslichkeit von Bleichlorid bei konstanter Temperatur. — Nach Spira, Diss. Clausthal.

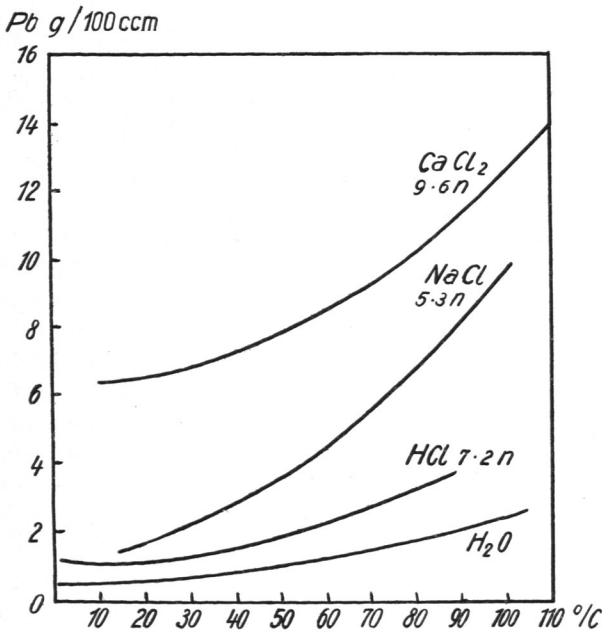


Fig. 20. Einfluß der Temperatur auf die Löslichkeit von Bleichlorid in Wasser und Chloridlösungen. — Nach Spira, Diss. Clausthal.

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-