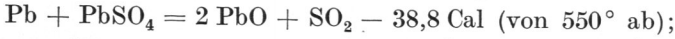


(Beginn der Reaktion: 550°, ihre Geschwindigkeit nimmt mit steigender Temperatur rasch zu, wird jedoch durch den SO₂-Druck beeinflusst¹); bei O₂-Überschuß entsteht PbO, das selbst mit PbS reagiert).

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).

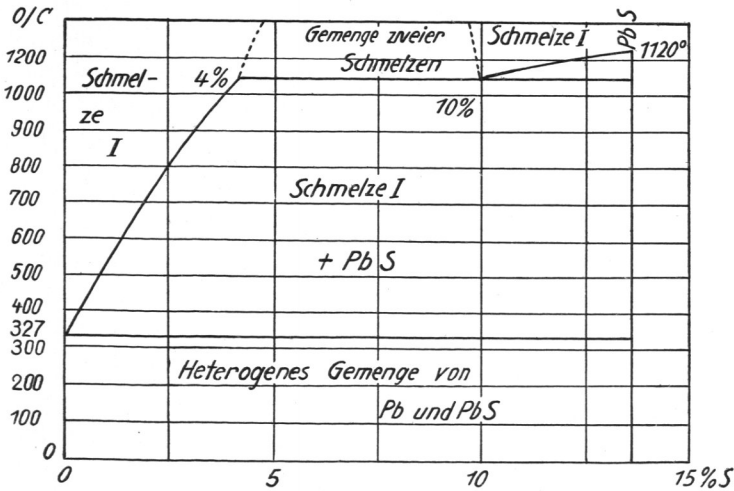
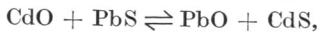


Fig. 16. Zustandsschaubild des Systems Blei-Schwefelblei. — Nach Gürtler.

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.

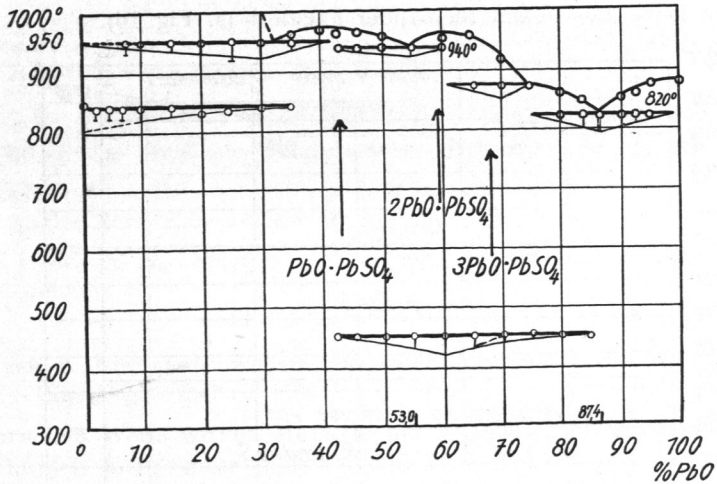


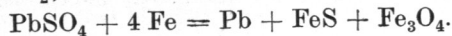
Fig. 17. Zustandsschaubild des Systems Bleioxyd-Bleisulfat. — Nach Schenk & Rassbach.

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:



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.

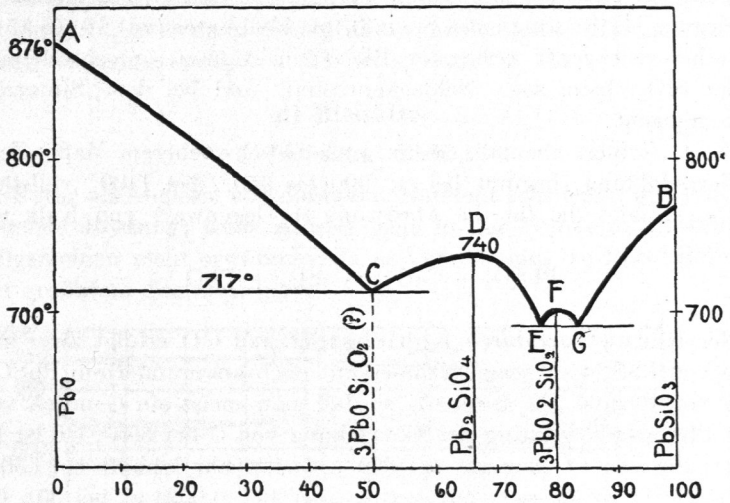


Fig. 18. Zustandsschaubild des Systems Bleioxyd-Bleisilikat. — Nach Hilpert & Nacken. (Aus Metallurgie, Bd. 8 (1911.)

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.