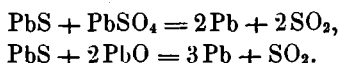


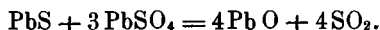
301. Rudolf Schenk und W. Rassbach: Über die chemischen Gleichgewichte bei der Reaktion zwischen Bleisulfid und seinen Oxydationsprodukten.

(Eing. am 13. April 1907; mitget. in der Sitzung am 29. April von Hrn. W. Löb.)

In der Metallurgie des Kupfers und des Bleis spielt eine merkwürdige Umsetzung, die sogenannte Röstreaktion, eine wichtige Rolle. Sie besteht darin, daß das Sulfid auf seine Oxydationsprodukte, Oxyd oder Sulfat, derartig einwirkt, daß Metall und Schwefeldioxyd entstehen. Beim Blei pflegt man die Vorgänge gewöhnlich zu formulieren:



Diese scheinbar einfachen Umsetzungen sind schon des öfteren Gegenstand der Untersuchung gewesen, ohne daß es gelungen wäre, volle Klarheit über die Bedingungen zu erlangen, unter denen die Reaktionen so, wie die Gleichungen aussagen, verlaufen. Denn häufig begegnet man Abweichungen vom normalen Verhalten, und gerade eine solche Abweichung ist von großer praktischer Bedeutung bei dem in neuerer Zeit so wichtig gewordenen Bleiverhüttungsprozeß von Huntington und Heberlein. Man bringt den dort erfolgenden Reaktionsverlauf zum Ausdruck durch die Gleichung:



Andererseits vermögen auch Blei und schweflige Säure mit einander zu reagieren. Schwefeldioxyd wird bei höheren Temperaturen, wie Jenkins und Smith¹⁾ nachwiesen, durch Blei absorbiert, und es entstehen bei dieser Wechselwirkung verschiedene Produkte, Sulfid, Oxyd und Sulfat. Es scheinen daher bei der Röstreaktion umkehrbare Prozesse vorzuliegen, und bereits vor mehreren Jahren hat Bodländer²⁾ die Vermutung ausgesprochen, daß die Abweichungen vom normalen Verlauf ihre Erklärung in der Umkehrbarkeit einzelner Reaktionen finden würden.

Nach alledem durfte man vermuten, daß bei der Wechselwirkung der an den genannten Reaktionen auftretenden Stoffe chemische Gleichgewichte beobachtbar sein würden, aus denen man die Bedingungen, unter denen sich die einzelnen Reaktionen abspielen, würde ersehen können. Diese Erwartung hat sich vollständig erfüllt, so daß sich das ganze Reaktionssystem übersehen läßt.

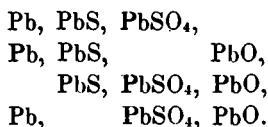
¹⁾ Journ. Chem. Soc. **71**, 666 [1897].

²⁾ Berg- und Hüttenmännische Zeitung **1898**, 409.

Als Führerin bei unseren Untersuchungen hat sich die Phasenregel wieder trefflich bewährt. Als unveränderliche Komponenten treten uns die drei Stoffe Blei, Schwefel, Sauerstoff entgegen; als Phasen sind existenzfähig Blei, Bleisulfid, Bleisulfat, Bleioxyd (fest bzw. flüssig) und Schwefeldioxyd (gasförmig). Zum Studium der Erscheinungen erschienen von vornherein die univarianten Gleichgewichte als die geeignetsten. Zu einem solchen gehören bei einem System von drei Komponenten vier Phasen, und zwar neben einer gasförmigen noch drei feste oder flüssige.

Damit man bei einer gegebenen Temperatur eine bestimmte Schwefeldioxydension bekommt, die einem Gleichgewichtszustande entspricht, ist die Anwesenheit von drei festen oder flüssigen Phasen erforderlich. Die Erhitzung von drei Phasen auf konstante Temperatur muß einen bestimmten Schwefeldioxydreaktionsdruck ergeben, welcher nur von der Temperatur abhängt.

Da wir vier feste bzw. flüssige Stoffe haben, welche als selbständige Phasen auftreten können, so haben wir die Möglichkeit von vier verschiedenen univarianten Gleichgewichten, denn diese vier Stoffe lassen sich in vierfacher Weise zu dreien kombinieren, nämlich:



Diese vier Kombinationen würden folgenden vier Gleichgewichten entsprechen:

1. $\text{PbS} + \text{PbSO}_4 \rightleftharpoons 2\text{Pb} + 2\text{SO}_2,$
2. $\text{PbS} + 2\text{PbO} \rightleftharpoons 3\text{Pb} + \text{SO}_2,$
3. $\text{PbS} + 3\text{PbSO}_3 \rightleftharpoons 4\text{PbO} + 4\text{SO}_2,$
4. $\text{Pb} + \text{PbSO}_4 \rightleftharpoons 2\text{PbO} + \text{SO}_2.$

Es handelte sich nun für uns um die Aufgabe, festzustellen, welche von diesen möglichen Gleichgewichten beobachtbar sind, und weiter darum, bei den experimentell zugänglichen die Abhängigkeit der Schwefligsäurereaktionstension von der Temperatur zu messen. Diese Abhängigkeit läßt sich dann für jedes univariante System durch eine Kurve in der p,T-Ebene graphisch darstellen, wenn wir als Koordinaten die Schwefligsäuredrucke (p) und die Temperatureu (T) festlegen.

Wir wollen noch vorausschicken, daß die Verhältnisse durch die Löslichkeit des Bleisulfats in Bleioxyd einerseits, durch die des Sulfids im Metall andererseits etwas kompliziert werden. Nicht Rücksicht genommen haben wir zunächst auf einen etwaigen kleinen Gehalt des Gases an Schwefeltrioxyd, welcher auf alle Fälle unerheblich

ist. Auf diesen Punkt werden wir später noch einmal zurückkommen.

Für die Messung der Gleichgewichtsdrucke bedienten wir uns eines Apparats, welcher im wesentlichen dem bei unseren¹⁾ Versuchen über die Reduktion des Eisenoxyduls durch Kohlenoxyd und Kohlenstoff benutzten gleicht (vergl. Fig. 1 auf S. 2188). Ein mit den reagierenden Substanzen gefülltes, einseitig geschlossenes Rohr aus Berliner Porzellan — (bei den Temperaturen bis 700° hat sich auch Jenenser Verbrennungsrohr bewährt) —, dessen nicht erhitzter Teil durch einen Porzellanstab ausgefüllt war, wurde in einem Heräusschen Widerstandsofen auf konstante Temperatur erhitzt. Da sowohl Blei als Bleioxyd bei den Versuchstemperaturen flüssig sind, so wurden Ofen und Rohr schräg gestellt. Das Erhitzungsgefäß stand mit dem Manometer durch Capillarröhren in Verbindung, welche mit seitlichen Ansätzen zum Anschluß an die Quecksilberluftpumpe und an den Apparat zur Entwicklung von Schwefeldioxyd versehen waren.

Bei den Versuchen stellte sich heraus, daß beim Arbeiten mit Schwefeldioxyd die Anwesenheit von Kautschukverbindungen und von Hahnfett höchst störend wirkt. Diese Substanzen nehmen reichlich Schwefeldioxyd auf und geben es im Vakuum wieder ab. Wir haben deshalb bei jedem Versuche, nachdem der Apparat evakuiert bzw. mit Schwefeldioxyd gefüllt war, die Capillaren abgeschmolzen. Nur an einer Stelle war eine Kautschukdichtung nicht zu vermeiden; die zum Manometer führende Glascapillare mußte mit einem Stückchen Gummischlauch in das Porzellanrohr eingesetzt werden. Es wurde aber durch Bestreichen mit Phosphorsäuresirup oder auch durch Bestreichen mit etwas Kollodiumlösung unschädlich gemacht. Die Stelle ist klein, da nur die Stirnfläche des Gummirings mit dem Gas in Berührung kommen kann.

Die Messung der Temperaturen erfolgte mit Hilfe eines Le Chatelier-Pyrometers, welches von der Reichsanstalt geprüft war, zum Teil auch mit einem selbstangefertigten und mit dem Le Chatelier-Instrument öfter verglichenen Widerstandspyrometer.

Die Reaktionsdrucke wurden in zweierlei Weise ermittelt. Einmal, indem die festen bzw. flüssigen Produkte im vorher evakuierten Apparat erhitzt wurden, wobei sich Schwefeldioxyd entwickelt, bis ein bestimmter Druck erreicht ist, und zweitens, indem die gleichen Stoffe mit Schwefeldioxyd von Atmosphärendruck eventuell sogar etwas Überdruck bei den gleichen Temperaturen behandelt wurden; dabei

¹⁾ R. Schenck und W. Heller, diese Berichte 38, 2132 [1905]. R. Schenck, H. Semiller und W. Falcke, diese Berichte 40, 1704 [1907].

tritt Gasabsorption ein, bis wiederum der Gleichgewichtsdruck sich eingestellt hat. Die Grenzdrucke wurden an dem Manometer, dessen linker Quecksilberschenkel immer auf die gleiche Marke eingestellt wurde, abgelesen.

Die Materialien waren reines, in Stangen gegossenes Blei, welches vor der Benutzung durch Abschaben der oberflächlichen Oxydhaut mechanisch gereinigt wurde. Das Bleisulfat erhielten wir durch Fällen einer Bleiacetatlösung mit reiner Schwefelsäure, flüchtige Verunreinigungen wurden durch vorsichtiges Glühen entfernt. Das verwendete Bleioxyd wie das Bleisulfid waren von Kahlbaum bezogene, angeblich chemisch reine Präparate. Die rötliche Färbung der Bleiglätte deutete auf einen geringen Gehalt an Mennige, und außerdem zeigte sie sich ein wenig carbonathaltig. Nach dem Glühen bei ca. 600° im Vakuum ging sie in ein citronengelbes, kohlenstoffreies Produkt über, welches zur Vermeidung von Kohlenstoffaufnahme aus der Luft stets im Vakuum aufbewahrt wurde. Das Schwefelblei, offenbar durch Fällen einer Bleiacetatlösung mit Schwefelwasserstoff erhalten, zeigte einen kleinen Gehalt an Essigsäure, von dem es ebenfalls durch Erhitzen im Vakuum auf 600° befreit wurde. Das anfangs schwarze Präparat erhielt durch diese Behandlung ein graues, kristallinisches Aussehen.

Das Schwefeldioxydgas wurde aus verflüssigtem Schwefeldioxyd entwickelt und mußte vor dem Eintritt in den Apparat ein System von Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure passieren. Die Anordnung der Apparatur läßt sich aus Fig. 1 erkennen.

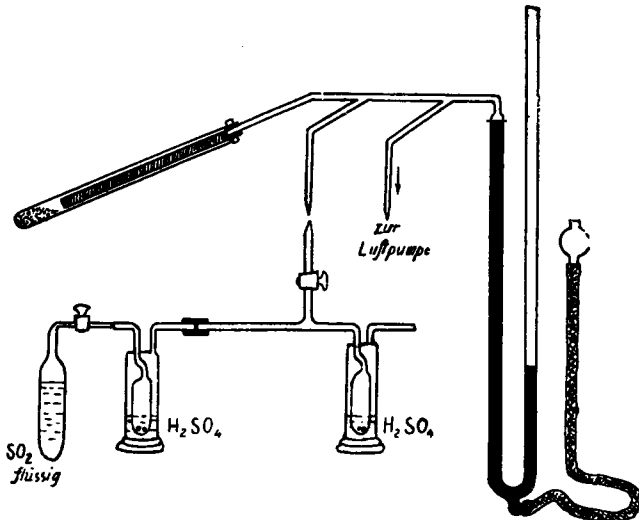


Fig. 1.

I. Erhitzen von PbS, PbSO₄ und Pb.

Erhitzt man ein inniges Gemisch von Bleisulfid und Bleisulfat unter Zusatz von einer kleinen Menge Blei im evakuierten Apparat, so kann man bei 550° den Beginn einer Gasentwicklung wahrnehmen. Die gleiche Beobachtung wurde von Jenkins und Smith gemacht. Das entwickelte Gas ist Schwefeldioxyd.

Nachdem eine kleine Menge Gas entwickelt war, wurde die Verbindung mit der Luftpumpe durch Abschmelzen unterbrochen und mit der Beobachtung begonnen.

Schon bei relativ niederen Temperaturen war die Reaktionsgeschwindigkeit recht beträchtlich und nahm bei Steigerung der Temperatur kräftig zu, so daß es gar keine Schwierigkeiten bot, die Reaktionsgrenze zu erkennen. Es wurden Serien der Reaktionsdrucke bei sprungweise steigender und bei sprungweise fallender Temperatur, bei Gasentwicklung und bei Gasabsorption gemessen, auch wurde die Zusammensetzung der Beschickung des Rohrs variiert (nur war zu beachten, daß die Menge von Sulfat und Sulfid groß war gegen die des anwesenden Bleis; sind die Verhältnisse umgekehrt, so treten Abweichungen im Verhalten ein, von denen weiter unten die Rede sein wird). Unter allen Umständen stellte sich aber bei der gleichen Temperatur derselbe Druck ein und zwar so exakt und schnell, daß man die Erscheinung fast zur Konstruktion eines Pyrometers für den Temperaturbereich von etwa 600—800° nutzbar machen könnte.

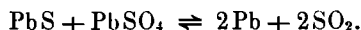
Zwei Beobachtungsreihen ergaben folgende Resultate:

steigende Temp.		fallende Temp.		steigende Temp.		fallende Temp.	
Temp.	Druck mm	Temp.	Druck mm	Temp.	Druck mm	Temp.	Druck mm
609°	48.9	↑ 626°	82.8	600°	38.8		
639	105.4	645	131.1	615	61.2		
655	155.3	671	235.6	635	98.4		
680	282.3	691	367.7	665	200.8	↑ 660°	180.4
700	442.2			695	401.8	685	322.5
↓ 721	715.2			713	589.6	704	506.4
				↓ 723	735.0	716	631.9

Aus alledem geht hervor, daß die beobachteten Drucke wirkliche Gleichgewichtsdrucke sind. Der Atmosphärendruck wird bei ungefähr 725° erreicht.

Wie man aus der Tabelle und noch besser aus der graphischen Darstellung (Fig. 2 auf S. 2193) ersehen kann, ist bei den höheren Temperaturen der Temperaturkoeffizient des Reaktionsdruckes recht groß. Für das Temperaturintervall von 10° zwischen 713° und 723° beträgt die Drucksteigerung 145 mm.

Die nach Beendigung des Versuches herausgenommene Masse war zu festen, großen Stücken zusammengesintert. Die Wandungen des Rohres — besonders gut war das bei den Röhren aus Jenenser Glas zu konstatieren — waren so gut wie gar nicht angegriffen, so daß eine etwaige Bildung von Silicat einen Einfluß auf die Versuche nicht hatte ausüben können. Die Masse bestand genau wie vorher aus Sulfid und Sulfat, zwischen deren Körnchen feine Kugeln von metallischem Blei eingesprengt waren. Es besteht also ein Gleichgewicht:



Die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Blei führt bei Einhaltung gewisser Versuchsbedingungen zu den gleichen Drucken und zur Bildung von Sulfid und Sulfat. Indes kann die Reaktion auch nach anderer Richtung verlaufen, wie wir weiter unten sehen werden.

II. Erhitzen von PbS, PbO und Pb.

Auch aus einer Mischung von Bleioxyd mit Schwefelblei und etwas Metall wird Schwefeldioxyd entwickelt. Die Gasentbindung beginnt aber erst bei einer viel höheren Temperatur als beim vorigen System. Die ersten Spuren treten zwischen 650° und 660° auf. Bei 700° ist die Reaktion deutlich wahrnehmbar. Auch bei diesen Mischungen, welche genau so behandelt wurden wie die früheren, konnten Gleichgewichtsdrucke beobachtet werden.

Die Einstellung dieser Drucke erfolgt aber längst nicht so glatt und schnell wie bei der anderen Mischung, die Reaktionsgeschwindigkeit ist klein. Bei den Versuchen, durch stufenweise Abkühlung eine Umkehrung der Reaktion und eine Annäherung an die Gleichgewichte von der anderen Seite zu erreichen, beobachtet man zwar stets Gasabsorption, aber die Endwerte sind in vielen Fällen andere, als die, welche man bei der Gasentwicklungsreaktion beobachtet. Es rührt dies daher, daß eine ganze Reihe von Faktoren von Einfluß auf die Gleichgewichtsdrucke wird.

Erstens vermag, wie Friedrich und Leroux¹⁾ gezeigt haben, metallisches Blei Bleisulfid aufzulösen, und damit wir bei derselben Temperatur dieselbe Schwefeldioxydspannung beobachten können, muß Sättigung der Lösung erreicht sein. Da wir bei unserer Versuchsanordnung die Reaktionsmasse nicht durchrühren können, so können unter Umständen ungesättigte Lösungen die Ursache der Druckabweichungen sein.

Zweitens kann durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Bleioxyd Bleisulfat (neben Schwefelblei) entstehen — das ist namentlich bei

¹⁾ Metallurgie, Bd. 2, S. 536—539 [1905].

höheren Gaskonzentrationen der Fall. Bleisulfat ist in flüssigem Bleioxyd beträchtlich löslich, und die Gleichgewichtsdrucke eines Systems, in welchem sulfathaltiges Bleioxyd enthalten ist, sind von der Konzentration des gelösten Stoffs stark abhängig. Die Bildung solcher Lösungen ist wohl der Hauptgrund für die auftretenden Abweichungen und die mangelhafte Umkehrbarkeit. Gelegenheit zur Sulfatbildung ist ja stets gegeben, wenn man versucht, durch Gasabsorption die Gleichgewichtsdrucke zu erreichen. Man wird so wohl nie zur Bildung von reinem Bleioxyd aus metallischem Blei gelangen. Die Gefahr ist am größten, wenn man sehr starke Überdrucke von Schwefeldioxyd anwendet.

Das System (Pb, PbS, PbO) ist überhaupt etwas ungünstig für schnelle Einstellung der Gleichgewichte, weil infolge der nicht unerheblichen Differenzen in den Dichten der anwesenden Phasen Schichten-trennung eintritt, wodurch der Ausgleich sehr erschwert wird.

Es sind folgende Reihen beobachtet worden:

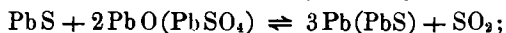
(Die Pfeile zeigen an, ob die Drucke bei stufenweiser Erwärmung oder stufenweiser Abkühlung gewonnen wurden.)

Nr.	Temp. °	Druck mm	Nr.	Temp. °	Druck mm	Nr.	Temp. °	Druck mm
1	692	6.1	4	755	50.8	7	723	53.1
↓	712	14.1	↓	776	79.7	↑	754	105.1
↓	733	23.4	↓	800	123.7	↑	784	203.7
↓	751	39.1	↓	824	399.4	↑	810	391.6
↓	776	59.9	↓	847	629.2	↑	835	860 ca.
2	755	37.4	5	755	45.9	8	712	64.5
↓	776	61.7	↓	800	121.7	↑	733	250.3
↓	800	99.1	↓	847	340.7	↑	802	425.5
↓	824	276.1	↓	870	(450.0)	↑	821	655.0
↓	847	546.6	↓	910	(615.4)			
↓	870	815 ca.						
3	755	36.4	6	824	258.5	9	710	69
↓	776	63.0	↑	859	403.6	↑	774	268.6
↓	800	99.1	↑	894	547.5	↑	802	435.6
↓	824	295.7				↑	822	660.6
↓	847	542.5						
↓	870	857.1						

Die Tabelle zeigt das Verhalten des Systems unter den verschiedenen Versuchsbedingungen ganz deutlich. Versuch Nr. 5 ist mit einer Mischung von sehr wenig Bleioxyd gemacht worden, die niederen Druckwerte bei den hohen Temperaturen erklären sich aus einer Phasenschöpfung.

Noch deutlicher als die Tabelle zeigt die graphische Darstellung (vergl. Fig. 2 auf S. 2193) die Beziehungen. Das Gleichgewicht zwischen Metall, Sulfid und Oxyd läßt sich nicht, wie das vorige, zwischen Metall,

Sulfid und Sulfat in seiner Abhängigkeit von der Temperatur durch eine Kurve darstellen; man erhält ein Kurvenband, welches rechts von der Kurve für reines Bleioxyd, links von der Kurve für die mit Bleisulfat gesättigte Lösung begrenzt wird. Natürlich darf das Sulfat nicht als selbständige Phase auftreten. Geschieht das etwa bei zu starker Abkühlung der Lösung, so erhält man einen Druck, welcher in die Kurve des Systems Sulfat, Sulfid, Metall, Gas hineinfällt. Wir haben das Oxydgleichgewicht durch folgendes Symbol darzustellen:



dabei sollen die in Klammern gesetzten Formeln die gelösten Stoffe bedeuten.

Das Sulfat läßt sich in dem Oxyd in bekannter Weise leicht nachweisen.

Leider ist es uns nicht möglich gewesen, über die Löslichkeit von Bleisulfat in Bleioxyd bei höheren Temperaturen etwas Näheres zu erfahren, weil es kein Material gibt, welches bei 900° widerstandsfähig gegen das Oxyd ist. Metalle wie Nickel und Kupfer werden durch das sulfathaltige Oxyd oxydiert, dabei geht das Sulfat in Sulfid über, welches sich mit den Metallen umsetzt; es entstehen so Legierungen, welche leicht wegschmelzen. Kohletiegel und Tontiegel sind ebenfalls nicht brauchbar, die einen wirken reduzierend, die anderen werden durch das Bleioxyd aufgelöst. Aus diesen Gründen war es uns nicht möglich, trotz vieler Versuche irgend ein brauchbares Resultat zu erhalten.

Für die Existenz eines basischen Bleisulfats als Phase liegen keine Anzeichen vor.

Bei diesen Versuchen zeigte sich die bei höheren Temperaturen ziemlich beträchtliche Flüchtigkeit des Schwefelbleis. Bei Temperaturen über 800° war an dem Porzellanstab stets ein Sublimat von Bleisulfid, dessen regelmäßig ausgebildete Kryställchen mit der Lupe genau zu identifizieren sind, zu beobachten.

III. Erhitzen von PbS, PbSO₄, PbO.

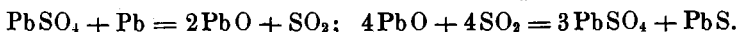
Die Mischung von Sulfid, Sulfat und wenig Oxyd beginnt bei 550° Gas zu entwickeln; die Gleichgewichtsdrucke gehören dem System Sulfid, Sulfat, Metall an; es bildet sich bei der Reaktion metallisches Blei, und die Anwesenheit einer kleinen Menge von Oxyd ist dabei nicht hinderlich. Die beobachteten Druckwerte sind die folgenden:

Temperatur . .	611°	641°	671°	700°	720°
SO ₂ -Tension mm	52.6	112.0	241.1	454.4	725.5
Temperatur . .	705°	688°	—	665°	636°
SO ₂ -Tension mm	529.4	367.1	—	222.8	113.8

Bei Schwefeldioxyddrucken bis zu einer Atmosphäre bestehen also zwischen Bleioxyd, Bleisulfat, Bleisulfid und Schwefeldioxyd keine Gleichgewichte, es ist aber nicht ausgeschlossen, daß bei höheren Drucken solche vorhanden sind.

IV. Erhitzen von Pb, PbO und PbSO₄.

Auch beim Erhitzen der vierten möglichen Kombination kommt man nicht zu besonderen neuen Gleichgewichten. Ist das Bleisulfat (bei großem Überschuß) als besondere Phase zugegen, so fängt die Entwicklung von Schwefeldioxyd bei 550° an, und man gelangt wieder zu Drucken des ersten Systems. Diese Möglichkeit ist nur vorhanden, wenn bei der Reaktion Bleisulfid gebildet wird; die Anwesenheit dieses Stoffes in der erhitzten Masse konnte beim Behandeln mit kochender konzentrierter Salzsäure durch das Auftreten von Schwefelwasserstoff festgestellt werden. Wurde die Masse im Apparat auf höhere Temperaturen (über 800°) erhitzt, so zeigte sich an dem kühleren Porzellanstab wieder ein Sublimat von Bleisulfid. Die Bildung dieses Stoffes läßt sich in verschiedener Weise deuten. Man kann sie verstehen, wenn sich die folgenden Reaktionen abspielen:



Man kann aber auch eine Umlagerung im Bodenkörper annehmen



Die beobachteten Druckwerte waren die folgenden:

Temperatur	631°	654°	672°
Druck mm	82.8	141.2	193.9

Der dritte Wert gehört nicht mehr dem ersten System an, und geht man zu noch höheren Temperaturen über, so wird die Abweichung immer stärker, die Drucke sind viel zu niedrig und liegen in dem Gebiete des Systems II, offenbar weil mit zunehmender Löslichkeit im Bleioxyd das Sulfat als selbständige Phase zu bestehen aufgehört hat.

Es sind also nur bei den Systemen Pb, PbS, PbSO₄, SO₂ und Pb, PbS, PbO, SO₂ Gleichgewichtsdrucke beobachtbar. Stellen wir die Ergebnisse unserer Messungen graphisch dar, indem wir als Abszissen die Temperaturen, als Ordinaten die Reaktionsdrucke des

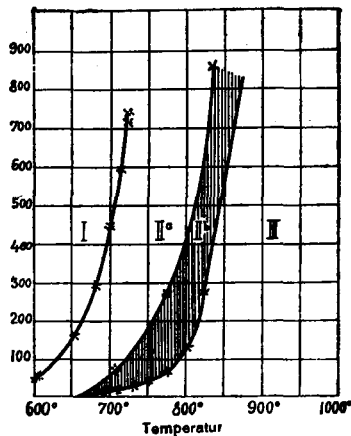


Fig. 2.

Schwefeldioxyds einführen, so erhalten wir eine Kurve für das erste, ein Band für das zweite System. Diese Gebilde teilen die Darstellungsebene in verschiedene Felder, in denen sich die folgenden Reaktionen abspielen:

Feld	Hauptreaktionen	abgeleitete Reaktionen
I.	$\begin{aligned} 2\text{Pb} + 2\text{SO}_2 &= \text{PbS} + \text{PbSO}_4 \\ 3\text{Pb} + \text{SO}_2 &= \text{PbS} + 2\text{PbO} \end{aligned}$	$4\text{PbO} + 4\text{SO}_2 = \text{PbS} + 3\text{PbSO}_4$
II.		
III.	$\text{PbS} + \text{PbSO}_4 = 2\text{Pb} + 2\text{SO}_2$ $\text{PbS} + 2\text{PbO} = 3\text{Pb} + \text{SO}_2$	$\text{PbS} + 3\text{PbSO}_4 = 4\text{PbO} + 4\text{SO}_2$

Die abgeleiteten Reaktionen folgen durch einfache Kombination der Hauptreaktionen und Eliminierung des metallischen Bleis.

Es ist dabei zu berücksichtigen, daß es sich innerhalb des Feldes II nicht um reines Bleioxyd, sondern fast stets um Lösungen von mehr oder weniger Sulfat im Oxyd handelt. IIa unterscheidet sich von IIb dadurch, daß im ersteren gesättigte, im letzteren ungesättigte Lösungen beständig sind. Innerhalb des verschiedenen Feldes können danach folgende Stoffe nebeneinander bestehen, ohne miteinander zu reagieren:

- im Feld I. PbS, PbSO₄,
- » » IIa. PbS, PbO (mit PbSO₄ gesättigt),
- » » IIb. PbS, PbO (ungesättigte Lösung von PbSO₄),
- » » III. PbS, Pb.

Will man also durch die Röstreaktion aus Sulfat und Sulfid oder aus Oxyd und Sulfid direkt Metall ohne Nebenreaktionen darstellen, so muß man die Erhitzung innerhalb des Feldes III vornehmen. Man muß also entweder sehr hohe Temperaturen anwenden, was wegen der Flüchtigkeit des Sulfids nicht rätlich ist, oder man muß durch Evakuieren oder Überleiten eines indifferenten Gases den Druck der schwefligen Säure niedrig halten. Will man dagegen wie beim Prozeß von Huntington und Heberlein Bleioxyd durch die Röstreaktion erzielen, so empfiehlt sich das Arbeiten innerhalb des Feldes II.

Die graphische Darstellung gestattet uns, die sämtlichen zwischen den behandelten Stoffen auftretenden Reaktionsmöglichkeiten zu übersehen. Im folgenden ist nun der Verlauf einer ganzen Reihe solcher Umsetzungen behandelt, welche alle mit den Folgerungen aus unseren Gleichgewichtsmessungen übereinstimmen.

a. Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Blei in Feld I.

Ein Blick auf das Diagramm zeigt, daß die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Blei innerhalb des Feldes I eine Mischung von Bleisulfid und Bleisulfat liefern, und dass die Gasabsorption auf der ersten Gleichgewichtskurve Halt machen muß. Hier ist nun zu berücksichtigen, daß auch bei den Temperaturen zwischen 600° und 700° das Bleisulfid in Blei nicht unlöslich ist. Daraus erklärt sich die merkwürdige Tatsache, daß die Einwirkung geringer Mengen von Schwefeldioxyd Tensionen liefert, welche außerordentlich klein sind. Erst nach längerer Behandlung mit Schwefeldioxyd stellen sich Drucke ein, welche der Kurve angehören. Wenn die Menge des gebildeten Sulfats gegenüber der Bleimenge klein ist, so können auch noch andere Umstände, Umwandlungserscheinungen, die Verminderung der Drucke bedingen. Wir werden solche Fälle weiter unten kennen lernen.

Für diese Versuche wurde das Porzellanrohr mit 10 g reinem Blei und etwas Sulfid beschickt. Die Masse wurde nach dem Evakuieren auf die gewünschte Reaktionstemperatur erhitzt und dann durch Öffnen eines Hahnes die Verbindung mit dem Entwicklungsapparat für Schwefeldioxyd hergestellt. Das Metall befand sich vor dem Abschmelzen der Verbindung ungefähr 20 Minuten in Berührung mit Gas von Atmosphärendruck und hatte so Gelegenheit, sich zu sättigen. Nach dem Abschmelzen wurde dann die Gasabsorptionsgeschwindigkeit messend verfolgt. Die Messungen erfolgten bei 630° , 671° und 690° . Die Resultate sind in der Tabelle mitgeteilt und außerdem graphisch dargestellt (Fig. 3).

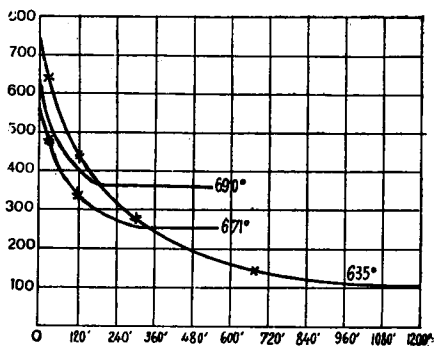


Fig. 3.

Einwirkung von SO_2 auf Pb in Feld I.

bei 630° , 671° und 690° . Die Resultate sind in der Tabelle mitgeteilt und außerdem graphisch dargestellt (Fig. 3).

Temperatur 635°		Temperatur 671°		Temperatur 690°	
Zeit Minuten	Druck mm	Zeit Minuten	Druck mm	Zeit Minuten	Druck mm
0	750.1	0	557.9	0	618
24	640.1	36	485.9	24	542
120	431.0	120	336.1	84	436
300	272.7	300	251.9	240	352.8
670	142.0	360	258.8	420	352.6
1260	100.7	420	235.0	—	—
—	—	540	239.9	—	—

Die Punkte, bei welchen Konstanz eingetreten ist, fallen in die Kurve sehr gut hinein; damit ist gezeigt, daß sich das Gleichgewicht



von beiden Seiten erreichen läßt.

Aus dem erhaltenen Produkt wurde mit einer Natriumacetatlösung das Bleisulfat ausgezogen. In dieser Lösung entstand nach dem Ansäuern auf Zusatz von Bariumchlorid ein weißer Niederschlag, welcher in Säuren unlöslich war. Das Sulfat ist also nachgewiesen.

Jenkins und Smith beobachteten bei ihren Versuchen etwas Schwefeltrioxyd in der Gasphase. Es würde von hohem Interesse sein, das Verhältnis $\text{SO}_3 : \text{SO}_2$ zu bestimmen. Dazu bedürfen wir aber eines abgeänderten Apparates.

b. Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Blei in Feld II und III.

Wählen wir die Schwefeldioxyddrucke so, daß sie kleiner sind als die der Kurve für System I entsprechenden, so soll sich als Endpunkt der Absorption ein Punkt des Feldes IIb ergeben. Bei der Temperatur von 800° stellt sich tatsächlich nach einiger Zeit ein solcher Gleichgewichtszustand ein.

Bei längerer Erhitzung sinkt aber der Druck. Die graphische Darstellung der Absorption zeigt zunächst ein kräftiges Abfallen, dann ein längeres Konstantbleiben des Druckes. Sodann erfolgt ein weiteres Sinken. Das Konstantbleiben erfolgt ganz in der Nähe der rechten Begrenzungskurve des Feldes IIb (das gebildete Bleioxyd enthält also nur wenig Bleisulfat gelöst) bei einer Temperatur von 800° und einem Schwefligsäuredruck von 130 mm.

Das Sinken unter den Gleichgewichtsdruck dürfte in der folgenden Weise zu Stande kommen. Zunächst bildet sich an der Oberfläche des geschmolzenen Bleies eine Schicht von Oxyd und Sulfid, und es erfolgt die Einstellung des Gleichgewichtes. Nun ist aber das Sulfid in dem Überschuß des Metalles löslich; infolgedessen verschwindet es schließlich als Phase, und dann tritt weitere Absorption ein, indem neu gebildetes Sulfid sofort in Lösung geht. In einigen Fällen stellten sich auch hier Enddrucke ein, diese entsprechen aber nicht mehr univarianten, sondern divarianten Gleichgewichten zwischen den Phasen PbO , (Pb mit gelöstem PbS) und SO_2 . Diese Druckwerte hängen von der Konzentration des Sulfids im Metall ab.

Es wurden bei den verschiedenen Versuchsreihen die folgenden Enddrucke beobachtet:

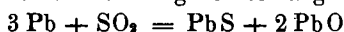
Temperatur . . .	740°	797°	832°	880°
Druck (mm) . . .	29.6	77.2	133.4	175.5

Die divarianten Gleichgewichte bilden sich um so leichter aus, je höher die Temperatur liegt, und das ist auch natürlich, weil da die Löslichkeit des Sulfides mehr und mehr wächst. Bei 740° haben wir noch ein univariantes, der Punkt gehört der rechten Begrenzungskurve des Feldes IIb an; bei den nächsten ist das schon nicht mehr der Fall, sie entfernen sich um so weiter von dieser Kurve, je höher die Reaktionstemperatur liegt.

Sehr schön zeigt sich das Verhalten bei der folgenden, bei 800° angestellten Beobachtungsreihe, bei welcher wir das Blei, um von vornherein eine etwas größere Menge Sulfid zu erzeugen, längere Zeit mit Schwefeldioxyd bei der Reaktionstemperatur behandelten (vergl. auch Fig. 4 auf S. 2198).

	Zeit Minuten	Druck mm	Zeit Minuten	Druck mm	Zeit Minuten	Druck mm
Temperatur 800°	0	744.8	96	135.0	132	125.0
	12	558.8	102	133.7	192	109.8
Feld II.	24	402.8	108	132.0	228	100.0
	42	250.8	114	131	—	—
	72	155.8	120	129	—	—
	84	142.0	126	130	465	39.8

Wir verstehen nun auch, warum selbst im Felde III, wo sämtliche Oxydationsprodukte des Bleisulfides sich mit diesem zu Metall und Schwefeldioxyd umsetzen, Schwefeldioxyd durch metallisches Blei absorbiert werden kann. Es erfolgt Umsetzung nach der Gleichung:



solange, bis das Metall an Sulfid gesättigt ist. Bei geringen Mengen von Schwefeldioxyd, welche zur Sättigung an Sulfid nicht ausreichend sind, bilden sich divariante Gleichgewichte aus.

Temp. 894°; Feld III		Temp. 940°; Feld III	
Zeit Minuten	Druck mm	Zeit Minuten	Druck mm
0	748.6	0	749.6
6	626.6	3	509.6
24	432.1	6	464.6
42	221.6	15	446.6
54	147.6	21	429.6
66	99.6	27	403.6
78	92.6	93	184.3
90	92.6	201	67.1
120	87.6	249	61.1
135	70.1		
255	41.6		

Auch im Felde III haben wir Beobachtungen angestellt, deren Resultate graphisch in Fig. 4 wiedergegeben sind.

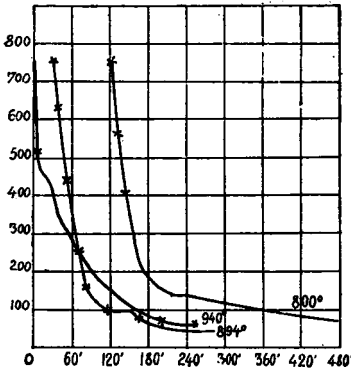


Fig. 4.

Einwirkung von SO_2 auf Pb
in Feld II und III.

des Sulfides in die tieferen Schichten allmählich dünner, und als Folge davon tritt ein weiteres Sinken der Drucke ein.

c) Zersetzung des Sulfates durch viel Blei in Gegenwart von Sulfid.

Wenn man Bleisulfat mit etwas Bleisulfid und einem Überschuß von Blei erhitzt und den Versuch so einrichtet, daß die Sulfatmenge gerade ausreicht, um Schwefeldioxyd vom Gleichgewichtsdrucke zu liefern, so kann man den Übergang von dem metastabilen Sulfatgleichgewicht zu dem stabileren Oxydgleichgewicht sehr schön verfolgen.

Temperatur 702°		Temperatur 711°	
Zeit Minuten	Druck mm	Zeit Minuten	Druck mm
0	327.6	0	412.2
6	371.6	6	536.2
12	434.6	12	587.2
18	434.6	18	609.2
24	432.6	24	608.2
30	424.1	30	599.2
60	382.6	36	599.2
120	128.2	42	585.4
180	60.2	120	319.1
240	48.2	180	147.8
276	44.7	240	73.6
288	44.2	288	65.1
300	44.2	324	64.1

Wir beschickten das Porzellanrohr mit 12 g Blei, 0,5 g Bleisulfat und 0,5 g Schwefelblei, beide fein gepulvert und innig gemischt. Nach dem Evakuieren wurde auf 550° angeheizt und, nachdem alle Luftreste mit Hilfe der Quecksilberpumpe entfernt waren, die Capillarverbindung abgeschmolzen. Wir steigerten dann die Temperatur schnell auf die gewünschte Höhe und beobachteten die Änderung des Druckes mit der Zeit. Dabei ergaben sich die in der Tabelle auf S. 2198 wiedergegebenen Resultate.

Der Druck steigt zunächst, vergl. hierzu Fig. 5, erreicht ein Maximum, welches dem Gleichgewicht

$\text{PbSO}_4 + \text{PbS} \rightleftharpoons 2 \text{Pb} + 2 \text{SO}_2$
entspricht, und sinkt dann, bis das zweite univariante Gleichgewicht

$2 \text{PbO} + \text{PbS} \rightleftharpoons 3 \text{Pb} + \text{SO}_2$
sich einstellt. Die Erniedrigung des Druckes erfolgt in der Weise, daß das Sulfat als Phase allmählich verschwindet. Das geschieht, indem das Schwefeldioxyd auf das Blei unter Bildung von Oxyd und Sulfid einwirkt; dadurch werden immer neue Sulfatmengen zur Reaktion gebracht, außerdem löst sich ein Teil des Sulfats in dem gebildeten Bleioxyd auf. Diese beiden Faktoren bedingen das Verschwinden der Sulfatphase. An ihre Stelle tritt eine mit Sulfat gesättigte Lösung von Bleioxyd. Das zeigt sich in der Größe der schließlich erreichten Drucke; dieselben gehören der linken Grenzkurve des Feldes IIb an.

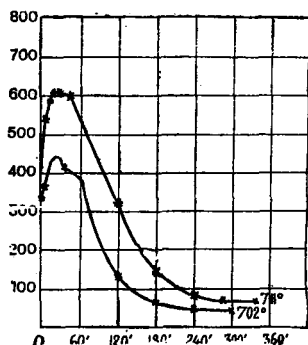


Fig. 5.

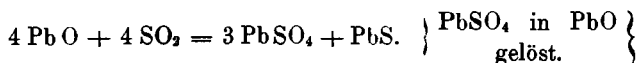
Erhitzen von PbSO_4 mit PbS und viel Pb .

d) Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Bleioxyd.

Schließlich haben wir auch noch die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Bleioxyd untersucht. Wir beschickten ein Rohr mit reinem Bleioxyd, evakuierten und ließen dann bei 750° Schwefeldioxyd von Atmosphärendruck auf das Oxyd einwirken. Die Gasabsorption war eine sehr kräftige. Nach ungefähr 1-stündiger Einwirkung wurde das Rohr abgekühlt und die Masse herausgenommen.

An Stelle der citronengelben Färbung war eine graue getreten; sie zeigte sich von metallisch glänzenden Kryställchen durchsetzt, die mit starker Salzsäure Schwefelwasserstoff entwickelten. Sie bestanden sonach aus Bleisulfid. Metallkörnchen von Blei waren nicht vorhanden, alle glänzenden Körnchen waren spröde, keines dehnbar. Mit Natriumacetatlösung ließ sich der Masse Sulfat entziehen, welches nach

dem Ansäuern durch Chlorbarium nachgewiesen werden konnte. Offenbar war das Sulfat in dem Oxyd bei der Versuchstemperatur gelöst. Die Reaktion spielt sich nach der Gleichung ab:



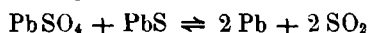
Setzt man von vornherein soviel Bleisulfat zu, daß das Bleioxyd gesättigt und überschüssiges Sulfat vorhanden ist, behandelt dann die Masse unter gleichen Umständen wie vorher mit Schwefeldioxyd und kühlt so weit ab, daß die Gastension dem Felde I angehört, so bildet sich ebenfalls Bleisulfid, und die Gasabsorption macht jetzt wegen der Anwesenheit der Bleisulfatphase und metallischen Bleis, welches durch Wechselwirkung zwischen Sulfid und Sulfat entsteht, bei Gleichgewichtsdrucken Halt, welche dem ersten System angehören. Es wurden folgende Werte beobachtet:

Temperatur	725°	701°	672°
Druck mm	747	462	250.

Es haben sich so alle Schlüsse, welche man aus dem Diagramm ableiten kann, experimentell bestätigen lassen. Für die Reaktionen zwischen Bleisulfat, Bleioxyd, Schwefelblei, Metall und Schwefeldioxyd ist also nicht allein die Temperatur und der Druck des Schwefeldioxyds maßgebend, sondern auch die Löslichkeit des Sulfats im Oxyd einerseits und die des Sulfids im Metall andererseits.

Berechnung der Reaktionswärme aus den Gleichgewichtsdrucken.

Aus den SO₂-Gleichgewichtskonzentrationen des Systems



und ihrer Abhängigkeit von der Temperatur kann man nach der bekannten van't Hoff'schen Gleichung

$$\frac{d \ln K}{dT} = - \frac{q}{R \cdot T^2},$$

die Reaktionswärme 2 q der Reaktion $\text{PbSO}_4 + \text{PbS} = 2 \text{Pb} + 2 \text{SO}_2$ berechnen. Das andere Gleichgewichtssystem ist wegen der Unsicherheit darüber, welche Werte man einander zuzuordnen hat und wegen der Anwesenheit gelösten Sulfats für eine solche Berechnung nicht geeignet.

Wir verwenden für unsere Berechnungen folgende Daten:

t ₁ = 723°	T ₁ = 996	p ₁ = 735 mm
t ₂ = 695°	T ₂ = 968	p ₂ = 404 »
t ₃ = 665°	T ₃ = 938	p ₃ = 201 »
t ₄ = 639°	T ₄ = 912	p ₄ = 105 »
t ₅ = 615°	T ₅ = 888	p ₅ = 61.2 »

Aus den Drucken ergeben sich die Konzentrationen

$$K = \frac{P}{R \cdot T}$$

Diese Werte setzen wir in die integrierte Gleichung

$$p = 4.56 (\log K_1 - \log K_2) \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2}$$

ein und erhalten die folgenden Reaktionswärmen pro Molekül gebildeten Schwefeldioxyds bzw. Bleies:

Q _{723, 695}	= 39210 Cal.
Q _{695, 665}	= 39680 »
Q _{665, 639}	= 40360 »
Q _{639, 615}	= 34330 »

Aus den Bildungswärmen der einzelnen Stoffe berechnen sich für die gleiche Reaktion 41200 Cal. Mit der Übereinstimmung darf man wohl zufrieden sein, umsomehr, als ja bei dem letzteren Verfahren gar keine Rücksicht auf eine kleine Löslichkeit des Sulfids im Metall genommen ist, welche sicher einen Einfluß auf den Wert der Reaktionswärme, wenn er auch nicht groß ist, besitzt.

Vorstehende Arbeit wurde im chemischen Institut der Universität Marburg ausgeführt.

Aachen, April 1907.

302. C. Paal und Conrad Amberger: Über katalytische Wirkungen kolloidaler Metalle der Platingruppe. I.

[Mitteilung aus dem Pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 26. April 1907.)

In drei Mitteilungen »über kolloidale Metalle der Platingruppe« berichteten wir¹⁾ über die Darstellung von kolloidalem Platin, Palladium, Iridium und Osmium, die wir durch Reduktion wäßriger Lösungen der Chloride der erstgenannten 3 Metalle, bezw. des Alkali-smiats unter Zusatz von protalbin- oder lysalbinsaurem Natrium²⁾ und Natronlauge gewannen. Die Anwesenheit dieser Natriumsalze verleiht den Metallhydrosolen eine ungewöhnliche Beständigkeit, so daß es gelingt, sie nicht nur in sehr konzentrierten Lösungen, sondern auch, nach vorhergehender Reinigung durch Dialyse, in jahre-

¹⁾ Diese Berichte **37**, 124 [1904]; **38**, 1398 [1905]; **40**, 1392 [1907].

²⁾ Diese Berichte **35**, 2195 [1902].