

sind. Mit  $60^\circ\text{—H}_2\text{SO}_4$  findet nur in der Hitze Umwandlung in unlösliches  $\text{PbSO}_4$  statt, mit rauchender ( $\text{SO}_3$ -haltiger) Schwefelsäure auch in der Kälte. Mit  $\text{HCl}$  reagiert es unter Bildung von  $\text{PbCl}_2$ , das in heißen undissoziierten Chloridlösungen löslich ist; hieraus ergibt sich die Möglichkeit,  $\text{PbS}$  (im Gegensatz zu den Sulfiden des  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cu}$  und  $\text{Fe}$ ) durch konzentrierte saure Chloridlösungen als  $\text{PbCl}_2$  in Lösung überzuführen; auch Ätzalkalilösungen besitzen ein gewisses Lösungsvermögen (Näheres s. später S. 159).

#### d) Bleisalze.

##### 1. Bleisulfat, $\text{PbSO}_4$ .

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

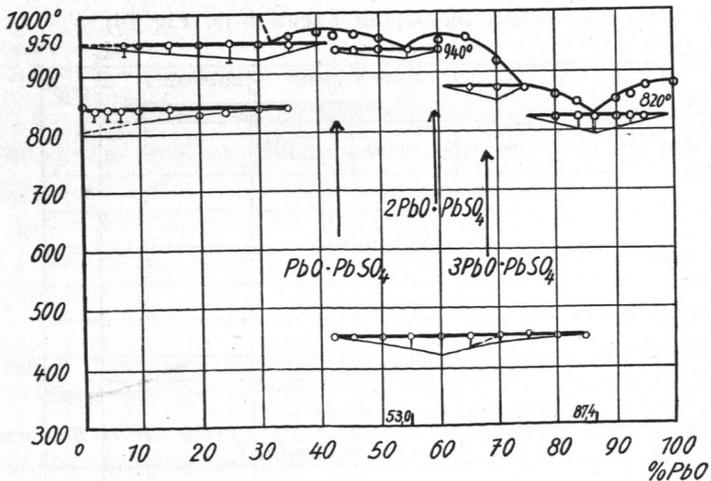


Fig. 17. Zustandsschaubild des Systems Bleioxyd-Bleisulfat. — Nach Schenk & Rassbach.

Farbloses bzw. weißes Salz, kristallisiert rhombisch und monoklin (Umwandlungspunkt bei  $864^\circ$ ).

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

Mit  $\text{PbO}$  zusammen erhitzt entstehen basische Sulfate verschiedener Zusammensetzung (s. Fig. 17), deren einige deutliche Maxima des Schmelztp. besitzen; den niedrigsten Schmelztp. ( $835^\circ$ ) zeigt ein Eutektikum mit  $14,4\%$   $\text{PbSO}_4$ .

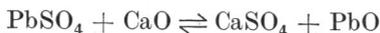
Über das Verhalten beim Erhitzen mit  $\text{PbS}$  s. oben S. 40, desgleichen mit met.  $\text{Pb}$ . Ebenso verhält es sich beim Erhitzen mit met.  $\text{Fe}$ , zumal in Anwesenheit von  $\text{SiO}_2$ ; daneben verläuft die Reaktion:



Durch  $\text{SiO}_2$  von  $720^\circ$  ab unter Bildung von Silikat und  $\text{SO}_3$  zerlegt, doch hängt die Zersetzungsgeschwindigkeit von der Menge der vorhandenen  $\text{SiO}_2$  bzw. von der entstehenden Silizierungsstufe und deren Dünflüssigkeit ab, da die entstehenden geschmolzenen Silikate  $\text{PbSO}_4$  einhüllen und so unter Umständen vor weiterer Einwirkung der  $\text{SiO}_2$  bewahren; am vollständigsten soll Zerlegung bei Bildung eines Singulo- bis Bisilikates (mit 10 bis 15%  $\text{SiO}_2$ ) erfolgen bei gleichzeitig geringster Bleiverflüchtigung: entschwefelnde Wirkung der  $\text{SiO}_2$ , beim sog. „Schlackenrösten“ und bei der „Sinterröstung“ zunutze gemacht!

Mit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  erfolgt ebenfalls, wenn auch in schwächerem Maße, Zerlegung unter Ferritbildung; beginnt bei ca.  $900$  bis  $950^\circ$ , bei  $1100^\circ$  vollständig.

Mit  $\text{CaO}$  findet die für die Abröstung in Gegenwart von Kalk wichtige Reaktion:



statt.

Bei der Reduktion durch Kohlenstoff und  $\text{CO}$  erfolgt zwar zunächst Bildung von  $\text{PbS}$ , doch reagiert dieses mit noch unverändertem  $\text{PbSO}_4$  unter Bildung von  $\text{Pb}$  und  $\text{SO}_2$  (s. oben), so daß man meist ein Gemisch von met.  $\text{Pb}$  und  $\text{PbS}$  erhält. Beginn der Einwirkung von  $\text{C}$  bei  $550^\circ$ , sie ist beendet bei  $700^\circ$ ; die von  $\text{CO}$  beginnt bei  $600^\circ$ , sie ist sehr lebhaft bei  $630^\circ$ .

Löslichkeit in Wasser sehr gering (bei  $18^\circ$   $0,0034$  g, bei  $30^\circ$   $0,0044$  g in  $100$  g Wasser); sie wird durch Anwesenheit von  $\text{SO}_4$ -Ionen herabgesetzt, durch undossizierte Sulfate (mit Ausnahme des  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) infolge Bildung löslicher Komplexsalze erhöht<sup>1)</sup>; etwas besser ist sie in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , in  $\text{HNO}_3$  und Nitratlösungen [Bildung von  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ], in heißer  $\text{HCl}$ , in Ätzalkali-,  $\text{CaCl}_2$ -,  $\text{NaCl}$ -,  $\text{Ca}$ -azetat- und Ammonsalzlösungen, ferner in  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung.

Durch Behandeln mit  $\text{HCl}$  und Chloriden entsteht  $\text{PbCl}_2$ , z. B.:



jedoch angeblich nicht in Abwesenheit von Wasser; die Reaktion wird durch Erhitzen auf  $140$  bis  $150^\circ$  begünstigt. Die Löslichkeitsverhältnisse richten sich nach denen des  $\text{PbCl}_2$  (s. unten).

## 2. Bleisilikate.

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

<sup>1)</sup> Minimum der Löslichkeit (nach Huybrechts u. Ramelot) bei  $18^\circ$  für  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei  $0,01$  bis  $0,025$  Mol/Liter, für  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  bei  $0,019$  Mol/Liter, für  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  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.

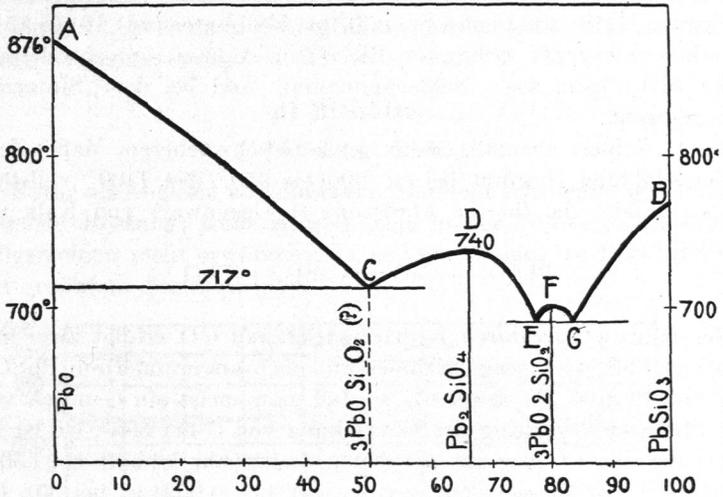


Fig. 18. Zustandsschaubild des Systems Bleioxyd-Bleisilikat. — Nach Hilpert & Nacken. (Aus Metallurgie, Bd. 8 (1911.)

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  $\text{HNO}_3$  leicht löslich, mit steigendem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt nimmt die Löslichkeit ab; auch in Ätzalkalilösungen soll Löslichkeit bestehen.

### 3. Bleikarbonat, $\text{PbCO}_3$ .

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

Zerfällt im Luftstrom von ca.  $200^\circ$  ab, bei  $320$  bis  $350^\circ$  (natürlich vorkommendes) bis zu  $50\%$  in  $\text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3$  und  $\text{CO}_2$ ; bei höheren Temperaturen schließlich vollständige Dissoziation.

Löslich (wenig) in  $\text{CO}_2$ -haltigem Wasser, in Ätzalkali- und konz. Chloridlösungen. Basisches Bleikarbonat bildet als „Bleiweiß“ eine geschätzte Anstrichfarbe.

### 4. Bleichlorid, $\text{PbCl}_2$ .

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

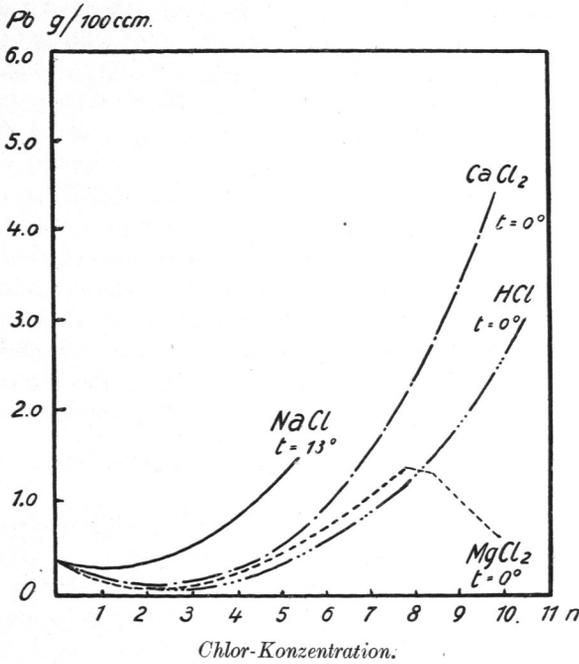


Fig. 19. Einfluß der Konzentration des komplexbildenden Salzes auf die Löslichkeit von Bleichlorid bei konstanter Temperatur. — Nach Spira, Diss. Clausthal.

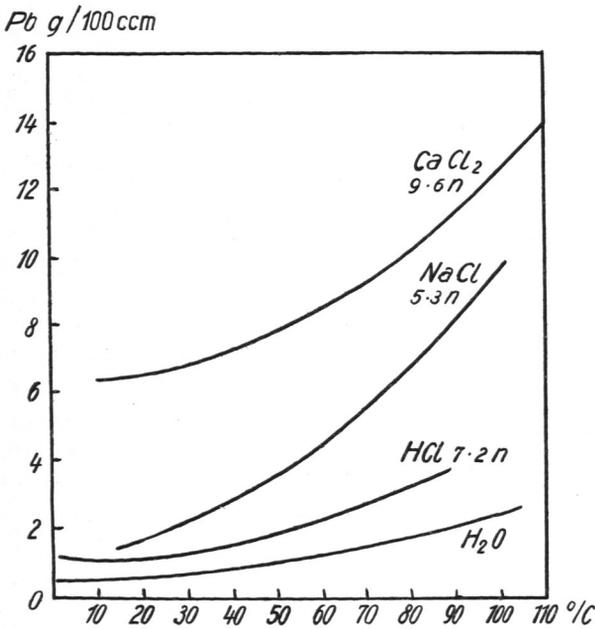


Fig. 20. Einfluß der Temperatur auf die Löslichkeit von Bleichlorid in Wasser und Chloridlösungen. — Nach Spira, Diss. Clausthal.

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.  $441^\circ$ . 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  $100^\circ$  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  $15^\circ$  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-