

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Die Metallurgie

Gewinnung und Verarbeitung der Metalle und ihrer Legierungen, in praktischer und theoretischer, besonders chemischer Beziehung

Die Metallurgie des Bleies und die Scheidung des Silbers vom Blei

Percy, John

Braunschweig, 1872

DIE
METALLURGIE.

GEWINNUNG UND VERARBEITUNG

DER

METALLE UND IHRER LEGIRUNGEN, IN PRAKTISCHER
UND THEORETISCHER, BESONDERS
CHEMISCHER BEZIEHUNG.

VON

JOHN PERCY, M. D., F. R. S.,

Professor der Metallurgie an der „*Government School of mines*“ zu London.

ÜBERTRAGEN UND BEARBEITET

VON

DR. F. KNAPP,

Professor der technischen Chemie und Metallurgie am Polytechnicum zu Braunschweig,

DR. HERMANN WEDDING,

Königl. Preuss. Bergrath und Dozenten der Eisen-Hüttenkunde und Probirkunst an der
Berg-Akademie zu Berlin

UND

DR. C. RAMMELSBERG,

Professor der Chemie und Metallurgie an der Universität und der Gewerbeakademie,
Mitglied der Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

AUTORISIRTE DEUTSCHE AUSGABE UNTER DIRECTER
MITWIRKUNG DES ENGLISCHEN VERFASSERS.

DRITTER BAND.

DIE METALLURGIE DES BLEIES.

MIT ZAHLREICHEN IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1872.

Muster.



453

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

D I E
METALLURGIE DES BLEIES

UND DIE
SCHEIDUNG DES SILBERS VOM BLEI

V O N

JOHN PERCY, M. D., F. R. S.,

Professor der Metallurgie an der „Government School of mines“ zu London.

ÜBERTRAGEN UND BEARBEITET

V O N

DR. C. RAMMELSBERG,

Professor der Chemie und Metallurgie an der Universität und der Gewerbeakademie,
Mitglied der Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

MIT ZAHLREICHEN IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN
UND EINEM DIAGRAMM.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

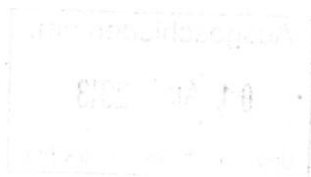
1872.



Chemie / 697 / 3

Bibliothek
der chemischen Institute
der Universität Innsbruck

ulb.tn
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol



V O R W O R T.

Bei der deutschen Bearbeitung des dritten Bandes von Percy's Metallurgie ist derselbe Gesichtspunkt festgehalten worden, welchen Herr Professor Knapp hinsichtlich des ersten Bandes in dem Vorwort zu diesem ausgesprochen hat: derjenige Theil des Textes, welcher speciell englische Verhältnisse betrifft, ist im Ganzen wortgetreu wiedergegeben. Allein bei dem überwiegenden Interesse, welches sich für den deutschen Leser an die einheimischen Blei- und Silberhüttenprocesse knüpft, war ein Abweichen vom Original vielfach erforderlich, trotzdem Percy's Arbeit durch genaue und umfassende Kenntniss der deutschen Literatur und durch Mittheilungen deutscher Hüttenleute sich auszeichnet. Der betreffende Theil des Textes wird dem Leser zeigen, dass der Bearbeiter sich theils auf eigene Wahrnehmungen, theils auf Mittheilungen von Fachmännern gestützt hat, wie es insbesondere der Abschnitt von den Oberharzer Hüttenprocessen darthun dürfte.

Einzelne Capitel des Originals sind auch in diesem Bande ganz in Wegfall gekommen, wie z. B. die Handelsdetails, der Erzankauf, und die Schmelzkosten in England, das Verzeichniss englischer Bleihüttenleute, der Abschnitt von der Zerstörung des Bleies durch Insecten und der von der Bleivergiftung, was dem deutschen Metallurgen gegenüber wohl keiner Entschuldigung bedarf.

Der Bearbeiter, welcher seit Langem der chemischen Seite der Metallurgie seine besondere Aufmerksamkeit zugewendet hat, konnte nicht umhin, diese Seite in dem vorliegenden Werke ganz besonders hervortreten zu lassen, und hat mehrfach Beiträge zur Kenntniss

der Zusammensetzung von Erzen und Hüttenproducten seiner Arbeit einverleibt. Als Chemiker jedoch bekennt er sich im Ganzen zu derjenigen theoretischen Auffassung der Wissenschaft, welche man oft als „moderne Chemie“ bezeichnet. Deswegen musste er von der älteren Schreibweise der Formeln, welche das Original, gleichwie die beiden ersten Bände der deutschen Ausgabe enthalten, abweichen, glaubt aber nicht, dass für den Leser, der nicht Chemiker vom Fach ist, eine Schwierigkeit des Verständnisses hieraus erwachsen könne, weil es sich nur um sehr einfach constituirte Metallverbindungen handelt.

Berlin, im October 1871.

C. Rammelsberg.

INHALTSVERZEICHNISS.

	Seite
Blei.	
Physikalische Eigenschaften	1
Chemische Eigenschaften	7
Blei und Sauerstoff	7
Bleisuboxyd	8
Bleioxyd	8
Bleihydroxyd	15
Bleisesquioxid	15
Mennige	16
Bleibioxyd	18
Blei und Silicium	19
Blei und Schwefel	25
Schwefelblei	25
Schwefelsaures Blei	29
Verhalten des Schwefelbleies gegen reducirende und oxydrende Substanzen	32
A. Wirkung reducirender Substanzen	32
Verhalten des Bleiglanzes gegen Metalle	32
B. Oxydation des Schwefelbleies	39
Das Rösten des Bleiglanzes	39
Blei und Kohlenstoff	41
Kohlenstoffblei (Bleicarburet)	41
Kohlensaures Blei	41
Blei und Chlor	43
Chlorblei	43
Basisches Chlorblei (Bleioxychlorid)	43
Blei und Stickstoff	45
Salpetersaures Blei	45
Blei und Phosphor	45
Phosphorblei	45
Phosphorsaures Blei	46

	Seite
Blei und Arsen	47
Arsenblei	47
Arsensaures Blei	48
Blei und Antimon	49
Antimonsaures Blei	50
Blei und Tellur	51
Blei und Selen	51
Blei und Chrom, Vanadin, Molybdän, Wolfram	51
Blei und Kupfer	51
Blei und Zink	53
Blei und Eisen	53
Blei und Mangan	53
Blei und Kalium	54
Blei und Natrium	54
Bleierze	54
*Geschwefelte Bleierze	54
Bleiglanz	54
Die übrigen geschwefelten Bleierze	62
Oxydirte Bleierze	63
Das Probiren der Bleierze	63
Bleiprobe in eisernen Tiegeln mit Flussmitteln (englische Bleiprobe)	66
Bleiprobe in eisernen Schalen	68
Bleiprobe in eisernen Tiegeln ohne Flussmittel	69
Bleiprobe mit Eisen und schwarzem Fluss	69
Bleiprobe mit Potasche	69
Einfluss fremder Körper auf die Bleiprobe	70
Bleiprobe für oxydirte Erze	74
Bleiprobe auf nassem Wege	74
Scheidung des Silbers vom Blei	76
I. Das Krystallisiren (Pattinsoniren)	76
Bemerkungen über Pattinson's Entsilberungsmethode	87
Mechanische Vorrichtungen beim Pattinsoniren	89
Die Gegenwart fremder Metalle beim Pattinsoniren	93
II. Die Entsilberung des Bleies durch Zink	96
Parkes's Process	96
III. Das Abtreiben	116
A. Die englische Treibarbeit (Refining oder Cupellation)	117
B. Die deutsche Treibarbeit	124
Chemische Zusammensetzung der bleiischen Producte der Treib-	
arbeit	134
Arsenhaltiger Abstrich	135
Antimonhaltiger Abstrich	136
Das Abtreiben bei Steinkohlenfeuerung	140
Das Feinbrennen des Blicksilbers	144

Die Bleihüttenprocesse.

Allgemeine Bemerkungen	148
I. Der Röst- und Schmelzprocess	150

	Seite
Die Bleiarbeit im Flintshire-Ofen	151
Die Bleiarbeit im Flintshire-Ofen zu Bagillt bei Holywell, Flintshire 1859	157
Analytische Data für die Bleiarbeit im Flintshire-Ofen	160
Zusammensetzung der Charge	160
Die Bleiarbeit zu Alport, Derbyshire	163
Die Bleiarbeit im Flintshire-Ofen zu Tarnowitz in Oberschlesien	164
Die Bleiarbeit im spanischen Flammofen	167
Bleiarbeit im Schmelz-Flammofen (flowing furnace) (Cornwallers Process)	173
Die Bleigewinnung zu Bleiberg in Kärnthen	177
Die Bleihüttenprocesse in Peru	184
Vergleichende Bemerkungen über die Bleigewinnung in Flammöfen	186
Die Arbeit im Bleiheerd	187
Die Bleiarbeit zu Wensleydale in Nord-Yorkshire	188
Der amerikanische Bleiheerd	194
II. Der Röst- und Reductionsprocess	197
Sala in Schweden	197
1. Die Roharbeit	198
2. Die Bleiarbeit	199
Freiberg	201
Das Rösten	204
Das Schmelzen im Schachtofen	206
Die Bleisteinarbeit	213
Das Schlackenschmelzen	216
Ueber die Theorie der Freiburger Bleihüttenprocesse	224
Production und Verlust	225
Verhüttung des Kupfersteins	226
Uebersicht des dormaligen Zustandes der Freiburger Hüttenprocesse	228
Die Röstprocesse	228
Arsenikfabrikate	230
Das Erzschnmelzen	231
Die Bleisteinarbeit und das Schlackenschmelzen	233
Goldsecheidung	234
Pontgibaud in der Auvergne	234
La Pise, Dep. du Gard	238
Linksrheinische Bleihütten	239
Allgemeine Bemerkungen über die vorhergehenden Bleiarbeiten	243
III. Der Eisenreductionsprocess oder die Niederschlagsarbeit	244
Tarnowitz, Oberschlesien	246
Der Oberharz	248
Theoretische Bemerkungen und analytische Daten für die Oberharzer Bleihüttenprocesse	263
Die Zusammensetzung des Werkbleies	265
Die Zusammensetzung des Bleisteins	267
I. Clausthaler Hütte	267
II. Lautenthaler Hütte	268
Zusammensetzung der Schlacken	269

	Seite
Die Bleihüttenprocesse auf der Victor-Friedrichs-Hütte	271
Die Blei-, Kupfer- und Silberhüttenprocesse im Siegenschen	275
Przibram in Böhmen	282
Das Verschmelzen von Bleischlacken	288
Der Schlackenheerd	289
Verhüttung von Vitriolbleierz	298
Verhüttung von Weissbleierz und Pyromorphit (Carbonat und Phosphat)	300
Die Reduction oder das Frischen der Glätte	300
Das Raffiniren des Bleies	306
A. Englisches Blei	307
B. Spanisches Blei	307
Die Verdichtung des Flugstaubs und Bleirauchs	309
Bemerkungen über die verschiedenen Bleischmelzprocesse und den Einfluss fremder Stoffe in den Erzen	326
Gehalt des Bleies an fremden Stoffen	332
Bleierzförderung und deren Producte in Grossbritannien und Irland	338
Das Giessen und Walzen des Bleies	338
Die Fabrikation der Mennige	341

Nachträge.

I. Die Entsilberung des Werkbleies durch Zink	351
II. Die Friedrichshütte zu Tarnowitz	356
III. Die Hüttenprocesse des Oberharzes	358

B l e i.

Physikalische Eigenschaften.

Farbe. Das Blei gehört zur Classe der weissen Metalle, hat aber einen entschieden bläulich grauen Stich. Bleigrau ist eine gewöhnliche Bezeichnung für diese Art der Farbe.

Glanz. Die frische Oberfläche ist glänzend, läuft aber an der Luft bald an.

Krystallform. Das Blei krystallisirt in Formen des regulären Systems, obwohl seine Masse nicht krystallinisch erscheint. Wird geschmolzenes Blei langsam abgekühlt und der flüssige Theil abgegossen, so bedeckt sich die Oberfläche des festen mit Krystallen, welche Combinationen vom Octaëder und Würfel, oder Octaëderskelette sind¹⁾.

Härte. Blei ist unter den gewöhnlichen Metallen das weichste. Es lässt sich leicht mit dem Messer schneiden, mit dem Fingernagel ritzen, und macht auf Papier einen grauen Strich. Es verschmiert eine gewöhnliche Feile, und lässt sich nur mit der Raspel bearbeiten. Es ist sehr wenig elastisch und klingend, und giebt beim Streichen mit einer harten Substanz einen eigenthümlichen dumpfen Ton, der im Allgemeinen seiner Reinheit entspricht.

Wird es in eine kugelförmige oder elliptische Form gegossen, so soll es sehr klingend werden²⁾. Nach Lagerhjelm besitzt Blei nur $\frac{1}{10}$ der Elasticität von Eisendraht. Es giebt keinen Ton oder Schrei, wie das Zinn, wenn eine Stange hin und her gebogen wird.

Hämmerbarkeit und Dehnbarkeit. Aus seiner Weichheit folgt schon, dass es bei gewöhnlicher Temperatur sehr geschmeidig ist und zu

¹⁾ Ihle, Berg- und Hüttenztg. 1858, 123.
works of Caspar Neumann. London 1759, 54.

²⁾ Reaumur, The chemical

dünnen Blättern ausgewalzt werden kann. Es ist auch bis zu einem gewissen Grade zähe und leicht biegsam. Durch Hämmern wird es härter. Seine Dehnbarkeit steht nicht im Verhältniss zu seiner Geschmeidigkeit, und es lässt sich nicht zu feinem Draht ziehen. Bleidraht von etwa $\frac{1}{16}$ Zoll Durchmesser wird für den Gebrauch der Gärtner angefertigt. Wird eine Bleimasse bis nahe zum Schmelzen erhitzt, und dann mit einem schweren Hammer stark geschlagen, so bricht sie in Stücke von eigenthümlicher stängliger Structur, gleich dem auf gleiche Art behandelten Zinn. Je reiner das Blei, um so deutlicher ist diese Structur. Exemplare dieser Art, welche sich auf der Ausstellung von 1862 befanden, stammten von Bleimassen her, welche nach Baker sehr rein waren und eine stark krystallinische Oberfläche besaßen. Erhitzt man Blei bis zu einem gewissen Punkte, so lässt es sich zu soliden oder hohlen Cylindern pressen, von denen erstere für die Anfertigung von Geschossen dargestellt, letztere aber in der Form von Röhren in grossem Maassstabe gezogen werden, statt dass man früher gegossene kurze Röhren durch Strecken verlängerte.

Volumgewicht. Berzelius nahm 11·445 an. Kupffer erhielt:

11·3303	bei 17°	=	11·3468	bei 0°
11·3299	„ 15°	=	11·3445	„ 0°
11·3338	„ 14°	=	11·3484	„ 0°

Reich¹⁾ fand das Volumgewicht des reinen Bleies gegossen = 11·352, gewalzt = 11·358 und das des raffinirten = 11·370 bei 0°, bezogen auf Wasser von 4°. Streng²⁾ fand für „reinstes pattinsonirtes Blei“ als Mittel von drei Versuchen 11·395 bei 4°, allein dieses Blei enthielt 0·015 bis 0·02 Procent Kupfer, und 0·02 bis 0·04 Procent Antimon. Matthiesens³⁾ giebt 11·376 bei 14° an. An Proben von sehr reinem, von Dick dargestelltem Blei fand Tookey (in Percy's Laboratorium) für 15·5°:

Unter Cyankalium geschmolzen	11·358
Dasselbe gehämmert	11·387
Ein herausgemeisseltes Stück	11·382

Nach Reich⁴⁾ nimmt das Volumgewicht beim Auswalzen dünner Blätter von 11·354 bis 11·365 zu.

Deville fand, dass das Volumgewicht des Bleies, welches langsam abgekühlt und krystallinisch war, 11·254 ist, hingegen das des schnell erkalteten 11·363⁵⁾.

Das Volumgewicht des Bleies wird kleiner durch merkliche Mengen jener Körper, welche in dem gewöhnlichen Blei vorkommen, so dass unter sonst gleichen Umständen das reinste Blei zugleich das schwerste ist.

1) Berg- und Hüttenztg. 1861, 125. 2) A. a. O. 3) Jahresber. 1860, 112.
4) Jahresber. 1859, 201. 5) Jahresber. 1855, 15

Widerstandsfähigkeit. Coriolis¹⁾ hat darüber Versuche angestellt und folgende Resultate erhalten: Seine Absicht war, sich zu überzeugen, ob das Blei dazu dienen könne, schwere Belastungen durch die Grösse der Zusammenpressung zu bestimmen, und ob auf dieses Princip eine einfache Vorrichtung gegründet werden könne, an Stelle der sonst üblichen, welche das Gewicht von Karren und Wagen angeben. Er versuchte, Bleistücke von gleichförmigen Dimensionen unter Anwendung zweirädriger Fuhrwerke dem Druck zu unterwerfen, welcher durch den Uebergang nur eines Rades verursacht wird, und welcher das halbe Gewicht des Ganzen darstellen würde. Die Schwierigkeit, vollkommen homogene Stücke zu erlangen, und der allzugrosse Einfluss der Dauer des Druckes auf die Grösse der Zusammenpressung erwiesen den Plan als unausführbar. Nichtsdestoweniger sind die Erfahrungen von Coriolis von Werth.

Die angewandten Bleistücke waren Cylinder von 0.024 Meter Durchmesser und 0.019 Meter Dicke, deren jeder 100 bis 101 Gramm wog. Der Maassstab zum Messen der Dicke war in 680 Theile getheilt, so dass jeder Theil $\frac{1}{36}$ Millimeter entsprach. Das zu pressende Bleistück wurde zwischen zwei Eisenplatten gebracht, welche eine Art Büchse bildeten, in welcher sie sich während des Drucks seitlich ausdehnen konnten. Der Deckel der Büchse führte einen Stahlzapfen, auf welchem das Rad ruhen sollte. Das letztere wurde durch eine Winde gehoben oder gesenkt.

Vor allem waren zu bestimmen: die Natur des Bleies, seine Temperatur, die Zeitdauer des Druckes, die Art, die zu tragende Last auf die Büchse zu bringen, und der Oberflächenzustand der Eisenplatten, zwischen denen die Pressung stattfand. Es war unmöglich, diese verschiedenen Einflüsse zu trennen, mit Ausnahme dessen, welcher die Natur des Bleies betraf. Um den Einfluss der Dauer des Drucks auf das Blei zu beseitigen, verweilte das Rad nur eine Minute auf der Büchse.

Zum Beweise, dass bei dem Herabsenken kein die Resultate allzu störender Stoss erfolgt, wurde ein Bleistück, welches während einer Minute einen Druck von 1500 Kilo ausgehalten hatte, und von seiner ursprünglichen Dicke (680 Theile) auf 459 Theile reducirt war, während zwei Minuten unter das Rad zurückgebracht, wobei es sich auf 418 Theile reducirte. Ein anderes Stück, welches gleichfalls eine Minute gepresst und auf 462 gelangt war, wurde der Operation während zwei Minuten ausgesetzt, jedoch achtmal hinter einander, jedesmal $\frac{1}{4}$ Minute lang. Nach dieser Behandlung war es nur auf 399 gekommen. Diese Versuche wurden zu verschiedenen Zeiten wiederholt mit den schwerstmöglichen Belastungen und mit keinen grösseren Unterschieden in den Resultaten. Hieraus zog Coriolis den Schluss, dass die Diffe-

¹⁾ Expériences sur la résistance du plomb etc. Ann. Chim. Phys. (1830), 44, 103.

renzen zwischen den leichteren und stärkeren Stößen innerhalb der Grenzen leicht zu erfüllender Vorsichtsmaassregeln nicht vergleichbar seien denen, welche der Natur des Metalls und der Art, wie es geschmolzen war, bevor es in die Form gegossen wurde, zuzuschreiben sind. Es wurden Versuche mit Bleistücken gemacht, welche auf 20° bis 30° erwärmt oder bis 0° abgekühlt waren, und es fand sich keine Verschiedenheit, welche nicht von der Natur des Metalls hergerührt hätte. In der That bemerkt Coriolis, es sei leicht zu begreifen, dass die Temperatur nur einen geringen Einfluss habe, wenn man erwäge, dass das Pressen an sich so viel Wärme entwickelt, dass das Blei nachher kaum sich berühren lässt, und dass folglich diese Wärme die Wirkung der ursprünglichen Temperatur vermindern müsse.

In allen nachfolgenden Versuchen war die Dauer des Druckes, wenn nicht ausdrücklich anderes bemerkt ist, eine Minute.

1. Käufliches Muldenblei, ohne besondere Rücksicht auf Oxydation gegossen. Belastung 1500 Kilo. In zwölf Versuchen war das Mittel der Verminderung der Dicke von 680 auf 503, während die Extreme 465 und 546 waren.

2. Münzprobenblei, ebenso gegossen. Belastung 1500 Kilo. Mittel aus sechs Versuchen von 680 auf 463; die Extreme 459 und 471.

Dasselbe. Belastung 1824 Kilo. Mittel von drei Versuchen von 680 auf 336; die Extreme 335 und 337.

Dasselbe. Belastung 1950 Kilo. Mittel aus fünf Versuchen 337; die Extreme 331 und 341.

Dasselbe. Belastung 3175 Kilo. Mittel aus acht Versuchen 296; die Extreme 292 und 303.

Dasselbe nach dem Umschmelzen. Belastung 1500 Kilo. Mittel von sieben Versuchen 490; die Extreme 487 und 495.

Dasselbe unter einer Belastung von

1564 Kilo 485

1596 „ 477

1688 „ 471

3. Aus dem Carbonat reducirt und unter reducirenden Zusätzen (Talg und Harz) einmal geschmolzen. Belastung 1950 Kilo. Nach sechs Versuchen 333; die Extreme 322 und 341.

Dasselbe nochmals geschmolzen. Aus elf Versuchen 351; die Extreme 341 und 363.

Dasselbe ein drittes Mal geschmolzen. Aus elf Versuchen 398; die Extreme 365 und 419.

Mithin hatte die Härte des Bleies, trotz der reducirenden Zusätze, bei jedem Umschmelzen zugenommen.

4. Blei aus dem Carbonat, beim Ausgiessen vor dem Einfluss der Luft geschützt. Das Schmelzen geschah unter Kohle; zum Ablassen diente ein kupferner Pfropf im Boden (wodurch wahrscheinlich ein wenig Kupfer in das Blei kam). Bei jedem Guss wurde die Hälfte rothglühend,

die Hälfte bei möglichst schwacher Hitze in die Formen gelassen. Belastung 1760 Kilo. Aus zwölf Versuchen 303; die Extreme 290 und 314.

Dasselbe, zum zweiten Mal geschmolzen. Belastung dieselbe. Aus fünfzehn Versuchen 311; die Extreme 295 und 321.

Dasselbe, zum dritten Mal geschmolzen. Belastung wie zuvor. In elf Versuchen 301; die Extreme 295 und 315.

Bei diesen Versuchsreihen war das glühend und das möglichst kühl ausgegossene ohne merkliche Unterschiede benutzt worden.

5. Einfluss der Dauer des Drucks. Reines Blei aus Carbonat, noch einmal unbedeckt geschmolzen. Belastung 1500 Kilo.

Dauer in Secunden	Volum- verminderung	Dauer in Secunden	Volum- verminderung
5	506	40	497
10	503	45	491
15	502	50	487
20	498	55	483
25	501	60	483
30	501	65	483
35	499	75	483

Reines Blei aus Carbonat, offen ausgegossen und mit ein wenig Oxyd gemischt. Belastung 1950 Kilo.

Dauer in Secunden	Volum- verminderung	Dauer in Secunden	Volum- verminderung
30	365	75	321
45	331	90	319
60	322	120	313

Reines Blei aus Carbonat, nochmals offen geschmolzen. Belastung 1950 Kilo.

Dauer	Volumverminderung
60''	355
16'	299

Ebensolches, einmal unter Bedeckung geschmolzen. Belastung 1760 Kilo.

Dauer	Volumverminderung
1'	317
1 ^h	245
24 ^h	223

Mithin hatte das Metall nach einstündigem Wirken gleichen Drucks noch nicht den Zustand von Stabilität erlangt. Die Frage von der Gegenwart des Oxyds in an der Luft geschmolzenem Blei wird weiterhin besprochen werden.

Zähigkeit. Bleidraht von etwa 0·0003 Meter reisst unter einer Belastung von 14·75 Kilo¹⁾. Nach Berthier²⁾ reisst solcher von 0·0002 Meter bei 9 Kilo; nach Baudrimont³⁾ Draht von 0·0018755 Meter bei 6·5 Kilo. Reiner Bleidraht verlängert sich vor dem Zerreißen sehr beträchtlich. So fand Karmarsch⁴⁾, dass Draht von 0·4215 Meter Länge und 0·0016 Meter Dicke sich auf 2·131 Meter verlängerte, allein bei solchen Versuchen kommt viel auf die Zeitdauer des Belastens an. Wertheim⁵⁾ benutzte reines Blei (aus Oxyd, welches aus dem Nitrat erhalten war) und bestimmte die Zähigkeit in Kilogrammen per Quadratmillimeter Durchschnitt.

Allmähiges Schnellen, Zerreißen.

	Zwischen 15 bis 20 ⁰	Bei 100 ⁰
Gegossen	1·25 2·21	
Gestrecktes . . .	2·07 2·36	
Draht	1·80 2·04	0·54

Specifische Wärme. Sie ist nach Regnault⁶⁾ zwischen 10 bis 100⁰ = 0·0314; zwischen - 77·75⁰ und + 10⁰ = 0·03065. Person⁷⁾ fand sie für geschmolzenes Blei zwischen 350 bis 450⁰ = 0·0402.

Ausdehnung durch die Wärme. Calvert und Johnson⁸⁾ gaben als Linearausdehnung für 1⁰ zwischen 0 bis 100⁰ die Zahl 0·00003005. Nach Kopp⁹⁾ ist der cubische Ausdehnungscoefficient für 1⁰ = 0·000089.

Wärme und Elektricitätsleitung. Wenn dieselbe für Silber = 100 gesetzt wird, so ist sie nach Wiedemann und Franz beim Blei für jene = 8·5 bei 12⁰, für diese = 10·7. Nach Matthiessen ist das elektrische Leitungsvermögen = 7·77 bei 17·3⁰; E. Becquerel fand es = 8·245 bei 12 bis 13⁰.

Schmelzpunkt. Das Blei ist bekanntlich ein leichtflüssiges Metall. Rudberg giebt den Schmelzpunkt 326⁰ an. Mittelst des Quecksilberthermometers fand Person 334⁰, was nach Regnault's Tafel 326·2⁰ des Luftthermometers entsprechen würde. Andere Beobachter erhielten abweichende Werthe, deren Extreme 262⁰ (Biot) und 334⁰ (Kupffer) sind; festes Blei sinkt in flüssigem unter.

Latente Wärme. Nach Person entwickelt 1 Thl. Blei beim Erstarren so viel Wärme, um 5·369 Thle. Wasser um 1⁰ zu erwärmen.

Flüchtigkeit. Bei Luftzutritt bilden sich in heller Rothglühhitze Dämpfe von Bleioxyd; bei Luftausschluss ist jedoch das Blei unterhalb der Weissglühhitze nicht merklich flüchtig. Vor dem Sauerstoffgebläse kommt es in heftiges Sieden. Allein es lässt sich nicht, wie das

¹⁾ Berzelius, Lehrbuch, 3. Aufl., 3, 352. ²⁾ Traité des essais 1834, 2, 662. ³⁾ Traité de Chimie 1846, 2, 179. ⁴⁾ Pharm. Centrabl. 1834, 337.
⁵⁾ Annal. Chim. Phys. (3), 12, 409. ⁶⁾ A. a. O. (3) 26, 273. ⁷⁾ A. a. O. (3) 24, 136. ⁸⁾ Brit. Ass. Rep. 1858, 46. ⁹⁾ Jahresber. 1851, 55.

Zink, destilliren, wiewohl Zinkdämpfe stets Bleidampf mit sich reissen. Jedenfalls tritt bei Schmelzprocessen ein beträchtlicher Bleiverlust durch Verflüchtigung ein. Es brennt in starker Hitze an der Luft mit blasser Flamme.

Anderer physikalische Eigenschaften. Blei verbreitet beim Reiben zwischen den Fingern einen eigenen Geruch.

Wenn zwei vollkommen reine Schnittflächen zusammengedrückt werden, so haften sie sehr fest an einander. Dies ist dieselbe Aeusserung der Adhäsion, welche das Eisen bei hoher Temperatur als Schweissbarkeit zeigt.

Fein zertheiltes Blei vereinigt sich durch starken Druck zu einer festen Masse. Wenn man, nach Bolley, einen Teig aus Bleisulfat und Wasser einen Zoll dick auf eine Zinkplatte trägt, und das Ganze in die obere Schicht einer nicht gesättigten Kochsalzlösung bringt, so verwandelt sich der Teig nach einigen Tagen in eine schwammige Masse von Blei, welche nach dem Auswaschen sich unter der Presse zu einer soliden Platte vereinigt¹⁾.

Chemische Eigenschaften.

Atomgewicht. Dasselbe ist nach Berzelius, nach Marignac und nach Stas = 207 (H = 1, O = 16).

Blei und Sauerstoff.

Compactes Blei erleidet in trockner Luft bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung; in feuchter Luft jedoch bedeckt es sich mit einer dünnen oxydirten Schicht. In einer gesättigt feuchten Luft erfolgt dies in wenigen Tagen, wobei sich zuvörderst ein Anlaufen in verschiedenen Farben zeigt. Gelinde Wärme befördert den Process (Bonsdorff).

Wird Blei an der Luft seinem Schmelzpunkt nahe gebracht, so bedeckt es sich mit einem grauen Pulver, welches nach Berzelius Suboxyd ist. Nach dem Schmelzen bildet sich gelbes Bleioxyd (PbO), welches sodann allmählig in das rothe Oxyd, die Mennige, übergeht. Die Oberfläche des geschmolzenen Bleies zeigt ein lebhaftes Farbenspiel. Bei heller Glühhitze schreitet die Oxydation rasch vorwärts, und das Oxyd schmilzt bei dieser Temperatur. Um eine Masse Blei vollständig zu oxydiren, muss sie durch Umrühren oder auf andere Art vollständig mit der Luft in Berührung erhalten werden. Bei der Oxydation wird viel Wärme

¹⁾ Jahresber. 1849, 278.

frei, und setzt man das Metall und das Oxyd derselben Temperatur aus, so wird das auf jenem entstehende Oxyd so flüssig wie Oel erscheinen, während das andere kaum erweicht ist¹⁾.

Das Blei löst sich leicht in Salpetersäure auf, welche, etwas verdünnt, überhaupt sein bestes Lösungsmittel ist. Von Chlorwasserstoffsäure wird es beim Kochen unter Entwicklung von Wasserstoff langsam aufgelöst. Verdünnte Schwefelsäure greift es nicht an, concentrirte verwandelt es beim Sieden in Bleisulfat. Alle Säuren, selbst organische, wie Essigsäure, wirken bei Luftzutritt auf Blei ein, und es löst sich dabei um so mehr auf, je löslicher das Bleisalz der betreffenden Säure überhaupt ist.

Nach Stolba²⁾ soll das Blei Wasser beim Kochen zersetzen und Wasserstoff entwickeln, während eine alkalische Auflösung von Bleioxyd entsteht. Allein nach Versuchen von Beck in Percy's Laboratorio hat luftfreies Wasser keine Wirkung auf Blei, während bei Mitwirkung der Luft allerdings Blei im Wasser sich nachweisen lässt. Nach demselben Untersucher verhalten sich käufliches 2 Proc. Antimon enthaltendes Blei sowie eine Legirung mit 5 Proc. Antimon und 5 Proc. Zink gegen luftfreies Wasser wie reines Blei.

Aus seinen Auflösungen wird das Blei durch andere Metalle (Zink, Kadmium) gefällt.

Bleisuboxyd, Pb^2O .

Bleisuboxyd ist nach Berzelius der graue Körper, welcher entsteht, wenn Blei sich in feuchter Luft oxydirt, oder wenn es bis nahe seinem Schmelzpunkt an der Luft erhitzt wird. Man hat indessen behauptet, dieser graue Körper sei ein Gemenge von Bleioxyd und Blei. Jedenfalls erhält man Bleisuboxyd durch Erhitzen von Bleioxalat bei Luftausschluss bis gegen 300° ($2 Pb C^2 O^4 = Pb^2 O; 3 CO^2; CO$).

Dunkelgraues bis schwarzes Pulver, welches sich unter Wasser mit Quecksilber nicht amalgamirt. Zerfällt durch verdünnte Säuren in Bleioxyd, welches sich auflöst, und Blei, welches zurückbleibt. Dieselbe Zersetzung erfährt es durch Glühen in verschlossenen Gefässen, wobei das Gemenge grünlich erscheint. An der Luft erhitzt, verglimmt es zu Bleioxyd. Setzt man es im feuchten Zustande der Luft aus, so erhitzt es sich in Folge der eintretenden Oxydation und wird schliesslich zu weissem Bleihydroxyd. Es enthält 3.72 Proc. Sauerstoff.

Bleioxyd, PbO .

Je nachdem es amorph oder krystallisirt ist, hat es andere physikalische Eigenschaften. Wenn man, wie dies in grossem Maassstabe ge-

¹⁾ Dumas, *Traité de Chimie appliquée*, 1831. 2, 539.

²⁾ Journ. f. pr.

Chem. 94, 113.

schiebt, Blei an der Luft weit über seinen Schmelzpunkt, jedoch nicht bis zu dem des Oxyds erhitzt, so erhält man das letztere als gelbes Pulver, welches den Namen Massicot führt. Auch im Kleinen lässt sich dasselbe durch Erhitzen von basischem Bleinitrat, von Carbonat oder Oxalat darstellen. Beim Feinreiben erlangt es eine mehr röthliche Färbung. In diesem Zustande ist es amorphes Bleioxyd.

In lebhafter Rothglühhitze schmilzt es und liefert durch Erkalten das krystallisirte Bleioxyd, die Bleiglätte, welche beim Abtreiben silberhaltigen Bleies gewonnen wird. Die Krystallform ist die rhombische (Rhombenocäeder)¹⁾. Grössere, meist dünntafelartige Krystalle entstehen bisweilen bei der Treibarbeit. Das krystallisirte Bleioxyd ist bald mehr gelb, bald roth gefärbt, was von schnellem oder langsamem Abkühlen abhängen soll (daher die Bezeichnungen Silberglätte, Goldglätte, welche sich nicht auf einen Gehalt an beiden edlen Metallen beziehen, wenn auch Spuren von Silber in der Bleiglätte fast allgemein sind). Gelbe Glätte färbt sich in der Hitze roth, beim Erkalten wieder gelb.

Percy führt über die Farbe der Glätte nach zuverlässigen Mittheilungen Folgendes an: Das feine Pulver hat eine gelbröthliche Farbe, und alle verschieden gefärbten Sorten nehmen dieselbe beim Feinmahlen an (d. h. abgesehen von der Gegenwart färbender fremder Stoffe). Erhitzt man das Pulver zum hellen Glühen, so durchläuft es verschiedene Nüancen von Roth und Purpur, es sintert und schrumpft zu einem Klumpen zusammen, welcher nach dem Abkühlen ein citronengelbes Pulver, minder fein als zuvor darstellt. Reibt man dieses fein, so kehrt die ursprüngliche gelbröthliche Farbe wieder. Einen solchen Farbenwechsel kann man, so oft man will, wieder hervorrufen. Eine bis zum Gelbwerden erhitzte Glätte ist nach technischem Ausdruck „verbrannt“, und kann nicht ohne vorheriges Feinmahlen in Mennige verwandelt werden, wenigstens nicht unter den gewöhnlichen Umständen in einem Mennigofen.

Fliesst geschmolzene Bleiglätte in einem dünnen Strahl auf kaltes Eisen, so giebt sie einen citronengelben Kuchen, welcher beim Mahlen ein röthliches Pulver liefert.

Lässt man eine grössere geschmolzene Masse langsam abkühlen, so kann man sie durch Rothglühen in einen Klumpen verwandeln, welcher nach einigen Stunden mit sinkender Temperatur grossentheils zu Pulver zerfällt oder vielmehr zu Schalen (flake litharge), und es ist interessant, das Aufschwellen der Masse zu beobachten. Hierbei verlieren die unterste und die oberste Schicht ihren Zusammenhang nicht, weil sie sich zu schnell abkühlen, und man nennt solche Glätte in England coarse litharge, da sie beim Absieben der übrigen zurückbleibt. Sie hat die Farbe derjenigen Glätte, welche rasch erkalte ist. Die zerfallene Glätte ist röthlich goldgelb gefärbt, an Musivgold erinnernd. Aber beide Arten

¹⁾ Rammelsberg, kryst. Chem., 1, 30.

geben durch Mahlen ein gelbröthliches Pulver und die eine Art lässt sich durch Schmelzen und rasches oder langsames Abkühlen in die andere verwandeln.

Durch Erhitzen von Mennige erhält man ein citronengelbes Pulver von Bleioxyd, welches fein gemahlen ebenfalls die röthliche Färbung zeigt.

Auch auf nassem Wege lässt sich krystallisirtes Bleioxyd darstellen. Sättigt man concentrirte Kalilauge mit Bleioxyd, so scheiden sich beim Erkalten gelbe und rothe Blättchen, der Glätte ähnlich, ab. Oft erscheint zuerst gelbes, später rothes Oxyd. Beide sind gleich zusammengesetzt; das rothe wird durch Erhitzen und Abkühlen gleichfalls gelb. Bleioxyd von rother Farbe erhält man nach Mitscherlich gleichfalls, wenn man die Auflösung eines Bleisalzes in kochende Kalkmilch bringt, und das Oxyd durch Schlämmen von Kalktheilchen befreit. Frémy will durch Abdampfen einer alkalischen Auflösung von Bleioxyd dunkel olivenbraune Krystalle erhalten haben, welche beim Erhitzen ohne Gewichtsverlust gelb werden. Calvert behauptet, dass beim Erkalten einer Natronlauge von 1.375 bis 1.442, welche heiss mit Bleioxyd gesättigt worden, rosenrothe, würfelförmige Krystalle sich bilden, und dass Bleioxyd, in geschmolzenes Aetznatron eingetragen, eine rothe Farbe gleich Mennige annehme, und dieselbe beim Abkühlen behalte. Das Pulver dieses Oxyds ist aber gelb, und die rothe Farbe geht beim Glühen, ohne dass die Form sich ändert, ebenfalls in Gelb über. Auch Becquerel hat mit Anwendung von Aetzkali krystallisirtes Bleioxyd erhalten.

Aber es wird auch behauptet, das Bleioxyd liefere weisse Krystalle. Schon Houtou-Labillardière führt an, er habe aus einer Auflösung in Aetznatron nach langem Stehen an der Luft weisse, halbdurchsichtige Dodekaëder erhalten, welche beim Glühen sich nicht veränderten¹⁾. Yorke²⁾ beobachtete auf Blei, welches der Luft und dem Wasser ausgesetzt gewesen, kleine, farblose, stark glänzende Krystalle von wasserfreiem Bleioxyd, Granatoëder mit Würfelflächen; beim Erhitzen wurden sie opak und orange, ohne ihren Glanz zu verlieren. Percy hat sie gesehen. Wenn man, nach Payen³⁾, 100 Volume einer gesättigten Auflösung von basisch essigsauerm Blei mit 50 Vol. Wasser mischt, zum Sieden erhitzt, und dann ein Gemisch von 50 Vol. Wasser von 80° und 8 Vol. Ammoniakflüssigkeit (von welchem Gehalt?) der ersten in ein Wasserbad von 100° getauchter Flüssigkeit hinzumischt, so scheiden sich bald glänzende Schuppen ab, welche gelb sind und rhombische Tafeln darstellen. Je nach Temperatur und Verdünnung kann man krystallisirtes Oxyd neben krystallisirtem Bleihydroxyd erhalten.

Die Existenz der farblosen Krystalle und die Dimorphie des Blei-

¹⁾ Berzelius, Lehrb., 3. Aufl., 3, 354.

²⁾ Phil. Mag. (1834), 5, 83.

³⁾ Annal. Chim. Phys. (1837), 66, 52.

oxyds bedarf noch weiterer Untersuchungen. Nach Mitscherlich ist die Form der Krystalle auf trockenem und nassem Wege dieselbe.

Bleioxyd schmilzt, wie schon bemerkt, in lebhafter Glühhitze, und ist im flüssigen Zustande durchsichtig und orangefarbig. Es ist nach Fournet minder flüchtig als Blei, und zwar erst beim Weissglühen. Beim Erstarren dehnt es sich aus und bildet eine röthlichgelbe krystallinische Masse. Es fühlt sich fettig an und ist sehr weich. Geschmolzen greift es irdene Tiegel stark an und dringt durch poröse selbst hindurch. Nach Berzelius¹⁾ reducirt es sich bei starker Hitze theilweise unter Abscheidung von Blei, und dies soll besonders in Silber- und Platintiegeln geschehen. Percy bezweifelt diese Angabe.

Es wird in der Rothglühhitze leicht und vollständig durch Kohle, auch durch Kohlenoxyd, Wasserstoff oder Cyan reducirt. Die Temperatur ist geringer als die, bei welcher Kohlensäure sich durch Aufnahme von Kohlenstoff in Kohlenoxyd verwandelt. Nach Winkelblech²⁾ erfolgt die Reduction des aus essigsauerm Blei durch Kalilauge erhaltenen Oxyds durch Wasserstoff oder Kohlenoxyd nicht viel über 100°. Auch beim Erhitzen mit Eisen, Zink, Kupfer, Zinn, Antimon und anderen Metallen reducirt sich Bleioxyd, worauf wir weiterhin zurückkommen werden. Geschmolzenes Bleioxyd leitet die Elektrizität.

Reines Bleioxyd löst sich nach Bonsdorff in etwa 7000 Thln., nach Yorke in 12000 Thln. Wasser auf, und ertheilt diesem eine alkalische Reaction. Die wässerige Auflösung trübt sich sehr rasch durch Anziehen von Kohlensäure; dagegen behauptet Bineau³⁾, dass das zuvor geschmolzene (Glätte) in Wasser ganz unlöslich sei. Dasselbe fanden Siebold und Brendecke⁴⁾ für jede Art von Bleioxyd, und zwar für reines Wasser, für salzhaltiges, bei Zutritt oder Ausschluss der Luft, in welchem Falle jedoch Bleicarbonat entstehen kann. Nach Versuchen von Cloud, welche Percy veranlasst hatte, geben Bleiglätte sowohl wie Massicot beim Kochen mit luftfreiem Wasser eine alkalische Flüssigkeit.

Die Löslichkeit des Bleioxyds in Wasser ist schon längst von Scheele, Wetzlar u. A. behauptet, von Tünnermann, Herberger u. A. geläugnet worden. Seine Löslichkeit in Wasser beruht auf der Bildung des Hydroxyds, H^2PbO^2 , welches eine kräftige Basis ist. Aus seinem Verhalten, sehr starken Basen gegenüber, folgt aber auch sein säureähnlicher Charakter. Die Auflösung in Kalkmilch schwärzt Haare, Nägel, Horn und Wolle, indem sich in Folge des Schwefelgehalts dieser Substanzen Schwefelblei bildet.

Setzt man Kalilauge zu der Mischung von Blei- und Silberauflösung, so fällt nach Wöhler eine gelbe Verbindung, $Ag^2O + 2PbO$, nieder, welche sich am Licht schwärzt, in Salpetersäure auflöst, in der Glühhitze

¹⁾ Lehrb. a. a. O. ²⁾ L. Gmelin, Handb. (4. Aufl.), 3, 106. ³⁾ Compt. rend. 41, 509. ⁴⁾ Handwörterb. d. Chem., 1, 825.

Bleioxyd und Silber giebt, und in Wasserstoff sehr leicht zu einer sehr schmelzbaren Legirung reducirt wird.

Verhalten des Bleioxyds beim Erhitzen mit anderen Oxyden. Mit allen bildet es schmelzbare Gemische, auch mit solchen, welche für sich nicht schmelzbar sind, und es ist diese Eigenschaft eines Flussmittels von grossem Werth in hüttenmännischer Beziehung. Auf ihr, verbunden mit seiner oxydirenden Kraft, oder, was dasselbe ist, seiner leichten Reducirbarkeit, beruht die Anwendung des Bleies beim Abtreiben des Silbers und dem Probiren der Silbererze und anderer silberhaltiger Körper.

Es ist wichtig, die Schmelzbarkeit der Mischungen mit den nachfolgenden Oxyden zu kennen. Die Zahlen für die Bleiglätte geben an, wie viel Theile von ihr zur Schmelzung von 1 Thl. des betreffenden Oxyds erforderlich ist.

Kupferoxydul, Cu^2O . — 1·5 Thl. Bleiglätte, entsprechend dem Verhältniss $\text{Cu}^2\text{O}:\text{PbO}$ (vergl. Bd. I, S. 256). Die Masse ist sehr flüssig, und dringt sehr leicht durch Thontiegel. Es ist nicht untersucht worden, welches das Minimum von Bleiglätte für die Schmelzung des Oxyduls ist.

Kupferoxyd, CuO . — 1·8 Glätte = $\text{CuO}:\text{PbO}$ (a. a. O. S. 257). Eine solche Mischung durchbohrt die Tiegel nicht. In Betreff des Minimums gilt dasselbe.

Zinkoxyd, ZnO . — 8 Glätte = $\text{ZnO} + 3\text{PbO}$ etwa (a. a. O. S. 494). Mit 7 Thln. ist das Product teigig.

Hammerschlag, FeO und FeO^3 . — 4 Glätte, sehr leicht schmelzend. Berthier beschreibt das Gemisch als dicht, schwach metallglänzend und stark magnetisch. Nach Demselben schmilzt Spatheisenstein sehr gut mit 4 Thln. Bleiglätte zu braunschwarzer Masse von schmutzig grünem Pulver. Hierbei wird immer etwas Blei reducirt, weil sich Eisenoxyd bildet.

Eisenoxyd, FeO^3 . — 10 Glätte, d. h. etwa $\text{FeO}^3 + 7\text{PbO}$. Nach Berthier eine leberfarbige Masse. Bei doppelt so viel Glätte und raschem Abkühlen wird ein glasiges Product, in dünnen Lagen roth durchscheinend, erhalten, während das langsam abgekühlte sich in zwei Schichten sondert, deren obere aus Glätte besteht, die untere im Ansehen identisch mit der erwähnten leberfarbigen Masse ist.

Manganoxydul, MnO . — 10 Thle. Glätte geben nach Berthier eine sehr flüssige Masse, welche zu grossen, hellolivengrünen Blättern erstarrt. Bei 4 Thln. ist das Gemisch teigig, blasig, theilweise krystallinisch, sonst dicht und dunkel graugrün. In keinem Fall wird hierbei Blei reducirt.

Zinnsäure, SnO^2 . — 12 bis 13 Thle. Glätte führen nach dem Genannten zu einem vollkommen geschmolzenen Product, welches

schmutzig gelb, undurchsichtig, von blättriger Textur ist. Mit 6 Thln. Glätte entsteht bloss eine erweichte Masse.

Titansäure, TiO_2 . — Wenigstens 8 Thle. Glätte sind zur Bildung einer geschmolzenen, undurchsichtigen, blassbraunen Mischung nöthig.

Antimonige Säure, Sb_2O_3 . — Sie schmilzt mit Bleiglätte in jedem Verhältniss zusammen.

Antimonsaures Antimonoxyd, $Sb_2O_3 + Sb_2O_5$. — Mindestens 5 Thle. Glätte sind nach Berthier zum vollkommenen Fluss erforderlich.

Arsenige Säure, As_2O_3 . — Nach Versuchen von Smith schmelzen Gemische in den Verhältnissen $PbO : As_2O_3$ (d. h. 112:6 : 100 Gwthln.) und von 4 $PbO : As_2O_3$ in der Rothglühhitze rasch zusammen.

Beide Producte sind opake, orangefarbige, glasige Massen. Im zweiten Fall hatte sich ein wenig Blei reducirt. Diese Versuche stehen mit älteren von Berthier im Einklang.

Arseniksäure, As_2O_5 . — Der Letztgenannte hat Mischungen:

I. $PbO : As_2O_5$, II. $2 PbO : As_2O_5$, III. $4 PbO : As_2O_5$

als dünnflüssige Massen dargestellt. I. erstarrte durchscheinend mit etwas muschligem Bruch; II. war emailweiss, im Bruche körnig und blättrig; III. erschien blassgelb und zeigte einzelne prismatische Krystalle.

Oxydationsvermögen des Bleioxyds. — Letzteres spielt als Bleiglätte in der Metallurgie des Silbers eine wichtige Rolle als oxydierendes Agens, und es sind die Hauptpunkte dieser seiner Wirksamkeit folgende:

Schwefel wird beim Erhitzen mit überschüssiger Glätte in schwefelige Säure verwandelt, während eine entsprechende Menge Blei reducirt, aber kein Bleisulfat gebildet wird.

Selen bewirkt nach Berthier keine Reduction von Blei, denn es schmilzt mit Bleiglätte in allen Verhältnissen zusammen. Bei 10 und mehr Procent Selen sind die Producte schwarz, metallähnlich, bei weniger haben sie eine graue oder grünliche Farbe, und hierzu reicht 1 Proc. Selen hin. Es sind lediglich mechanische Gemenge, so dass man mittelst Bleioxyd Selen von Schwefel zu trennen vermag¹⁾.

Tellur hingegen wird durch Bleioxyd in Tellursäure verwandelt, welche, wenn das Oxyd im Ueberschuss vorhanden ist, tellursaures Blei bildet, während im entgegengesetzten Fall Tellursäure (richtiger wohl tellurige Säure) entweicht und Tellurblei entsteht.

Arsen. Beim Ersitzen eines Gemisches, entsprechend $As : 2 PbO$, scheint das Arsen nach Berthier's Versuchen ganz in arsenige Säure sich zu verwandeln, unter Abscheidung von $\frac{3}{4}$ des Bleies und Bildung einer dunkelgrünen, blättrigen Schlacke (arseniksaures Blei). Mit halb

¹⁾ Berthier, *Traité des essais*, 2, 680.

so viel Bleioxyd erfolgt ein etwas spröder Bleiregulus und eine glasige, orangerothe Schlacke, während mit einem Viertel ein stark blätteriger Regulus und eine dichte gelbe Schlacke entstehen, und reichliche Arsen-dämpfe fortgehen,

Umgekehrt reducirt Blei in der Hitze arsenige Säure theilweise, wobei dunkelgraues, körniges Arsenblei und gelbrothes, arsenigsäures Blei sich bilden.

Antimon. Ueber die Wirkung desselben auf Bleiglätte liegen ältere Versuche von Berthier vor. Danach geben 1 Thl. Antimon und 4 Thle. Glätte beim Schmelzen 2·3 Thle. eines Bleiregulus und eine flüssige, topasgelbe Schlacke, während mit der doppelten Menge jener 2·6 Thle. Regulus und eine wachsgelbe Schlacke entstanden. Nach Berthier ist das Antimon hierbei nur zu antimoniger Säure (Sb^2O^3) oxydirt.

Smith schmolz ein Gemenge $\text{Sb} : 2 \text{PbO}$ (entsprechend 1 Thl. gegen 3·7 Thle.) in der Glühhitze. Er gewann einen Regulus von unreinem, sprödem Blei, und eine röthliche Schlacke.

Zinn. Nach Berthier liefern 1 Thl. Zinnfolie und 3·75 Thle. Glätte beim Glühen eine nicht geschmolzene schlackige, graue, Metallkörner enthaltende Masse, woraus er schloss, dass nicht Zinnsäure, sondern nur Zinnoxidul entstanden sei. Aus 1 Thl. Zinn und 8 Thln. Glätte resultirten 2·6 Thle. eines Regulus und eine zähe, graugelbe Schlacke. Bei 12 Thln. Glätte wog der Regulus 2·63 Thle., und die Schlacke war ganz flüssig. Da unter der Voraussetzung, dass nur SnO entstanden wäre, nicht mehr als 1·75 Thle. Blei reducirt sein könnten, so muss auch SnO^2 sich gebildet haben.

Smith prüfte das Verhalten einer Mischung $\text{Sn} : 3 \text{PbO}$ (entsprechend dem Gewichtsverhältniss 1 : 5·67). Das Resultat war eine unvollständig geflossene Masse, in der regulinische Theile sich beobachten liessen.

Man muss sagen, dass diese und ähnliche Versuche keinen rechten wissenschaftlichen Werth besitzen, denn es war unterlassen, neben der Menge des Regulus auch seine Zusammensetzung (Zinngehalt) zu bestimmen.

Wismuth. Berthier hat 1 Thl. gegen 2 Thle. Glätte geprüft, und 1·2 Thle. eines Regulus erhalten, der weiss und geschmeidig war, neben einer der Glätte selbst ähnlichen Schlacke. Er glaubte, dass etwa die Hälfte des Wismuths oxydirt worden sei, allein auch hier fehlt die Untersuchung des Regulus.

Kupfer. Dieses Metall verwandelt sich durch Bleiglätte in Oxydul unter Absonderung einer entsprechenden Menge Blei, und das Oxydul schmilzt mit Bleioxyd zusammen. Aber selbst bei Anwendung von 21 Thln. Glätte blieb noch $\frac{1}{6}$ des Kupfers metallisch (die Resultate dürften anders ausfallen, wenn das Kupfer im feinertheilten Zustande angewandt würde).

Zink. Bei 10 Thln. Glätte tritt nach Berthier die Reaction be-

reits beim Weichwerden der Glätte ein. Es entsteht ein Aufwallen und man bemerkt eine Zinkflamme. Später schmilzt das Ganze, und man findet 1·3 Thle. reines Blei und eine gelbe, der Glätte ähnliche Schlacke. Vom Zink hat sich $\frac{1}{5}$ verflüchtigt. — Smith prüfte die Mischung $\text{Zn} : 2 \text{PbO}$ (1 Thl. gegen nahe 7 Thle.) und gewann hämmerbares Blei, entsprechend 22 Proc. der Glätte (welche nahe 93 Proc. enthält), mithin nahe 24 Proc. der ganzen Bleimenge, allein die Schlacke war nicht frei von Metalltheilen.

Eisen. Erhitzt man nach Berthier 1 Thl. zerschnittenen Eisendraht mit 10 Thln. Glätte, so gewinnt man eine teigige Masse, worin 4 Theile reducirtes Blei, während die Schlacke schwarz und stark magnetisch ist. Bei 16 Thln. Glätte kommt alles in Fluss, und das reducirte Blei beträgt 4·66 Thle. — Später untersuchte Smith das Gemisch $\text{Fe} : 2 \text{PbO}$ (Gewichtsverhältniss = 1 : 8), welches in Rothglühhitze schmilzt. Er gewann 47·3 Proc. der Glätte an Blei (nur eine Spur Eisen enthaltend) und eine dunkelbraune, halbglasige, Metallkörner enthaltende Schlacke. Hier hatte sich also die Hälfte des Bleies reducirt.

Bleihydroxyd.

In der Auflösung von Bleisalzen entsteht durch stärkere Basen ein weisser Niederschlag von Bleihydroxyd, welches alkalisch reagirt, an der Luft Kohlensäure anzieht und etwas über 100° in Bleioxyd und Wasser zerfällt. Bei seiner Darstellung darf man sich des Nitrats nicht bedienen, weil es dann immer etwas basisches Nitrat enthält. Schaffner¹⁾ hat die Formel $\text{H}^2 \text{Pb}^2 \text{O}^3 = 2 \text{PbO} + \text{H}^2 \text{O}$ bestätigt gefunden. Indessen hat Winkelblech²⁾ schon früher gefunden, dass auch der Kaliniederschlag aus essigsauerm Blei ein basisches Salz enthält, und dass bei Siedhitze röthlichgelbes Oxyd erhalten wird. Er hält es für wahrscheinlich, dass das Hydroxyd überhaupt nicht darstellbar sei.

Dagegen behauptet Payen³⁾, dass man aus drittelessigsauerm Blei und Ammoniak unter bestimmten Umständen gelbliche, silberglänzende Schuppen von lebhaftem Farbenspiel (unter dem Mikroskop sollen es reguläre Octaëder sein), eine Verbindung = $\text{H}^2 \text{Pb}^3 \text{O}^4 = 3 \text{PbO} + \text{H}^2 \text{O}$ erhalte, was Berzelius indessen bezweifelte.

Bleisesquioxid, $\text{Pb}^2 \text{O}^3$.

Diese Oxydationsstufe des Bleies hat Winkelblech⁴⁾ auf folgende Art erhalten: Man fällt essigsaueres Blei mit Kalilauge und löst den weissen Niederschlag nach dem Auswaschen in letzterer auf, worauf

¹⁾ Annal. Chem. Pharm. 51, 175.
1866, 234. ⁴⁾ Annal. Pharm. 21, 25.

²⁾ A. a. O. 21, 25.

³⁾ Jahresber.

man eine kalte Auflösung von unterchlorigsauerm Natron hinzufügt, wodurch sich allmählig ein gelber, dann röthlicher Niederschlag bildet. Getrocknet hält es hartnäckig hygroskopisches Wasser zurück. Nach S. Hausmann¹⁾ beträgt dasselbe in dem bei 150° getrockneten Präparat 1·2 Proc. Nach Demselben absorbirt es Kohlensäure ohne Farbenänderung. Salpeter-, Schwefel- und Essigsäure zersetzen es unter Abscheidung von braunem Bioxyd. Chlorwasserstoffsäure bildet ein gelbes lösliches Chlorid, welches jedoch schnell in $PbCl^2$ und freies Chlor zerfällt. Oxal- und Ameisensäure werden durch Bleisesquioxyd zu Kohlensäure.

Die ätzenden und kohlen-sauren Alkalien bewirken in der Auflösung der Mennige in Essigsäure braune Niederschläge vom Ansehen des Eisenhydroxyds, welche mit kochendem Wasser gewaschen und getrocknet werden können, und erst bei 150° dunkler werden. Der durch ätzende Alkalien entstehende Niederschlag ist durch Waschen nicht alkalifrei zu erhalten, weshalb man die essigsäure Auflösung in stark verdünntes Ammoniak einfließen lässt, den Niederschlag schnell von der Flüssigkeit trennt und mit heissem, gesäuertem Wasser wäscht. So dargestellt, soll das Präparat, obgleich im Ansehen von dem von Winkelblech beschriebenen sehr verschieden, doch dieselbe Zusammensetzung und gleiche Reactionen zeigen (vergl. Mennige).

Wenn man nach Jacquelin²⁾ eine Mischung von Bleioxyd und Bioxyd in dem Verhältniss $PbO:PbO^2$ (100:107·15 Thle.) in einem verschlossenen Gefäss auf 450° erhitzt, so wird sie unter schwacher Sauerstoffentwicklung roth und löst sich in Essigsäure (Eisessig) vollständig auf; Alkalien ziehen aus der Substanz kein Bleioxyd aus. Wählt man das Verhältniss $2 PbO:PbO^2$, so erhält man bei noch geringerer Gasentwicklung gleichfalls einen rothen Körper, welcher sich in Essigsäure, aber auch in alkalischen Laugen vollständig auflöst.

In keinem Fall ist die Kenntniss des Bleisesquioxysds genügend.

Mennige.

Die Fabrikation der Mennige durch Erhitzung von Massicot in eigenen Oefen wird weiterhin in einem besonderen Abschnitt beschrieben werden. Metallisches Blei kann sich durch lange dauernde Erhitzung bei Luftzutritt in Mennige verwandeln; so bildet sich dieselbe bisweilen als Nebenproduct der Eisenhohöfen³⁾, ja selbst an der atmosphärischen Luft⁴⁾. Sie entsteht ferner bei der Zersetzung von Bleisalzen, welche schon in gelinder Hitze gleichzeitig Sauerstoff geben, z. B. des brom-

¹⁾ Jahresber. 1854, 361. ²⁾ Handwörterb. d. Chem. Suppl. 1850, 567.

³⁾ Rammelsberg, Metallurg., 140. ⁴⁾ Nöggerath, Jahrb. d. Min. 1847. Levöl, Annal. Chim. Phys. (3), 42, 196.

sauren Bleies¹⁾. Nach Burton bildet sie sich durch dunkles Glühen von Bleioxyd mit Kali- oder Natronsalpeter neben salpetrigsaurem Alkali; selbst Bleisalze sind unter Zusatz von kohlen-saurem Alkali anwendbar, auf welches Verfahren Johnson ein Patent genommen hat²⁾.

Die Mennige ist durch ihre rothe Farbe ausgezeichnet, welche beim Erhitzen dunkler, fast schwarz wird. Ihr V. G. ist = 8·62 (Karsten), 9·08 (Herapath) oder 9·19 (Boullay). Beim Glühen zerfällt sie in Bleioxyd und Sauerstoff.

Die Mennige ist eine höhere Oxydationsstufe, jedoch enthält die käufliche meist etwas Bleioxyd, welches vor der Analyse durch eine Bleizuckerauflösung entfernt werden muss. Nach den Versuchen von Berzelius, Dumas und Winkelblech ist sie eine Verbindung von 3 At. Blei und 4 At. Sauerstoff, Pb^3O^4 , was sich als $2 PbO + PbO^2$ auffassen lässt, und in der That zerfällt sie durch Salpetersäure in beide, indem das Bioxyd zurückbleibt. Nach der Theorie besteht sie aus 90·66 Blei und 9·34 Sauerstoff, oder aus

$$\begin{array}{r} 3 PbO = 97\cdot66 \\ O = 2\cdot34 \\ \hline 100 \end{array} \qquad \begin{array}{r} 2 PbO = 65\cdot11 \\ PbO^2 = 34\cdot89 \\ \hline 100 \end{array}$$

Nun erhielt Houtou-Labillardière aus einer angeblich in Blättchen krystallisirten Mennige nur 25 Proc. des braunen Bioxyds. Ist dies richtig, so wäre diese Mennige $Pb^4O^5 = 3 PbO + PbO^2$ gewesen, und hätte 26·34 Proc. PbO^2 geben sollen. Phillips aber, welcher dasselbe Resultat erhielt, bemerkt, dass dieselbe Mennige, nachdem sie vorher mit verdünnter kalter Essigsäure behandelt worden, nun 34 Proc. PbO^2 lieferte.

Während später Jacquelin³⁾ die alte Formel Pb^3O^4 bestätigt fand, behauptet Mulder⁴⁾, dass die meisten Mennigsorten wirklich Pb^4O^5 seien.

Die Mennige liefert mit Chlorwasserstoffsäure Chlorblei und Bioxyd, mit mehr Säure nur jenes und freies Chlor. Durch Chlor wird sie, nach Weber, leicht und vollständig zu Chlorblei. Sie löst sich in kalter concentrirter Essigsäure auf; diese Auflösung, bei -18^0 beständig, setzt nach Schönbein beim Erwärmen oder Verdünnen PbO^2 ab. Durch Schwefelsäure kann man Bleisulfat ausfällen, die Flüssigkeit ist dann eine farblose Lösung von PbO^2 ⁵⁾. Früher schon hatte Jacquelin angegeben⁶⁾, dass die essigsäure Auflösung der Mennige ein krystallisirtes Acetat von PbO^2 liefere, welches durch Wasser zersetzt werde und dass aus der Menniglösung durch Ammoniak rothbraunes Pb^2O^3 (s. dieses) gefällt werde.

¹⁾ Rammelsberg, Pogg. Annal. 52, 96.

²⁾ Jahresber. 1863. 787.

³⁾ J. f. pr. Chem. 53, 151.

⁴⁾ Ebendas. 50, 438.

⁵⁾ Schönbein, J. f.

pr. Chem. 74, 325.

⁶⁾ Ebendas. 53, 151.

Bleibioxyd, PbO^2 .

(Bleisuperoxyd.)

Ein angeblich von Leadhills (Schottland) stammendes, in sechsseitigen Prismen krystallisirtes und Plattnerit genanntes Mineral soll diese Verbindung sein¹⁾. Man stellt sie gewöhnlich durch Behandlung von Mennige mit verdünnter Salpetersäure dar, wobei sie als braunschwarzes Pulver sich abscheidet. Oder man erhitzt eine Auflösung von Bleizucker mit unterchlorigsaurem Alkali oder Chlorkalk. R. Böttger²⁾ hat die Anwendung des letzteren für diesen Zweck empfohlen.

Das V. G. des Bleibioxyds ist 8'90 bis 9'19. Je nach dem Hitzgrade zerfällt es in Sauerstoff und Mennige oder Bleioxyd. Auch im Sonnenlicht soll es sich in erstere verwandeln. In dem Gas der schwefligen Säure verglimmt es zu schwefelsaurem Blei, daher man sich seiner bedient, um jenes aus Gasgemengen abzuschneiden. In Folge seiner oxydirenden Wirkung liefert es beim Zusammenreiben mit Zucker eine Feuererscheinung, ebenso entzündet es Schwefel (auch durch Berührung des Gemisches mit Schwefelsäure) und giebt mit Phosphor eine heftig detonirende Masse. Oxalsäure, welche Mennige nicht angreift, reducirt das Bioxyd, indem sie sich in Kohlensäure verwandelt.

Nach Frémy³⁾ löst es sich in Aetzkali beim Kochen mit wenig Wasser auf, und aus der concentrirten Auflösung sollen weisse Krystalle von dem Kalisalz (bleisaures Kali) erhalten werden, welche aber nur bei Ueberschuss von Alkali Bestand haben, an der Luft zerfließen, mit Wasser eine braune Flüssigkeit bilden, und nach der Formel $\text{K}^2\text{PbO}^3 + 3\text{H}^2\text{O}$ zusammengesetzt sind. Die Natronverbindung ist minder löslich. Erhitzt man ein Gemenge von Bleioxyd mit Baryt oder Kalk an der Luft, so sollen sich ähnliche Salze erzeugen. Durch Vermischen einer Lösung der Alkalisalze mit einer solchen von Bleioxyd in freiem Alkali entsteht ein gelber Niederschlag, den Frémy als ein Hydrat der Mennige bezeichnet.

Während das Bleibioxyd hiernach sich gleich dem Anhydrid einer Säure verhält, sahen wir schon im Vorhergehenden, dass es auch mit Essigsäure ein Salz bildet. Jacquelin erhielt durch Auflösen von Mennige in Essigsäure bei 40° vierseitige Prismen von der Zusammensetzung $\text{PbC}^{16}\text{H}^{24}\text{O}^{14}$, welche durch Wasser unter Abscheidung von PbO^2 zersetzt werden, und bei 100° schmelzen. Auch der Erfahrungen Schönbein's in dieser Beziehung wurde bei der Mennige schon gedacht.

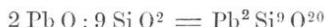
Das Bioxyd findet bei der Fabrikation von Streichhölzchen Anwendung.

¹⁾ Breithaupt, J. f. pr. Chem. 10, 508. ²⁾ Wagner's Repertor. 1852, 232; 1859, 248. Vergl. auch Jahresb. 1854, 362; 1856, 395. ³⁾ Annal. Chim. Phys. 1844, 12, 490.

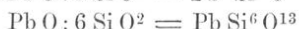
Blei und Silicium.

Nach Berzelius verbinden sich beide vor dem Löthrohr und geben ein geschmeidiges Product, welches beim Behandeln mit Säuren Kieselsäure zurücklässt. Weitere Erfahrungen über Siliciumblei sind abzuwarten.

Bleisilicate. Ihre Kenntniss ist durch Untersuchungen Dr. Beck's in Percy's Laboratorium wesentlich erweitert worden. Bleioxyd, bis zum Weichwerden erhitzt, geht schon mit Kieselsäure eine Verbindung ein. Ueberhaupt ist es für die Darstellung von Bleisilicaten auf trockenem Wege gar nicht zweckmässig, das Oxyd vollkommen zu schmelzen, da die Kieselsäure auf dem flüssigen Oxyd schwimmt und leicht ein Theil von diesem unverbunden bleibt, sondern die Masse muss zuerst in einen teigigen Zustand gebracht und dann vollständig geschmolzen werden. Durch dieses Verfahren (das Fritten) vermeidet man zugleich die Wirkung des Bleioxyds auf die Masse der Schmelztiegel. Bei Abwesenheit reducirender Substanzen lassen sich auch Platintiegel anwenden, und Faraday hat sich solcher bei Darstellung von Bleiborosilicaten für optische Gläser von grossem Brechungsvermögen bedient. Man wendet zur Darstellung von Bleisilicaten Mennige und feinen Quarzsand an, wie dies bei dem Flintglas geschieht, welches Blei und Kali enthält. Auf nassem Wege bilden sich Bleisilicate durch Vermischen der Auflösung alkalischer Silicate (Wasserglas) mit solchen von Bleisalzen. Alle schmelzbaren Bleisilicate sind gelb, um so dunkler, je bleireicher, enthalten sie aber etwas Eisen, so ist ihre Farbe braun. Alle, welche nicht über das dreifachsaure Silicat, $PbSi^3O^7 = PbO, 3SiO^2$, hinausgehen, sind nach dem Schmelzen glasig und durchscheinend. Sie brechen das Licht sehr stark und besitzen einen lebhaften Glanz, Eigenschaften, welche mit der Zunahme des Bleies wachsen. Ihre Schmelzbarkeit wechselt gleichfalls je nach ihrem Bleigehalt. So ist das nach der Formel Pb^2SiO^4 ($2PbO, SiO^2$) zusammengeschmolzene Halb- oder Singulosilicat beim Ausgiessen so dünnflüssig wie Wasser, während $Pb^4Si^3O^{10} = \left\{ \begin{array}{l} Pb^2SiO^4 \\ 2PbSiO^3 \end{array} \right\}$, also Singulo- und Bisilicat, sich kaum vollständig ausgiessen lässt. Mischungen, den Verhältnissen



und



entsprechend, konnten nicht mehr geschmolzen werden, sondern bildeten weisse, porzellanartige homogene Massen; bei noch mehr Kieselsäure aber entstanden weisse, poröse Producte, welche sichtlich unverbundene Kieselsäure enthielten.

Beck hat eine Reihe von Schmelzversuchen mit feinem Sand und Mennige angestellt, in Verhältnissen, wie sie die unten folgende Tabelle ergibt. Das Gemisch wurde in Cornwaller Tiegeln zuerst gefrittet, dann geschmolzen, und zwar unter Vermeidung aller reducirenden Sub-

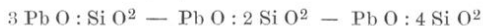
stanzen, namentlich der Gase der Feuerung, indem man die Gefässe nur in den obersten Theil derselben brachte und den Ofen mehr oder weniger offen liess. Es ist nicht anzunehmen, dass die Producte in allen Fällen bestimmte Silicate seien, und wahrscheinlich sind einzelne von ihnen Gemenge von Silicat und Bleioxyd, andere von Silicat und Kieselsäure. Auch ist nicht ermittelt, welche von ihnen reine Silicate sind, was deswegen unthunlich war, weil sowohl die Bleisilicate als auch das Bleioxyd schmelzbar sind und daher in beliebigen Verhältnissen zu scheinbar homogenen Körpern zusammenschmelzen. Es wurden viele Versuche gemacht, um zu sehen, ob durch Ausgiessen bei verschiedenen Temperaturen, durch schnelles oder langsames Abkühlen, Producte von verschiedenen Erstarrungsgraden sich erhalten lassen, allein die Resultate waren entweder nicht entscheidend oder negativ.

Schon durch kleine Mengen anderer Metalloxyde wird die Farbe der Bleisilicate verändert. Ein wenig Eisenoxyd macht sie, wie schon gesagt, braun, etwas Kupfer grün, etwas Braunstein dunkelroth bis schwarz. Alle aber sind in der Hitze dunkler gelb als nach dem Abkühlen.

Zu der nachfolgenden Tabelle ist zu bemerken, dass die Mennige als Pb^3O^4 vorausgesetzt wurde, was noch nicht feststeht¹⁾. A. sind die berechneten, B. die von Beck angewandten Quantitäten Mennige gegen 100 Thle. Kieselsäure.

		A.	B.
I.	2 Pb O: Si O ² = Pb ² Si O ⁴	761·2	773·3
II.	4 Pb O: 3 Si O ² = Pb ⁴ Si ³ O ¹⁰	507·4	515·5
III.	Pb O: Si O ² = Pb Si O ³	380·5	386·6
IV.	2 Pb O: 3 Si O ² = Pb ² Si ³ O ⁸	253·7	257·8
V.	4 Pb O: 9 Si O ² = Pb ⁴ Si ⁹ O ²²	169·1	171·8
VI.	Pb O: 3 Si O ² = Pb Si ³ O ⁷	126·8	120·7
VII.	2 Pb O: 9 Si O ² = Pb ² Si ⁹ O ²⁰	84·6	85·5
VIII.	Pb O: 6 Si O ² = Pb Si ⁶ O ¹³	63·4	64·5
IX.	Pb O: 18 Si O ² = Pb Si ¹⁸ O ³⁷	21·1	20·1

Anmerkung. Es ist nicht erklärlich, warum Beck etwas mehr Mennige als die Theorie verlangt, angewandt hat. Auch sähe man gern die einfachen Verhältnisse



berücksichtigt.

Die Producte I. bis IV. schmolzen leicht bei verhältnissmässig niedrigen Temperaturen zu vollkommenen Gläsern. V. verlangte stärkere Hitze, war aber ebenfalls ein Glas. VI. frittete in starker Hitze zu einer dichten, weissen, undurchsichtigen, porzellanartigen Masse, welche nach

¹⁾ Es wäre besser gewesen, gewogene Mengen von durch Glühen von Mennige dargestelltem Bleioxyd zu den Versuchen zu benutzen.

dem Umschmelzen in stärkerem Feuer ein vollkommenes Glas wurde. VII. liess sich nicht zu einem solchen schmelzen, es war dicht, homogen, porzellanartig. VIII. eine weisse dichte Masse mit wenigen Höhlungen. IX. frittete zu einer weissen porösen Masse.

Nach Berthier reicht das Bisilicat (III.) für alle Versuche aus, bei denen man eines Bleisilicats bedarf und man behauptet, dass es vor der Bleiglätte bei allen Proben, welche frei von Kieselsäure sind, und Erden oder Metalloxyde enthalten, die nur unter Mitwirkung jener mit Bleioxyd zusammenschmelzen, den Vorzug verdiene. Zu diesem Zweck bedarf man wenigstens ebenso viel Bleisilicat, als Bleiglätte erforderlich sein würde, und man erhält so eine homogene Schmelze, in welcher keine metallischen Theile eingeschlossen sind, was bei Anwendung von Bleiglätte nicht mit derselben Sicherheit zu erreichen ist.

Die Silicate I. bis III. lösen sich leicht und vollständig in kochender verdünnter Salpetersäure; Nro. IV. wurde nicht vollständig zersetzt. Nro. I. löst sich auch in erwärmter Kalilauge, während die übrigen nur theilweise in Auflösung übergehen, um so weniger, je mehr Kieselsäure sie enthalten.

Während die glasigen Bleisilicate in der Luft, welche Spuren von Schwefelwasserstoff enthält, sich nicht verändern, schwärzen sich die porzellanähnlichen und die porösen sehr bald, wenngleich sie alle von Schwefelwasserstoff sofort und in derselben Art angegriffen werden.

Verhalten gegen Schwefel. Beck erhitzte 100 Thle. des Singulosilicats (I.) mit 35 Thln. Schwefel. Nachdem die erste Einwirkung vorüber war, wurden 50 Thle. Blei hinzugesetzt. Dadurch erhielt man 74·8 Thle. eines sehr hämmerbaren Regulus, der jedoch wohl noch etwas Schwefel enthielt, und ein gelbes Glas, gleich dem ursprünglichen Silicat. Unter der Voraussetzung, der Regulus sei reines Blei gewesen, müsste das Glas $Pb^4 Si^3 O^{10}$ (d. h. = II.) sein.

Als 100 Thle. Bleibisilicat (III.) mit $\frac{1}{3}$ ihres Gewichts Schwefel erhitzt wurden, entstand ein homogenes schwarzes, dem Obsidian ähnliches Glas, welches nur 0·075 Proc. Schwefel enthielt. Auf dem Boden des Tiegels fanden sich einige metallische Körnchen, $1\frac{1}{3}$ Thl. betragend, offenbar aus Schwefelblei bestehend. Jedenfalls ist die Wirkung des Schwefels auf Bleisilicate eine beschränkte.

Verhalten gegen Schwefeleisen (FeS). Als 1 Thl. des letzteren mit 14·2 Thln. des Singulosilicats (I.) erhitzt wurde, erhielt Beck ein schwarzes Glas mit 0·12 Proc. Schwefel und einen feinkörnigen, etwas geschmeidigen Regulus = 3·25 Thln. Bei Anwendung beider Substanzen in dem Verhältniss von 1 : 34·2 entstand gleichfalls ein schwarzes Glas und ein scheinbar reiner Bleiregulus = 2·9 Thln. Aus diesem zweiten Versuche folgt, dass etwa 10 Proc. des Bleies aus dem Silicat reducirt wurden, und ein Singulosilicat, annähernd $\left\{ \begin{array}{l} Fe^2 Si O^4 \\ 7 Pb^2 Si O^4 \end{array} \right\}$, entstand.

In Bezug auf oxydirende Wirkung ist das Bleisilicat mithin dem

Bleioxyd ähnlich (vergl. die Resultate Berthier's in der Metallurgie des Eisens Bd. II. S. 53. Bei Gegenwart von viel mehr Bleiglätte, als zur Verwandlung des Schwefels in schweflige Säure und des Eisens in Oxyd nöthig ist, scheidet sich weiches Blei ab; bei weniger Glätte entsteht ein Gemenge von Blei und Schwefelblei).

Verhalten gegen Holzkohle. Auch in dieser Beziehung liegen neuere Versuche von Beck vor, welche von Interesse sind.

Vermischt man das Trisilicat $Pb^2Si^3O^8$ (IV.) mit mehr Kohle, als zur Reduction des darin enthaltenen Bleioxyds erforderlich ist, und erhitzt es in einem Tiegel sehr lebhaft, so erhält man weder eine zusammenhängende Masse noch einen Regulus. Entfernt man dann die Kohle durch Abschlämmen, so bleiben hohle Kügelchen von verschiedener Grösse, deren Masse weiss, grau oder hell gelbbraun, opak, theils glasig, theils emailartig ist. Sie sind innen und aussen mit den feinsten Bleikörnchen bedeckt. Wird bei diesem Versuche nur die zur Reduction nöthige Menge Kohle genommen, so ist das Resultat eine cohärente graue Masse hohler Kugeln mit fein eingesprengten Kohlentheilchen.

100 Thle. Bleitrisilicat, mit 5 Thln. Kohle gemengt, wurden geglüht, und dann durch Wasser von der Kohle befreit. Als der Rest mit Soda erhitzt wurde, schmolz das Ganze, und verwandelte sich in einen Bleiregulus unter einem grünen Glase. Bei zwei Versuchen wog jener 38·5 und 36·5 Thle., war aber das Glühen mit Kohle minder intensiv gewesen, so erhielt Beck nur 24·5 Thle. Blei. Da nun das Trisilicat 66 Thle. Blei enthält, so entsprechen die reducirten Mengen 58·3 — 55·3 — 37·1 Proc. der gesammten Bleimenge.

Bei ähnlichen Versuchen mit den leicht schmelzbaren Silicaten I. bis III. muss das Erhitzen sehr langsam erfolgen, weil sonst ein Theil des Silicats sich flüssig und unverändert am Boden ansammelt. Im ersten Falle erhält man aber auch hier hohle Kugeln ohne Regulus, sie sind aber grösser und besitzen auch einen gewissen Zusammenhang, sind auch mit mehr Bleikörnchen überzogen. Manche von ihnen bestehen aus drei Schichten, einer inneren und äusseren opaken und einer mittleren durchsichtigen, vielleicht unverändertem Silicat. Fügt man den erwähnten Bleisilicaten so viel Kohle hinzu, als zur vollständigen Reduction erforderlich wäre, so bildet sich ein geringer Bleiregulus, über diesem ein Glas, und zu oberst die aus hohlen Kugeln bestehende Masse mit eingemengtem Kohlenpulver. 100 Thle. des Singulosilicats (I.) gaben mit 5 Thln. Kohle nach Abschlämmen der Kohle und Schmelzen mit Soda 40·5 Blei. Bei Anwendung von 6 Thln. Kohle wurden 46·9 Thle. Blei erhalten. Wenn dies, was allerdings nicht genau ist, der ganze Betrag des reducirten Bleies wäre, so würde er, da das Silicat 81·8 Blei enthält, 50 bis 57·3 Proc. der gesammten Bleimenge betragen. Unter Abscheidung der Hälfte des Bleies wäre demnach die Masse in Bisilicat, $PbSiO^3$, verwandelt worden. Bei Versuchen mit dem Silicat Nro. II. und 5 Proc. Kohle erhielt man 64 — 58 — 57, im Mittel also 59·7 Proc. Blei, und

da jenes Silicat 77·2 Proc. desselben enthält, so sind 77·3 Proc. des gesammten Bleies reducirt, und der Rest würde aus dreifach- und etwas vierfachsauerm Silicat ($3 \text{ Pb Si}^3 \text{ O}^7 + \text{ Pb Si}^4 \text{ O}^9$) bestehen. Endlich gaben 100 Thle. Trisilicat (Nro. IV.) mit 9 Thln. Kohle, und 100 Thle. von Nro. VII. mit $4\frac{1}{2}$ Thln. Kohle Bleireguli = 58, resp. 11·4 Proc. vom Gewicht der Silicate, was bei dem ersteren $\frac{2}{3}$ seines Bleigehalts entspricht.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass wenn ein Bleisilicat mit einem Ueberschuss von Kohle geglüht wird, immer ein ansehnlicher Theil Blei nicht reducirt wird. Ist die Reduction bis zu einem gewissen Punkt vorgeschritten, so bildet sich eine strengflüssige Verbindung, welche entweder aus einem sehr sauren Silicat oder einem, freie Kieselsäure enthaltenden Gemenge besteht, auf welche die Kohle keine Wirkung ausübt. Die Bildung der durch Gasentwicklung entstehenden hohlen Kügelchen muss die Reduction hemmen, weil sie die Berührung der Substanzen hindert. Zur vollständigen Reduction von Bleisilicaten durch Kohle bedarf es eines Flussmittels.

Verhalten gegen Kohle und Soda oder Kalk. 100 Thle. Trisilicat, 120 Thle. Soda und 7 Thle. Kohle lieferten ein grünes Glas und 66 Thle. Blei, mithin war die ganze Menge des Bleies reducirt. Unter Anwendung von 64 Thln. kohlensaurem Kalk und 7 Thln., wobei zum Schmelzen eine stärkere Hitze nöthig war, wurden 42 Thle. Blei, d. h. kaum $\frac{2}{3}$ der gesammten Menge gewonnen.

Verhalten gegen Eisen. Alle schmelzbaren Bleisilicate werden in heller Glühhitze durch Eisen unter Bildung von Eisenoxydulsilicat reducirt. Die Menge des Eisens muss mindestens so gross sein, dass sich Singulosilicat ($\text{Fe}^2 \text{ Si O}^4$) bilden kann. Beck fand, dass 100 Thle. $\text{Pb}^2 \text{ Si O}^4 = 81\cdot8$ Blei und 40 Thle. Eisen 79 Thle. Blei lieferten. Derselbe erhielt aus 100 Thln. Bisilicat (III.) = 73·2 Blei und 28·6 Eisen 67·1 Thle. Blei = 91·7 Proc. des Bleigehalts. Smith schmolz 100 Thle. des Silicats Nro. II. = 77·2 Blei in einem eisernen Tiegel und erhielt 73·73 Proc. Blei, und durch Umschmelzen der Schlacke noch 0·30, zusammen = 74·03 Proc., so dass 3·2 Proc. verflüchtigt sein mögen. Die Zusammensetzung der Schlacke war:

	Sauerstoff
Kieselsäure	28·36 15·12
Bleioxyd	0·82
Eisenoxydul	68·25 15·17
Eisenoxyd	2·57 $\frac{2}{3}$ = 0·51
	15·68
	100

Sie war also Singulosilicat.

Verhalten gegen Eisenoxyd und Kohle. Aus den Versuchen von Beck, die Silicate I. bis III. mit resp. 80·50 und 80 Proc. Eisenoxyd und mit 13 Thln. Kohle zu glühen, folgt, dass die Schlacke bleifrei, das

reducirte Metall mit Eisentheilchen gemengt war, und dass die Reduction nur eine höhere Temperatur und mehr Zeit in Anspruch nimmt als bei metallischem Eisen.

Silicate von Blei und Kali. Eine Verbindung dieser Art ist das Flintglas, dessen Glanz und Brechungsvermögen mit dem Bleigehalt im Verhältniss steht. Bekanntlich war das für optische Gläser erforderliche bleireiche Flintglas schwer homogen zu erhalten, daher oft streifig, ein Uebelstand, welcher durch Guignaud beseitigt wurde. Inniges Mischen des geschmolzenen Inhalts der Häfen, langsames Abkühlen und möglichst gleiche Temperatur an allen Punkten der Masse sind die Hauptbedingungen für die Darstellung homogenen Glases.

Dollond theilte Percy 1840 die noch von Faraday herrührenden Analysen optischen Flintglases mit.

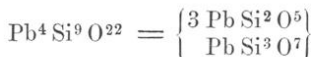
- I. a. Holmes's schweres oder achromatisches Flintglas. Grün.
- I. b. Eben solches, minder schwer. Ins Grüne ziehend.
- II. Holmes's gewöhnliches Flintglas. Ins Bräunliche fallend.
- III. Green's Flintglas für optische Zwecke. Schwach grünlich.
- IV. Theil eines 46zölligen Objectivs aus dem „berühmten Glashafen“. Farblos.
- V. Guignaud's Flintglas. Schwach röthlich.

	I. a.	I. b.	II.	III.	IV.	V.
Volumgewicht	3·453	3·4387	3·283	3·2715	3·2904	3·616
Kieselsäure	49·16	48·24	51·93	52·31	51·66	44·30
Bleioxyd	39·66	40·12	33·28	33·06	36·16	43·05
Kali	10·70	10·60	13·77	13·79	11·47	11·75
Eisenoxyd	0·10	0·08	0·13	0·17	0·11	0·12
Manganoxyd	—	—	0·14	—	—	Spur
Thonerde	0·25	0·58	0·47	0·41	0·43	0·50
	<u>99·87</u>	<u>99·62</u>	<u>99·72</u>	<u>99·72</u>	<u>99·83</u>	<u>99·72</u>

hiernach sind die Gläser I. bis IV. im Mittel dreifachsaure Silicate,

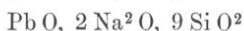


welche K:Pb = 4:3 (I.), 2:1 (II.), 8:7 (III.) oder 3:2 (IV.) enthalten; Nro. V. aber entspricht einer Mischung aus zweifach- und dreifachsauren Silicaten,

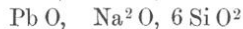


und $\text{K}^8 \text{Si}^9 \text{O}^{22}$, in welcher K:Pb = 4:3 ist.

Silicate von Blei und Natron. Nach Beck geben Mischungen aus Bleiglätte, Soda und Quarzsand, entsprechend den Verhältnissen



und



die erste ein farbloses, die zweite ein schwach grünliches Glas.

Silicate von Blei und Baryt. Percy erhielt durch starkes Erhitzen von 100 Thln. Kieselsäure, 107 Mennige und 81·4 salpetersaurem Baryt, d. h. aus einem Gemenge, welches etwas mehr als ein zweifach-saures Salz darstellte, und 2 Ba : 3 Pb enthielt, ein durchsichtiges grünes Glas.

Silicate von Blei und Kalk. Berthier glühte Mischungen aus Bleiglätte, kohlen-saurem Kalk und Quarzsand, gemäss den Proportionen:

- I. Ca O : Pb O : Si O²
- II. Ca O : 2 Pb O : Si O²
- III. Ca O : 3 Pb O : Si O²
- IV. Ca O : 4 Pb O : Si O²

I. war nicht erweicht; II. war erweicht, doch nicht geschmolzen; III. wurde teigig; IV. schmolz, wurde dicht, körnig, undurchsichtig und gelb. Die Verbindung erfolgt leichter bei Anwendung von Aetzkalk, und noch leichter, wenn man Kalksilicat anwendet.

Beck untersuchte das Verhalten von Gemengen aus kohlen-saurem Kalk, Mennige und Quarzsand in den Verhältnissen

- I. Ca O : Pb O : 3 Si O²
- II. Ca O : Pb O : 6 Si O²

I. ein durchsichtiges, hellgrünes Glas, etwas strengflüssiger als Pb²Si³O⁷.
II. bildete eine gefrittete poröse Masse.

Silicate von Blei, Kalk und Thonerde. Nach Berthier schmilzt eine Mischung von 5 Thln. Bleiglätte, 1 Thl. Kalk und 1 Thl. Thon ziemlich leicht zu einer undurchsichtigen grauen Masse.

Blei und Schwefel.

Schwefelblei.

Das natürliche Schwefelblei, der Bleiglanz, ist bei weitem das wichtigste Bleierz. Man erhält es künstlich leicht auf directem Wege; die Verbindung erfolgt unterhalb der Glühhitze und ist von einer Feuererscheinung begleitet, jedoch muss die Masse hinterher zum Schmelzen erhitzt werden. Das Product gleicht dann in jeder Hinsicht dem Bleiglanz. Auch das durch Schwefelwasserstoff gefällte amorphe Schwefelblei nimmt beim Schmelzen dieselben Eigenschaften an.

Die Verbindung besteht aus 1 At. Blei und 1 At. Schwefel, Pb S,

1 At. Blei . . .	=	207	=	86·6
1 „ Schwefel . .	=	32	=	13·4
		239		100

Das Schwefelblei krystallisirt in Formen des regulären Systems, welche nach den drei Würfelflächen sehr vollkommen spaltbar sind; der

Bleiglanz findet sich in Würfeln, oft in Combination mit dem Octaëder, dem Granatoëder, verschiedenen Pyramidenoctaëdern und Leucitoiden. Unter den Sublimationsproducten in Bleiöfen finden sich oft treppenförmig gestaltete Würfelaggregate von Schwefelblei, häufig bunt angelaufen. Das V. G. des Bleiglanzes ist 7·585.

Bleiglanz schmilzt viel schwerer als Blei, nämlich in starker Rothglühhitze, und bildet eine dünnflüssige Masse, welche Thontiegel schnell durchdringt. Geschmolzen, fängt er an, sich theilweise zu verflüchtigen. (Legt man etwas Bleiglanz auf den Boden eines Graphittiegels, füllt diesen mit Kohlenstücken, lutirt einen Deckel auf, und erhitzt ihn nicht zu stark und zu lange, so findet man ihn in den Zwischenräumen der Kohle krystallisirt.) Man hat angenommen, dass der Bleiglanz sich nicht unzersetzt verflüchtige; dies ist unrichtig; schmilzt man ihn längere Zeit in starker Hitze, so hat der nicht verflüchtigte Theil noch die ursprüngliche Zusammensetzung¹⁾.

Berthier fand, dass Bleiglanz nach einstündigem Glühen im Kohlentiegel bei 50⁰ Wedgw. 40 Proc., bei 150⁰ 75 Proc. am Gewicht verlor. Dieser Verlust bezeichnet die verflüchtigte Menge. Fournet's Angabe, dass er sich im Kohlentiegel durch Verlust von Schwefel theilweise in ein Subsulfuret verwandle, bedarf sehr der Bestätigung.

Geschmolzen in Wasser gegossen, wird er unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff in Granalien verwandelt, welche sehr zerreiblich sind; auch der glühende wird durch Ablöschen in Wasser in gleicher Art verändert.

Säuren wirken auf Schwefelblei ein, jedoch nur im concentrirten Zustande. Durch Erhitzen und Kochen mit Chlorwasserstoffsäure löst es sich unter Schwefelwasserstoffentwicklung auf; aus der Auflösung scheidet sich Chlorblei in feinen nadelförmigen Krystallen ab. Salpetersäure greift Schwefelblei viel leichter an, jedoch sind die Producte von der Stärke der Säure abhängig. Etwas verdünnte Säure bewirkt eine Abscheidung von Schwefel, während salpetersaures Blei sich auflöst; concentrirte, besonders aber rauchende Salpetersäure scheidet viel schwefelsaures Blei ab, so dass wenig in Auflösung geht, und bei Anwendung von Säure mittlerer Stärke bildet sich immer eine Bleiauflösung neben gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel und schwefelsaurem Blei.

Schwefelblei und andere Schwefelmetalle. Das Schwefelblei ist isomorph mit anderen Schwefelmetallen, wie Ag^2S , Cu^2S , ZnS , FeS . Solche isomorphe Mischungen kommen häufig vor. Der Silbergehalt des Bleiglanzes beruht darauf. Der Bleiglanz von Przibram enthält 2·2 bis 3·6 Proc. Zink, der Bleischweif des Oberharzes 3·3 Proc. Zink, und nach Domeyko findet sich bei Huasco in Chile ein derbes Mineral von der Zusammensetzung $3 ZnS$, $2 PbS$. Cuproplumbit und Alisonit bestehen aus PbS und Cu^2S . Die Bleisteine und bleihaltigen Kupfersteine sind

¹⁾ Rammelsberg, Metallurgie, 221.

regulär krystallisirte isomorphe Mischungen von PbS, FeS, ZnS, Cu²S, Ag²S. — Mit den Sulfureten von Kalium und Natrium giebt Schwefelblei leichtschmelzbare Massen, welche durch Wasser zersetzt werden.

Gegen elektronegative Schwefelmetalle, insbesondere von Antimon und Arsen, verhält sich Schwefelblei wie das Anhydrid einer Sulfobasis, und die so entstehenden Verbindungen haben den Charakter wahrer Sulfosalze. Eine Reihe derselben kommt in der Natur vor, andere lassen sich künstlich direct oder durch Fällung eines Bleisalzes mit einem löslichen Sulfantimon- oder Sulfarsensalz darstellen. Zu den ersteren gehören:

Zinckenit	Pb Sb ² S ⁴	=	Pb S + Sb ² S ³
Plagionit a.	Pb ⁴ Sb ⁶ S ¹³	=	4 Pb S + 3 Sb ² S ³
	oder b.		Pb ⁵ Sb ⁸ S ¹⁷
		=	5 Pb S + 4 Sb ² S ³
Jamesonit	Pb ² Sb ² S ⁵	=	2 Pb S + Sb ² S ³
(Heteromorphit, Feder- erz)			
Boulangerit	Pb ³ Sb ² S ⁶	=	3 Pb S + Sb ² S ³
Meneghinit	Pb ⁴ Sb ² S ⁷	=	4 Pb S + Sb ² S ³
Geokronit	Pb ⁵ Sb ² S ⁸	=	5 Pb S + Sb ² S ³
			(zum Theil As ² S ³ enthaltend)
Kilbrickenit	Pb ⁶ Sb ² S ⁹ (?)	=	6 Pb S + Sb ² S ³
Bournonit	Cu Pb Sb S ³	=	(Cu ² S + 2 Pb S) + Sb ² S ³
Brongniartit	Ag ² Pb Sb ² S ⁵	=	(Ag ² S + Pb S) + Sb ² S ³
Schilfgläserz	Ag ⁸ Pb ⁵ Sb ⁸ S ²¹	=	(4 Ag ² S + 5 Pb S) + 4 Sb ² S ³
Dufrenoyzit	Pb ² As ² S ⁵	=	2 Pb S + As ² S ³
Jordanit	Pb ³ As ⁴ S ⁹	=	3 Pb S + 2 As ² S ³
Skleroklas	Pb As ² S ⁴	=	Pb S + As ² S ³
Cosalit	Pb ² Bi ² S ⁵	=	2 Pb S + Bi ² S ³
Kobellit	Pb ³ Sb Bi S ⁶	=	{ 3 Pb S + Sb ² S ³ 3 Pb S + Bi ² S ³
Nadelerz	Cu Pb Bi S ³	=	(Cu ² S + 2 Pb S) + Bi ² S ³
Chiviatit	Cu Pb ² Bi ⁸ S ¹⁵	=	(Cu S + 2 Pb S) + 4 Bi ² S ³

Manche dieser Erze kommen in Gesellschaft des Bleiglanzes vor, wie insbesondere der Bournonit, und ihnen gehört wohl der kleine Antimon Gehalt an, der in einzelnen Analysen von Bleiglanz erscheint.

Percy hat durch Cloud Versuche über das Zusammenschmelzen von Schwefelblei und Schwefelantimon in folgenden Verhältnissen anstellen lassen:

- I. Pb S + Sb² S³ (Zinckenit)
- II. 4 Pb S + 3 Sb² S³ (Plagionit)
- III. 2 Pb S + Sb² S³ (Jamesonit)
- IV. 3 Pb S + Sb² S₃ (Boulangerit)
- V. 5 Pb S + Sb² S³ (Geokronit)
- VI. 6 Pb S + Sb² S³ (Kilbrickenit)

Alle Producte waren spröde, krystallinisch, homogen, bis auf V, dessen Masse oben körnig, nach unten blättrig erschien.

Subsulfurete von Blei. Bredberg¹⁾ hat behauptet, dass durch Zusammenschmelzen von PbS und Pb ein Halbschwefelblei, Pb²S, entstehe, welches unter dem Mikroskop vollkommen homogen erscheine, und sich im Kohlentiegel in Viertelschwefelblei, Pb⁴S, verwandle. Allerdings lassen sich in dieser Weise scheinbar homogene Substanzen darstellen, und die der Formel Pb²S entsprechende ist härter als Blei, etwas geschmeidig, dunkelgrau, von krystallinischem Bruch, leichter schmelzbar und minder glänzend als Bleiglanz. Aber PbS und Pb lassen sich überhaupt in allen Verhältnissen zusammenschmelzen, und die Producte stehen im äusseren Verhalten dem einen oder anderen näher, je nach der relativen Menge beider. Wenn solche Schmelzproducte jedoch langsam abgekühlt werden, so sondern sie sich stets in weiches, geschmeidiges, ziemlich reines Blei zu unterst, und hartes krystallinisches Schwefelblei über demselben. Eine bestimmte Grenze beider ist nicht zu bemerken, der Uebergang des einen in das andere ist ein allmäliger. Dies hat sich aus vielfachen Versuchen Percy's ergeben, deren einer, von Dick und Smith ausgeführt, hier in seinen Details folgen möge.

Es wurden 100 Thle. Blei mit 7·61 Bleiglanz (81 Proc. Blei enthaltend, mithin 7·12 Pb S entsprechend) unter Holzkohle zusammenschmolzen und sorgfältig umgerührt. Als die Masse aus dem Feuer kam, und die Kohle entfernt wurde, drang Schwefelblei an die Oberfläche, von dem ein Theil (a) abgenommen wurde. Bei fortdauerndem Umrühren trat noch mehr hervor, welches gleichfalls entfernt wurde, worauf man das rückständige Blei (b) in eine Gussform fließen liess. Das abgesonderte Schwefelblei, mit Ausnahme der ersten Portion (a), wurde zwischen heissen Steinen gepresst, wobei Blei ausfloss, und Schwefelblei (c) zurückblieb.

Hätte kein Verlust stattgefunden, so musste das Product im Ganzen enthalten:

Blei	100	=	93·35	=	Blei	93·35	}	99·11
Pb S	7·12		6·65		"	5·76		
	<u>107·12</u>		<u>100</u>		Schwefel	0·89		
						<u>100</u>	²⁾	

Das Schwefelmetall (a) enthielt 1·14 Proc. Schwefel = 8·51 Pb S.

Das Blei (b) enthielt nur 0·013 Proc. Schwefel = 0·097 Pb S.

Der Rückstand (c) gab 1·906 Proc. S = 14·18 Pb S.

Versuche dieser Art im kleinen Maassstabe können zu falschen Schlüssen verleiten, da es schwer ist, die Wirkung des Schmelzens an einem kleinen Metallregulus zu erkennen. Aber selbst Fournet, welcher die Existenz von Bleisubsulfureten annimmt, beobachtete, dass die aus

¹⁾ Pogg. Annal. 17, 268. ²⁾ Percy berechnet 7·07 PbS oder 0·945 S, weil er den Bleiglanz als Pb S in Rechnung bringt, wiewohl derselbe nach seiner eigenen Angabe nur 93·53 Proc. Pb S enthielt.

15 Thln. Bleiglanz und 39 Thln. Blei durch Zusammenschmelzen entstandene Masse im unteren Theile etwas geschmeidiger war als oben.

Schwefelsaures Blei, $PbSO^4$.

Der natürliche Bleivitriol, ein secundäres Erzeugniß aus Bleiglanz, findet sich, wie namentlich zu M. Poni bei Iglesias auf Sardinien, in prachtvollen durchsichtigen Krystallen, welche denen des Schwerspaths und Cölestins isomorph sind. Künstlich dargestellt, bildet das Bleisulfat sehr kleine Krystalle oder ein weisses Pulver, und lässt sich durch Schmelzen löslicher Sulfate mit Chlorblei und Auslaugen oder durch Fällung von Bleiaufösungen durch Schwefelsäure oder Sulfate leicht gewinnen. Schwefelsäure greift metallisches Blei in der Hitze an, jedoch dient das entstehende Sulfat wegen seiner Schwerlöslichkeit dem Metall als Schutzmittel, und der Angriff beschränkt sich daher auf die Oberfläche. Verdünnte Schwefelsäure ist ohne merkliche Wirkung auf Blei, und wenn trotzdem die Säure der Bleikammern bleihaltig ist, so mag die vorhandene Salpetersäure die Ursache sein. Das Bleisulfat ist in den Lösungen anderer Salze (Ammoniaksalze) nicht unbedeutend löslich. Durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure bildet es Chlorblei. Auch in Salpetersäure löst es sich etwas auf, so dass man bei der quantitativen Fällung von Blei aus salpetersauren Salzen die saure Auflösung mit überschüssiger Schwefelsäure bis zur Entfernung der Salpetersäure erhitzen, die Masse verdünnen und selbst etwas Alkohol hinzufügen muss, bevor man das Bleisulfat aufs Filtrum bringt.

Die Aufösungen der alkalischen Carbonate, auch des Ammoniaks, selbst derjenigen von kohlensaurem Kalk in kohlensaurem Wasser verwandeln bei gewöhnlicher Temperatur das schwefelsaure Blei in kohlen-saures.

Unter allen Sulfaten der eigentlichen Metalle ist das des Bleies in der Glühhitze das einzige beständige. Es steht in dieser Hinsicht den Sulfaten von Baryum, Strontium, Calcium und den Alkalimetallen nahe. Nur durch die Gegenwart reducirender Körper (Gase) würde es afficirt werden. Erst im Weissglühen erweicht es nach Berthier zu einem weissen Email und giebt ein wenig schweflige Säure. Auch beim Rothglühen in Thontiegeln erleidet es eine Zersetzung, entwickelt Schwefelsäure und wird blassgelb, wobei ohne Zweifel das Silicat der Tiegel eine Rolle spielt. Smith's Analyse eines solchen Products gab:

Bleioxyd	80·78
Schwefelsäure	15·78
Kieselsäure	2·72
Thonerde)	0·72
Eisenoxyd)	

Da die 80·78 PbO ursprünglich mit 29 SO³ vereinigt waren, so ist nahe die Hälfte der letzteren verflüchtigt, und PbSO⁴ + PbO gebildet worden. Indessen ist auch Bleisilicat entstanden, obwohl sich nicht bestimmen lässt, welche Sättigungsstufe, so dass jedenfalls das Sulfat noch basischer sein möchte.

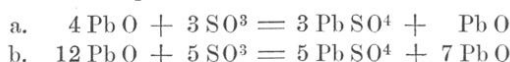
Smith erhitzte Bleisulfat $\frac{1}{2}$ Stunde unter der Muffel. Erst in starker Glühhitze trat Erweichen und dann sehr bald Schmelzung ein, wobei die Probe (im Platintiegel) schwach rauchte. Sie war weiss, perlglänzend, etwas krystallinisch, und hatte 8·57 Proc. verloren (a). Eine andere verlor im Weissglühen unter Ausstossen reichlicher dicker Dämpfe 19·54 Proc. (b). Diese beiden Producte ergaben:

	a.	b.	PbSO ⁴ enthält
Bleioxyd	221·2	212	223
Schwefelsäure . .	55·8	31·8	80
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	277·0	243·8	303

Mithin wurden verflüchtigt in

	a.	b.
Bleioxyd	1·8	11·0
Schwefelsäure . .	21·2	48·2

Und die Rückstände entsprachen:



Bleisulfat und Alkalicarbonate (Kalk). Jene gleichwie letzterer zerlegen es in der Glühhitze; im letzten Fall entstehen Bleioxyd und Kalksulfat.

Bleisulfat und Kieselsäure (Silicate). Kieselsäure hat im Glühen die Bildung von Bleisilicat unter Entfernung von Schwefelsäure zur Folge, welche theilweise in schweflige Säure und Sauerstoff zerfällt, doch verlangt diese Darstellungsweise von Bleisilicaten mehr Zeit und Hitze als die directe. Thonerdesilicate (Thon) haben gleiche Wirkung wie freie Kieselsäure.

Bleisulfat und Borax. 3 Thle. von jenem und 2 Thle. Borax geben eine durchsichtige gelbe Masse.

Bleisulfat und Bleioxyd. Durch Bleioxyd wird das Sulfat leicht schmelzbar, und nach Berthier genügen 10 Proc. Bleiglätte, um es im Weissglühen so dünnflüssig wie Wasser zu machen. Eine Mischung im Verhältniss gleicher Molecüle schmilzt beim Rothglühen zu einer blassgelben krystallinischen Masse, vielleicht einer bestimmten Verbindung.

Bleisulfat und Bleichlorid. Ein Gemenge gleicher Molecüle zeigt beim Glühen ein Aufschäumen, das Entweichen dicker Dämpfe, und erstarrt zu einer grauen Masse. Nach Berthier vermag schon eine geringe Menge Chlorblei das Sulfat in Fluss zu bringen, und eine Mischung

$= 4 \text{Pb SO}^4 + \text{Pb Cl}^2$, welche 18.6 Proc. von letzteren enthält, schmilzt zu einer vollkommen flüssigen Masse.

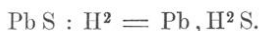
Bleisulfat mit Alkalichloriden. Berthier und Margueritte fanden, dass gleiche Molecüle Pb SO^4 und Na Cl oder K Cl beim Schmelzen reichliche Dämpfe von Chlorblei entwickeln, während sich Alkalisulfate bilden. Kommt eine Auflösung von Chlorblei mit Gyps in Berührung, so entsteht Bleisulfat; man hat vorgeschlagen, dasselbe durch Erhitzen mit Kochsalz in Natronsulfat für die Sodafabrikation zu verwandeln, aber Nicklès hat gefunden, dass die Umwandlung niemals vollständig ist¹⁾.

Bleisulfat und Fluorcalcium. Gleiche Molecüle beider kommen ausserordentlich leicht in dünnsten Fluss; die Masse ist grau, undurchsichtig. Dasselbe ist bei der doppelten Menge des Sulfats der Fall, während die Mischung aus 3 Molecülen Sulfat und 1 Molecül Flussspath nicht recht flüssig wird. Fügt man dem Gemenge aus je 1 Molecül noch 1 Molecül Kalk bei, so erstarrt die leicht schmelzbare Masse blätterig, und ist in ihren unteren Theilen gelblich, was auf die Abscheidung von Bleioxyd hindeutet. Schnedermann hat Bleisulfat mit 67 Proc. Kalk, 57 Proc. Flussspath und 12 bis 16 Proc. Kohle erhitzt. Das Blei wurde vollständig reducirt, während Kalksulfat und Calciumfluorid zusammenschmolzen²⁾. Auch eine Mischung aus gleichen Molecülen der Sulfate von Blei, Baryt, Kalk und von Flussspath ist nach Smith leicht schmelzbar.

Bleisulfat und reducirende Körper. Erhitzt man es in Wasserstoffgas³⁾, so entwickeln sich noch vor dem Glühen Wasser und schweflige Säure, während ein Gemenge von Blei und Schwefelblei zurückbleibt, welches die Hälfte des Schwefels enthält:



Dieses Gemenge wird dann im Glühen zu reinem Blei:



Wird schwefelsaures Blei mit überschüssiger Kohle langsam zum dunklen Glühen erhitzt, so entwickelt sich nur Kohlensäure, keine schweflige Säure, und das Resultat der Reduction ist Schwefelblei:



Reicht die Kohle nicht hin, um Kohlensäure zu bilden, so ist der Rückstand ein Gemenge von Schwefelblei und schwefelsaurem Blei:



oder



Steigert man alsdann die Hitze bis zum Kirschrothglühen, so resultiren entweder metallisches Blei oder Bleioxyd, je nach der Menge der Kohle:

¹⁾ Jahresb. 1860, 693.
Soc. (2) 1, 42.

²⁾ A. a. O. 1850, 635.

³⁾ Bodwell, J. Chem.



Oder



Diese für gewisse Bleihüttenprocesse wichtigen Thatsachen verdanken wir Gay-Lussac¹⁾.

Kohlenoxydgas reducirt nach Bodwell das Bleisulfat, jedoch erst in stärkerer Hitze, wobei sich neben metallischem Blei aber auch Schwefelblei und selbst Bleioxyd finden¹⁾, und die Mengen der einzelnen von der Temperatur und der Masse abhängen.

Cyankalium ist ein vorzügliches Reductionsmittel für Bleisulfat, und lässt sich in Porzellantiegel für quantitative Zwecke anwenden²⁾.

Eisen führt gleichfalls Reduction herbei unter Bildung einer dunklen schlackigen Masse, deren Beschaffenheit jedoch eine vollständige Ansammlung des Metalls nicht zulässt.

Verhalten des Schwefelbleies gegen reducirende und oxydirende Substanzen.

Das Verhalten des Bleiglanzes unter diesen Umständen ist die Grundlage der chemischen Theorie der Bleihüttenprocesse, erfordert daher eine eingehende Betrachtung.

A. Wirkung reducirender Substanzen.

Schwefelmetalle können bekanntlich auf verschiedenen Wegen reducirt werden: durch andere Metalle, durch Wasserstoffgas, durch Wasserdämpfe, durch Metalloxyde, durch Alkalien oder Erden u. s. w.

Verhalten des Bleiglanzes gegen Metalle.

Blei. Die noch sehr fragliche Entstehung von Subsulfureten beim Zuzuschmelzen beider wurde S. 28 besprochen.

Zink. Es entsteht Schwefelzink, dessen Strengflüssigkeit jedoch die vollkommene Abscheidung des Bleies hindert. Die Masse ist schwarz, porös und enthält Blei und Bleiglanzkörner. Smith erhitzte ein Gemenge von 100 Thln. Bleiglanz und 55 Thln. feinertheiltem Zink in einem Graphittiegel unter einer Kohlendecke. Das Schmelzproduct war eine dunkelgraue krystallinische Masse, und eine geringe Menge eines Bleiregulus. Hieraus folgt, dass selbst bei Anwendung von 5 Molecülen Pb S gegen Zn keine bedeutende Absonderung von Blei eintritt.

Kupfer. Von Berthier rührt die unwahrscheinliche Angabe her, dass Bleiglanz durch dieses Metall vollkommen zersetzt werde, bisweilen aber ein Theil desselben in das reducirt Blei gehe.

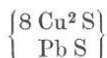
¹⁾ Annal. Chim. Phys. 1836, 73, 435. ²⁾ H. Rose, Traité complet. II, 226.

Dick untersuchte das Verhalten beider Körper in dem Verhältniss Pb S : Cu, d. h. 100 Thle. Bleiglanz gegen 26·5 Kupfer. Die vollständig geschmolzene Masse bestand zu oberst aus sprödem, feinkörnigem, blaugrauem Schwefelmetall, und unten aus einem 0·88 Proc. Kupfer enthaltenden Bleiregulus. Unter Anwendung der doppelten Menge Kupfer ergaben sich (aus 100 Thln. Bleiglanz) 82·8 Thle. eines Regulus, welcher 10·25 Proc. Kupfer enthielt, also aus 74·3 Blei und 8·5 Kupfer bestand. Ueber demselben befand sich ein bleireicher Kupferstein, aus

Schwefel . . .	19·0	=	12·5	
Kupfer . . .	67·5		44·5	
Blei	13·5		8·9	
	100		65·9	(ber. Gew. d. Steins)

bestehend.

Es folgt hieraus, dass von den 86·6 Blei des Bleiglanzes 74·3 oder nahe 86 Proc. ($\frac{6}{7}$) der gesammten Bleimenge reducirt wurden, welche sich mit nahe $\frac{1}{6}$ des Kupfers zu einer Legirung $\text{Cu}^4\text{Pb}^{11}$, oder fast CuPb^3 vereinigten, während $\frac{5}{6}$ des Kupfers mit nahe $\frac{1}{7}$ des Bleies und dem Schwefel zu einem Stein



zusammentraten. Gegen 100 Thle. Regulus hatten sich hier 79·6 Stein gebildet. In einem Versuche Cloud's betrug letzterer 82·7 Thle.

Derselbe brachte einen Kupferstreifen in die Mitte von gepulvertem Bleiglanz und setzte das Ganze in einem Thontiegel 20 Minuten mässiger Rothglühhitze aus. Dann wurde der Rest des Kupfers herausgezogen und die Masse in eine Form gegossen. Auf diese Art ergab sich ein harter Bleiregulus = 81·4 Proc. des Bleiglanzes, an der Oberfläche haarförmiges Kupfer zeigend.

Es ergibt sich also, dass Kupfer den Bleiglanz nur theilweise zersetzt.

Zinn. Das Verhalten des Bleiglanzes gegen Zinn ist von Dick und Smith näher erforscht worden. Aus Pb S : 2 Sn (100 : 98·7) gehen zwei Schichten hervor, eine untere, mit dem Messer schneidbare, im Bruch grossblättrig, dunkelgrau, dem künstlichen Sn S ähnlich, und eine obere, jener sehr ähnliche, doch scharf getrennte, und mehr spröde. Nur in der Mitte fand sich ein wenig metallisches Blei. Die Analyse der oberen Schicht gab:

Schwefel	16·86
Zinn	48·67
Blei	34·44
	99·97

also entweder



oder



Bei einer Wiederholung mit grösseren Quantitäten in dem Verhältniss 100 : 91·35 (also mit weniger Sn) erhielt Smith in einem Graphittiegel unter einer Kohlendecke nach langsamem Abkühlen ähnliche Resultate, und auf dem Boden einen unbedeutlichen Regulus.

Nach Fournet liefert die Mischung $\text{Pb S} : \text{Sn}$, bei 50° Wedg. geschmolzen, ähnliche Producte, nur ist die untere Schicht eine silberweisse Legirung beider Metalle.

Alle diese Versuche gewähren keinen Aufschluss darüber, wie weit die Zersetzung des Bleiglanzes durch Zinn geht.

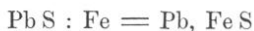
Antimon. Die früheren unbestimmten Angaben Berthier's und Fournet's sind durch Versuche Cloud's berichtigt worden. Bei starkem Glühen eines Gemisches, entsprechend $3 \text{ Pb S} : \text{Sb}$ unter einer Kohlendecke während 15 Minuten und langsamem Erkalten war die Masse anscheinend homogen, hart, spröde, krystallinisch, blaugrau, und voller Blasenräume an den Wänden des Tiegels. Auf 100 Thle. Bleiglanz (der aber nur 80 Proc. Blei enthielt, also nur 92·26 Pb S entsprach) und 33·5 Thle. Antimon betrug der Verlust durch Verflüchtigung 24·4 Thle. Der Schwefelgehalt dieser Masse fand sich im oberen Theil = 11·02, im unteren = 10·9 Proc. In der Kohle fand sich etwas sublimirter Bleiglanz.

Bei einem Versuche, beide Substanzen in dem Verhältniss $\text{Pb S} : 2 \text{ Sb}$ (100 : 102) in ganz gleicher Art zusammenzuschmelzen, wurde ein feinkörniges, härteres und spröderes Product erhalten, während der Verlust 14 Thle. betrug.

Man darf hieraus den Schluss ziehen, dass Bleiglanz durch Antimon nicht zerlegt wird.

Wird umgekehrt Blei mit Schwefelantimon in dem Verhältniss $\text{Sb}^2 \text{ S}^3 : 3 \text{ Pb}$ erhitzt, so entsteht gleichfalls eine scheinbar gleichförmige, krystallinische, blaugraue Masse. Auf 100 Thle. Blei berechnet, war der Verlust = 18·4 Thle. Verwendet man grössere Quantitäten der Materialien, so bemerkt man, dass die Farbe nach unten heller ist; die Menge des Schwefels war in einem Versuche im oberen Theile der Masse = 12·53 Proc., im unteren = 7·68 Proc.

Eisen. Die Zersetzung des Bleiglanzes durch Eisen ist das Princip der Niederschlagsarbeit, mithin ein sehr wichtiger Process. Wäre sie vollständig, d. h.



so würden 100 Thle. Bleiglanz 23·43 Thle. Eisen erfordern, und 86·6 Thle. Blei neben 88 Thln. Schwefeleisen liefern.

Schon Berthier hatte aber gefunden, dass das theoretische Verhältniss nur eine Ausbeute von 72 bis 79 Thln. Blei giebt, theils weil sich etwas von ihm verflüchtigt, etwas Schwefelblei aber mit dem Schwefeleisen in Verbindung tritt.

Auch Fournet hatte angegeben, dass bei Anwendung von 2 At. Eisen ein aus $\text{FeS} + \text{Fe}$ oder aus Fe^2S bestehender Stein sich bilde, während $2 \text{PbS} : \text{Fe}$ metallisches Blei und einen Stein $= \text{FeS} + \text{PbS}$ liefere, in welchem viel Blei eingeschlossen bleibe.

Neuere Versuche rühren von Nolte her¹⁾. Er bediente sich aber nicht des Bleiglanzes, sondern des künstlich dargestellten Schwefelbleies, dessen Bleigehalt er jedoch nur $= 80$ Proc., anstatt 86.6 fand, so dass 100 Thle. desselben nur $= 92.2 \text{PbS}$ sind. Er schmolz dies Schwefelblei mit Eisendraht unter abwechselnden Lagen von Kohlenstaub und Kochsalz zusammen. Das Maximum an Blei, nämlich 75 Proc. aus dem Bleiglanz, d. h. $\frac{75}{86.6} = 86.5$ Proc. der gesammten Bleimenge, fällt bei Anwendung von 20 bis 25 Proc. Eisen, d. h. bei dem obenerwähnten theoretischen Verhältniss $\text{PbS} : \text{Fe}$.

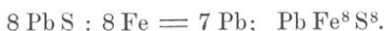
Wenn 100 Thle. Schwefelblei $= 86.6$ Blei durch 23.4 Eisen zersetzt 75 Blei geben, so müssen 48.4 Bleistein entstehen, und dieser Stein muss aus

Eisen	23.4	=	48.4
Blei	11.6		23.9
Schwefel	13.4		27.7
	48.4		100

bestehen. Eine solche Mischung würde sich als



bezeichnen lassen, und es würden $\frac{7}{8}$ des Schwefelbleies zersetzt sein:



Während aber bei diesem Versuche die Mengen von Blei und Stein sich $= 75 : 48$ oder fast $= 3 : 2$ verhalten, hat die Erfahrung im Grossen ergeben, dass beide in dem Verhältniss von $5 : 4$ stehen, wenn das Eisen das Maximum an Blei, nämlich die dreifache Menge, reducirt hat. Ein geringerer gleichwie ein grösserer Eisenzusatz hat sich als unzweckmässig erwiesen.

Bei der in neuerer Zeit modificirten Niederschlagsarbeit auf dem Oberharz, bei welcher nicht mehr metallisches Eisen, sondern eisenreiche Schlacken zugeschlagen werden, waltet jenes Verhältniss von Werkblei und Stein ($5 : 4$) gleichfalls ob, allein der Bleistein ist bleiarm, er enthält gegen 1 At. Blei etwa 24 At. Eisen, und man kann leicht berechnen, dass sich die Bleimengen im Stein und die als Werkblei reducirten $= 1 : 15.66$ verhalten, ferner, dass die Gesammtmengen des Bleies und die des Eisens im Stein sich fast $= 2 : 3$ At. verhalten. Hier sind 94 Proc. des Bleies reducirt worden, und 1 Thl. Eisen (im Stein enthalten) hat die 2.4 fache Menge Blei abgeschieden.

¹⁾ Berg- u. Hüttenztg. 1861, Nro. 17.

Nolte hat auch das Verhalten des Eisens gegen Gemische von Schwefelblei und Schwefelsilber geprüft, und dabei gefunden, dass das Verhältniss des Silbers zum Blei im Stein grösser ist als im Werkblei, sowie dass bei verschiedenem Eisenzusatz der Silbergehalt des Steins sich ziemlich gleich bleibt.

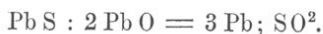
Wasserstoffgas. Die reducirende Wirkung auf Bleiglanz ist eine sehr geringe. Percy bemerkte in schwacher Glühhitze eine stetig anhaltende schwache Schwefelwasserstoffentwicklung. Die alte Angabe Collet-Descotil's, dass bei Kirschrothglühhitze die Zersetzung lebhaft vor sich gehe, ist in neuerer Zeit nicht revidirt worden.

Wasserdampf. Nach Regnault¹⁾ ist die Zersetzung in dunkler Glühhitze kaum merklich, es entsteht, besonders wenn das Pulver des Bleiglanzes anfängt zu sintern, Bleioxyd, durch dessen Einwirkung auf den Rest metallisches Blei sich absondert. Leitet man Wasserdampf über Bleiglanz, welcher in einer Thonröhre zum Weissglühen erhitzt ist, so entwickelt sich, nach Pattinson²⁾, reichlich Schwefelwasserstoffgas, aber ein grosser Theil des Bleiglanzes findet sich unverändert sublimirt, und obwohl durch die Wirkung des Bleioxyds metallisches Blei hätte entstehen müssen, so war doch nichts davon sichtlich abgeschieden. Bei ähnlichen Versuchen bemerkte Jordan³⁾ die dem Schwefelwasserstoff folgende Entwicklung von schwefliger Säure, aber gleichfalls nur Spuren von reducirtem Blei.

Percy hat neuerlich Dick zur Prüfung dieser älteren Angaben veranlasst, indessen hat sich auch hierbei nur eine Bestätigung jener ergeben.

Kohlenoxyd. Künstlich bereitetes Schwefelblei verliert nach Rodwell⁴⁾ beim Rothglühen in Kohlenoxydgas 0·16 Proc., beim Weissglühen 0·39 bis 0·48 Proc. Schwefel, welcher, wie es scheint, in Form von Schwefelkohlenstoff entweicht.

Bleioxyd. Die Wirkung von Schwefelblei auf Bleioxyd, welche bei vielen Bleischmelzprocessen eintritt, besteht in einer vollkommenen Reduction des Bleies, wenn das Molecularverhältniss beider = 1:2 ist:



Dieser Vorgang erfordert starke Rothglühhitze.

Bei jedem anderen Verhältniss bleibt entweder Schwefelmetall oder Oxyd neben dem Blei zurück, welche sich über letzterem ablagern.

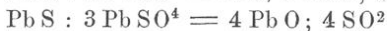
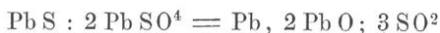
Versuche dieser Art gewähren allerdings keine theoretische Genauigkeit, weil dabei die Substanz der Tiegel, der Luftzutritt und die Verflüchtigung der Stoffe in Anschlag gebracht werden müssen.

Schwefelsaures Blei. Auch dieses bewirkt in der Glühhitze eine vollständige Reduction des Schwefelbleies, wenn beide zu je einem Molecül vorhanden sind:

¹⁾ Annal. Min. (3), 11, 47. ²⁾ Phil. Mag. 1829, 5, 172. ³⁾ Erdmann's Journ. f. pr. u. ökon. Chem. 11, 348. ⁴⁾ Journ. Chem. Soc. N. S. 1, 48.



Bei einem grösseren Verhältniss des Sulfats muss Bleioxyd neben dem Metall oder allein entstehen :



Alkalien oder Alkalicarbonate. Beim Schmelzen von Bleiglanz mit Alkalien oder deren Carbonaten wird der grösste Theil des Bleies reducirt, während sich schwefelsaures Alkali und Schwefelmetall bilden, die mit unzersetztem Bleiglanz eine dunkle, leichtflüssige Schlacke geben. Nach Berthier liefert Bleiglanz, mit Soda in einer Retorte geschmolzen, 53 Proc. Blei. Findet aber die Behandlung bei Luftzutritt, z. B. auf dem Heerd eines Flammofens, statt, so kann unter günstigen Bedingungen die Reduction des Bleies vollständig sein.

Fügt man einer solchen Mischung Salpeter hinzu, so wird die Reduction erhöht und beschleunigt; es entstehen Sulfate von Natron und von Blei, und letzteres wirkt reducirend auf Schwefelblei.

Schwefelsaures Natron reducirt gleichfalls Bleiglanz, indem schwefelige Säure entweicht und Schwefelnatrium entsteht. Bei Zusatz von 66 Proc. Natronsulfat erhielt Percy 58.6 Proc. reducirtes Blei.

Ein Zusatz von Kohle befördert natürlich die reducirende Wirkung der Alkalien auf Bleiglanz. Schwarzer Fluss, d. h. verkohlter Weinstein, ein inniges Gemenge von Kohle und kohlenurem Kali, ist daher ein vortreffliches Reductionsmittel hier wie in anderen Fällen. Nach Berthier giebt 1 Thl. Bleiglanz mit 4 Thln. von jenem 75 bis 80 Proc. Blei.

Kalk. Nach Jordan übt Kalk bei Luftausschluss in der Glühhitze keine zersetzende Wirkung auf Bleiglanz aus. Berthier erhitzte beide in einem Kohlentiegel und erhielt einen Theil Blei reducirt. Nach Rivot bildet sich beim Glühen des Gemenges an der Luft schwefelsaurer Kalk.

Baryt verhält sich wie Kalk.

Eisenoxyd. Nach Jordan findet in Tiegeln keine Bleireduction statt, wogegen Berthier behauptet, dass sich Eisenoxydoxydul bilde und schwefelige Säure entwickle, wiewohl in diesem Fall so wenig als bei Anwendung von Hammerschlag Blei reducirt wird.

Eisenoxydulsilicat. Auf Veranlassung Percy's glühte Cloud ein Gemenge von 4 Thln. reinem Schwefelblei und 5 Thln. künstlich dargestelltem Halb- oder Singulosilicat, $\text{Fe}^2 \text{ Si O}^4$, in doppelten lutirten Tiegeln, deren Zwischenraum mit Kohlen gefüllt war. Die Masse wurde 20 Minuten in glühendem Fluss erhalten, und stellte nach dem Abkühlen drei Schichten dar: zu oberst eine dunkle, krystallinische, metallglänzende Schlacke; dann einen 70 Proc. des Schwefelbleies betragenden Stein, und am Boden einen harten Bleiregulus = 7.5 Proc. von jenem. Schlacke und Stein wurden gepulvert, durch einen Magnet von

reducirten Eisenthcilchen befreit, und, nachdem der Regulus in die Mitte gelegt worden, von Neuem geschmolzen. Jetzt ergaben sich 118·75 Thle. Schlacke, 51 Thle. krystallinischer, dunkel blaugrauer Stein, und 19 Thle. Regulus (auf 100 Thle. Schwefelblei bezogen). Da 125 Thle. Eisensilicat angewandt waren, so betrug der Verlust $225 - 188\cdot75 = 36\cdot25$ Thle. Die Analysen gaben:

	Stein.		Schlacke.
Schwefel	17·57	Kieselsäure	35·79
Blei	66·95	Eisenoxydul	63·99
Eisen	15·69		<hr/>
	<hr/>		99·78
	100·21		

Der Stein kann als $5(\text{PbS} + \text{FeS}) + \text{Pb}$ betrachtet werden. Die Schlacke aber besteht offenbar aus Singulo- und Bisilicat:



(Berechnet: 35·7 Si O², 64·3 Fe O.)

Die Wirkung des Singulosilicats auf den Bleiglanz besteht also darin, dass 2 Molecüle von jenem 1 At. Sauerstoff und 1 At. Eisen abgeben, welches auf Pb S wirkt, Blei reducirt, während der Sauerstoff mit dem Schwefel schweflige Säure bildet. Die Reduction ist aber eine sehr unvollständige, wenigstens in dem angeführten Versuche, denn es waren nur 22 Proc. des Bleigehalts als Metall erhalten worden, abgesehen von der im Stein offenbar mechanisch eingeschlossenen Menge.

Auch die Versuche, welche in neuerer Zeit auf dem Oberharz gemacht sind, um bei der Niederschlagsarbeit das Eisen durch Frischschlacken, d. h. Singulosilicat, zu ersetzen, sind unbefriedigend ausgefallen.

Ganz anders verhalten sich die sehr basischen Schlacken, welche von den Unterharzer Kupferarbeiten herrühren, und Viertelsilicat, Fe⁴SiO⁶, zu sein scheinen. Sie zerlegen den Bleiglanz sehr gut, entweder direct oder dadurch, dass zunächst aus ihnen ein Theil des Eisens reducirt wird.

Bleisilicat. Beck hat verschiedene der früher beschriebenen künstlichen Bleisilicate mit Bleiglanz zusammengeschmolzen. Das allgemeine Resultat war, dass zwar eine Reduction von Blei stattfindet, jedoch immer nur eine theilweise, und dass es eines sehr bedeutenden Ueberschusses des Silicats bedarf, wenn ein einigermaassen reines, d. h. schwefelfreies Blei sich abscheiden soll. Auch erfordert der Process eine ziemlich hohe Temperatur, in welchem Fall die Schlacke nicht schwarz, sondern gelb ist. Das reducirte Blei ist stets krystallinisch, auch wenn es nicht mehr als 0·49 Proc. Schwefel (d. h. 3·6 Pb S) enthält.

Cyankalium. Nach H. Rose ist die Reduction nicht vollständig, wird es aber, wenn man die Operation wiederholt.

Kaliumeisencyanür. Levol¹⁾ hat dieses Salz als Reductions-

1) Annal. Chim. Phys. (3) 46, 472.

mittel für Schwefelblei empfohlen; es wirkt natürlich als Cyankalium, Eisen und Kohle. 1 Thl. Schwefelblei mit 1 Thl. des entwässerten Salzes und $\frac{1}{2}$ Thl. Cyankalium lieferte 84 bis 84·5 Proc. Blei, dessen Eisengehalt freilich nicht geprüft wurde. Diese Mengen würden 97 bis 97·6 Proc. des gesammten Bleigehalts entsprechen.

Schon früher hatten Percy und Smith ähnliche Versuche gemacht, und bei Anwendung des Verhältnisses $K^+ Fe Cy^6 : Pb S$ die besten Resultate erhalten, d. h. 82·5 bis 82·75 Proc. reducirtes Blei, welches im Maximo 0·84 Proc. Eisen enthielt.

B. Oxydation des Schwefelbleies.

Das Rösten des Bleiglanzes.

Die Vorgänge beim Rösten des Schwefelbleies sind von Plattner¹⁾ sehr genau untersucht worden. Erhitzt man Bleiglanzschlich an der Luft, so entwickelt sich schweflige Säure und es bildet sich Bleioxyd. Jene wird durch den Sauerstoff der Luft theilweise zu Schwefelsäure, und so entsteht schwefelsaures Blei. Die Gewichtszunahme des vorsichtig abgerösteten Bleiglanzes beträgt 3 Proc. und das Resultat ist

Bleioxyd	66·3
Schwefelsaures Blei	36·7
	103·0

d. h. $5 Pb O : 2 Pb SO^4$.

Es darf aber wohl vermuthet werden, dass die Oxydation des Schwefelbleies in der einfachsten Weise so verläuft, dass



so dass 100 Thle. Pb S um 4·4 Thle. am Gewicht zunehmen würden, und die abgeröstete Masse aus

Bleioxyd	62·2
Bleisulfat	42·2
	104·4

bestände.

Die Bildung des Sulfats ist indessen von mehreren Processen abhängig, denn offenbar geht ein Theil des Schwefelbleies durch directe Aufnahme von Sauerstoff in dasselbe über.

Das amorphe Schwefelblei, welches auf nassem Wege gebildet wird, oxydirt sich bei weitem leichter. Nach Rodwell fängt dies schon bei 50° an, und bei 125° kann sich schweflige Säure entwickeln. Hierbei scheint sich zuvörderst schwefligsaures Blei zu bilden, wie aus dem Verhalten zu Säuren hervorgeht. Bisweilen tritt selbst bei solchen Temperaturen ein Verglimmen des Schwefelbleies ein.

¹⁾ Die metallurgischen Röstprocesse. Freiberg 1856. S. 145.

Plattner hat gezeigt, dass das Verhältniss von Oxyd und Sulfat ein ganz anderes ist, wenn das Schwefelblei andere Sulfurete enthält, welche beim Rösten viel schweflige Säure entwickeln. 50 Thle. Bleiglanz und 50 Thle. Schwefelkies gaben:

Bleioxyd	18·3
Bleisulfat	38·5
Eisenoxyd	33·2
	<hr/>
	90·0

Hier ist das Verhältniss: $2 \text{ Pb O} : 3 \text{ Pb SO}_4$, also die Menge des Sulfates bei weitem grösser, und die Oxydation setzt voraus:



Selbst eine kleine Menge anderer Schwefelmetalle vermag das Verhältniss beider Röstproducte wesentlich zu ändern. So fand Plattner, dass ein im Flammofen gerösteter Bleiglanz von Bleiberg aus

Bleioxyd	39·5
Bleisulfat	50·8
Zinkoxyd und Sulfat	7·4
Eisenoxyd	2·1
	<hr/>
	99·8

bestand, und folglich nahezu



war, was den Process



voraussetzt.

Es verdient noch untersucht zu werden, von welchem Einfluss auf die Entstehung der relativen Mengen des Oxyds und Sulfats die Leitung des Röstprocesses selbst ist, worüber gar keine Versuche vorliegen.

Rösten des Bleiglanzes mit Kochsalz. Percy hat gefunden, dass bei vorsichtig geleiteter Operation viel schwefelsaures Natron entsteht, sowie ausserdem Bleichlorid, Bleioxyd und Bleisulfat. Bei Versuchen mit Bleiglanz, dem 50 Proc. Kochsalz beigemischt waren, in einem kleinen Flammofen entwickelten sich etwas schweflige Säure und weisse Dämpfe, und nach längerem Rösten, wobei die Masse theilweise gesintert war, enthielt dieselbe:

Schwefelsaures Natron	15·96
„ Blei	21·04
Chlorblei	13·76
	<hr/>
	50·76

Bei sehr sorgfältiger Leitung des Feuers verflüchtigt sich viel weniger Chlorblei, denn ein anderer Versuch lieferte auf 16 schwefelsaures Natron 29 Thle. von jenem.

Beim Erhitzen gleicher Theile Bleiglanz und Salmiak entwickeln

sich reichlich weisse Dämpfe. Die geschmolzene dunkle Masse besteht aus (40·25 Proc.) Chlorblei und unzersetztem Bleiglanz.

Blei und Kohlenstoff.

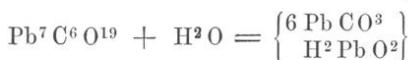
Kohlenstoffblei (Bleicarbonet).

Berzelius zufolge bildet sich ein solches durch Erhitzen von Bleioxyd mit Kohle oder von Cyanblei in verschlossenen Gefässen. Jedoch ist die Existenz eines Carburets dadurch nicht erwiesen, und man hat allen Grund zu glauben, dass jene Körper nur Gemenge von Blei und Kohle seien.

Kohlensaures Blei.

Das durch indirecte Oxydation von Bleiglanz entstandene Weissbleierz ist normales Bleicarbonat, Pb CO_3 . Es krystallisirt im zweigliedrigen System, in einfachen, Zwilling- und Drillingsformen, welche denen des Aragonits (Witherits, Strontianits) isomorph sind. Dasselbe Salz fällt durch Einleiten von Kohlensäure in die Lösung von neutralem essigsäurem Blei (Bleizucker) in krystallinischer Gestalt nieder.

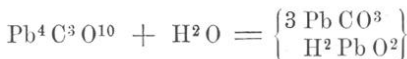
Die Niederschläge kohlensaurer Alkalien in Bleisalzen sind oder enthalten basische Salze, d. h. sie enthalten Wasser und weniger Kohlensäure als das normale Carbonat. Aus den Versuchen H. Rose's¹⁾ folgt: Gleiche Molecüle Bleinitrat und Natroncarbonat geben in der Kälte



Sind die Flüssigkeiten verdünnt, oder geschieht die Fällung concentrirter kochend, so erhält man



Werden verdünnte Auflösungen siedend heiss vermischt, so schlägt sich



nieder.

Alle diese Niederschläge absorbiren beim Trocknen bis 150⁰ etwas Kohlensäure aus der Luft.

Es handelt sich hier wohl nur um Gemenge von normalem Carbonat mit Hydroxyd oder von einem bestimmten basischen Salz mit variablen Mengen des normalen, weshalb die anderweitigen Angaben über die Zusammensetzung solcher Niederschläge theilweise abweichen.

Durch die gemeinschaftliche Wirkung des Wassers, des Sauerstoffs

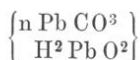
¹⁾ Pogg. Annal. 84, 59.

und der Kohlensäure verwandelt sich das Blei in ähnliche Verbindungen, und man bemerkt sie im Verlauf weniger Jahre an den Krystallen des pattinsonirten Bleies, besonders aber an der Bleiglätte, welche zu einem weissen Pulver zerfällt, daher solche Präparate in Sammlungen luftdicht eingeschlossen aufbewahrt werden müssen.

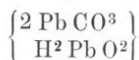
Bleiweiss ist ein analoges Bleicarbonat, dessen Anwendbarkeit und deckende Kraft hauptsächlich auf seiner amorphen Beschaffenheit beruhen. Die verschiedenen Methoden seiner Darstellung lassen sich darauf zurückführen, dass basisch essigsäures Blei durch Kohlensäure zersetzt wird. Bei der ältesten, der holländischen Methode werden Bleiplatten in Essig in bedeckte Töpfe gebracht, welche in eine Umhüllung von Mist oder Lohe versenkt werden. Diese Methode ist mit unwesentlichen Modificationen noch vielfach im Gebrauch. — Die französische Methode, welche Thénard ihre Entstehung verdankt, und im Anfang dieses Jahrhunderts zu Clichy bei Paris im Grossen durchgeführt wurde, besteht darin, dass man Essig mit Bleiglätte bis zur Sättigung kocht, und in die Lösung des basisch essigsäuren Bleies Kohlensäure leitet, bis die Flüssigkeit neutral ist, worauf sie von Neuem mit Bleiglätte behandelt wird. Dieses Verfahren wird vielfach abgeändert; an einzelnen Orten (Burgbrohl am Laacher See) bedient man sich der aus dem Erdinnern reichlich hervordringenden Kohlensäure. Dagegen ist die österreichische Methode, deren Producte eines grossen Rufes geniessen, der holländischen nahe verwandt. In den Herbert'schen Fabriken in Kärnthen (Klagenfurt und Lavantthal) werden gebogene Platten von Villacher Blei (von Bleiberg) auf Latten über dicke Holzkufen in stark geheizten Kammern aufgehängt. In diesen Kufen befindet sich eine warme gährende Flüssigkeit, für welche die schlechteren Sorten Rosinen des Handels, sowie der Obstmost jener Gegend verwendet werden.

Es würde die Aufgabe eines technologischen Werkes sein, die Details der Bleiweissfabrikation zu beschreiben. In Deutschland pflegt man reines Bleiweiss als Kremser Weiss zu bezeichnen, Gemische mit feingemahlenem Schwerspath aber als Venetianer-, Hamburger- etc. Weiss.

Die Zusammensetzung des Bleiweisses unterliegt gewissen Schwankungen; immer aber lässt sie sich durch



ausdrücken. Nach J. A. Phillips ist $n = 5 - 3 - 2$, nach Mulder und Hochstetter ist es in der Regel



d. h. dieselbe Verbindung, welche aus Bleiaufösungen durch einen Ueberschuss von kohlensaurem Natron gefällt wird.

Da gutes Bleiweiss unter dem Mikroskop kein Zeichen von krystallinischer Beschaffenheit verräth, so darf man schliessen, dass es nicht

freies normales Carbonat enthält. Bei 170° ist es nach Phillips reines Bleioxyd¹⁾.

Blei und Chlor.

- Chlorblei, $PbCl^2$.

Eine kleine Menge kommt in den Fumarolen der Vesuvlaven aus der Tiefe und schlägt sich auf der Oberfläche nieder. Es ist der Cotunit der Mineralogen.

Chlor und Blei verbinden sich direct ohne Feuererscheinung. Durch Kochen von Blei mit Chlorwasserstoffsäure oder durch Einwirkung dieser auf jenes an der Luft entsteht es langsam. Besser eignet sich die Behandlung von Bleioxyd (oder eines der höheren Oxyde) mit der Säure oder die Fällung einer Bleiauflösung mit ihr oder irgend einem löslichen Chlorid. Es ist stets ein deutlich krystallisirter Körper, der von gleicher Beschaffenheit erhalten wird, wenn man Schwefelblei mit Chlorwasserstoffsäure erhitzt. Es bedarf 135 Thle. Wasser (126 nach Pattinson) von 12·5° und 30 Thle. (oder 32 nach dem Genannten) kochendes Wasser zur Lösung. Durch Chlorwasserstoffsäure wird es aus seiner Lösung gefällt. Es schmilzt vor dem Glühen, greift die Tiegel nicht an, und erstarrt zu einer weissen, durchscheinenden Masse (Hornblei). Sein Volumgewicht ist 5·682. In der Glühhitze ist es flüchtig und sublimirt; bei Luftzutritt entsteht durch Bildung von Bleioxyd ein gelbes basisches Chlorid. Durch Glühen mit Kalk und Kohle wird es reducirt, wiewohl dabei leicht ein Theil sich verflüchtigt; besser dient schwarzer Fluss. Beim Erhitzen mit Schwefel soll sich nach Berthier Chlorschwefel und eine Verbindung von Chlorblei und Schwefelblei bilden. Nach Demselben schmilzt es überhaupt mit Schwefelblei leicht zusammen. Digerirt man frisch gefälltes Schwefelblei mit einer Lösung von Chlorblei, so entsteht eine gelbe oder rothe Verbindung beider, ähnlich oder identisch der, welche beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Chlorbleilösungen im Anfang sich bildet. Nach Göbel wird Chlorblei durch Kohlenoxyd vollständig reducirt.

Basisches Chlorblei.

(Bleioxychlorid.)

In der Natur kommen zwei Verbindungen dieser Art vor: 1. zu Cromford bei Matlock in Derbyshire der Matlockit, $Pb^2Cl^2O = PbCl^2 + PbO$, in viergliedrigen Krystallen von gelblicher oder grünlicher Farbe und Diamantglanz, und 2. an den Mendiphills in Somersetshire

¹⁾ Es mag bemerkt werden, dass manches Bleiweiss Spuren von essigsau-rem Blei enthält.

und bei Brilon in Westphalen der Mendipit, $Pb^3Cl^2O^2 = PbCl^2 + 2PbO$, in Massen, die nach einem Prisma von $102^{\circ} 36'$ sehr gut spaltbar sind. Durch Wasser werden diese Oxychloride, wenigstens der Matlockit, nach meinen Versuchen¹⁾ in Chlorblei und Bleioxyd zersetzt.

Beide erhält man künstlich durch Zusammenschmelzen des Oxyds und Chlorids in den richtigen Verhältnissen. Behandelt man Chlorblei mit einer Auflösung von essigsauerm Blei, so verwandelt es sich in $PbCl^2 + PbO$.

Dieselbe Verbindung ist in neuerer Zeit zuerst von Pattinson als weisses Pigment fabrikmässig dargestellt worden, und Percy giebt, nach der Mittheilung von Lowthian Bell, eine Beschreibung der Fabrikation, wie sie seitens der Washington Chemical Company in Durham stattfindet.

Bleiglanz wird mit Chlorwasserstoffsäure (der Sodafabriken) 30 bis 40 Stunden in einer eigenen Vorrichtung zusammengerieben, wonach der grösste Theil in Chlorblei verwandelt ist, während das Unzersetzte neben Bleisulfat, Quarz u. s. w. das Silber des Bleiglanzes enthält. Das rohe Chlorid lässt man in hölzerne Gefässe mit Rührvorrichtungen ab, zieht die saure Flüssigkeit ab, und wäscht das Chlorid mit kaltem Wasser, bis die Flüssigkeit nicht mehr auf Eisen reagirt, wozu 6 bis 8 Wäsungen gehören. Es löst sich hierbei wenig Chlorblei auf, und dies wird durch Zusatz der sauren Rohlauge wiedergewonnen, deren Chlorwasserstoffsäure das aufgelöste Chlorblei abscheidet. Dann wird das gereinigte Chlorblei durch zufließendes heisses Wasser unter stetem Umrühren aufgelöst, worauf man die unzersetzten Theile sich absetzen lässt. Eine Tonne Chlorblei bedarf 40 000 Cubikfuss heissen Wassers zur Lösung. Die Fällung des Oxychlorids geschieht durch Kalkwasser mit der Vorsicht, dass die Flüssigkeit etwas bleihaltig bleibt, weil erfahrungsmässig ein Gehalt an überschüssigem Bleioxyd ein Präparat giebt, welches am Licht gelblich wird. Gleichzeitig aber wird durch Soda ein wenig Carbonat ihm beigemengt, damit es, mit Oel angerieben, nicht hart werde. Nach Abscheidung des Oxychlorids von der Flüssigkeit bringt man es in Trockenräume. Es besitzt ein schönes Weiss, eine feine, seidenglänzende Textur und hat ein Volumgewicht = 7.04.

Eine Verbindung $Pb^4Cl^2O^3 = PbCl^2 + 3PbO$ entsteht direct durch Zusammenschmelzen als blättrige, blassgelbe Masse. Schon Scheele hatte gefunden, dass Bleioxyd mit Kochsalz und Wasser ein weisses Oxychlorid neben ätzendem Natron liefert, was später von Vauquelin und Anderen bestätigt wurde. Es scheint, dass das Product identisch ist mit dem, welches aus basisch essigsauerm Blei durch Kochsalz (oder aus Chlorblei durch Ammoniak) gefällt wird, und welches nach Berzelius $PbCl^2 + 3PbO + H^2O$ ist.

Da Chlorblei und Bleioxyd in jedem Verhältniss zusammenschmel-

¹⁾ Pogg. Annal. 85, 144.

zen, so ist es fraglich, ob das von Döbereiner so dargestellte orange-gelbe $\text{Pb}^6\text{Cl}^2\text{O}^5 = \text{PbCl}^2 + 5\text{PbO}$ eine bestimmte Verbindung ist.

Schmilzt man 1 Thl. Salmiak mit 10 Thln. Massicot (Mennige, Bleiweiss), so erhält man eine gelbe, blättrig-krystallinische Masse, Casseler Gelb genannt. Digerirt man Bleioxyd mit Kochsalz und Wasser, scheidet das weisse Oxychlorid ab, wäscht, trocknet und schmilzt es, so erhält man Turner's Patent-Gelb. Dies ist wohl identisch mit dem oben-erwähnten, während man das Casseler Gelb für $\text{PbCl}^2 + 7\text{PbO}$ hält.

Eine Verbindung von Chlorblei und kohlen-saurem Blei ist das zu Matlock und bei Tarnowitz vorkommende Bleihornerz, $\text{PbCl}^2 + \text{PbCO}^3$, in viergliedrigen Formen krystallisirend. Es soll sich auch aus beiden Salzen durch Kochen mit Wasser darstellen lassen, wird aber nach meinen Versuchen¹⁾ durch Wasser zersetzt.

Blei und Stickstoff.

Salpetersaures Blei.

Aus Salpetersäure und Blei, Bleioxyd und Carbonat erhält man leicht ein in regulären Oktaedern krystallisirtes normales Nitrat, PbN^2O^6 , bald in weissen opaken, bald in farblosen durchsichtigen Krystallen. Den älteren Angaben, wonach 1 Thl. sich in 8·5 Thln. Wasser lösen soll (Berzelius), stehen neuere Versuche gegenüber, welche 1·99 Thle. bei 17·5° (Karsten), 1·71 bei 22·3° (Kopp), 1·79 bei 19 bis 20° (Hauer), 2·07 bei 10° (Kremers) ergaben. Salpetersäure schlägt es aus der Lösung theilweise nieder. In der Hitze decrepirt und schmilzt es, und zersetzt sich schliesslich in Bleioxyd, Untersalpetersäure und Sauerstoff.

Die basischen Nitrate gleichwie die Nitrite des Bleies erfordern neue Untersuchungen.

Blei und Phosphor.

Phosphorblei.

Pelletier hatte durch Zusatz von Phosphor zu geschmolzenem Blei eine geschmeidige, etwa 15 Proc. Phosphor enthaltende Verbindung dargestellt. Aus seinen Versuchen schien überdies hervorzugehen, dass Phosphorsäure in der Hitze durch Blei reducirt werde, eine Thatsache, welche in Percy's Laboratorio durch Cloud bestätigt ist. Es entweicht dabei Phosphor, aber es entsteht kein Phosphorblei, sondern das reducirt Blei war frei von Phosphor; die gleichzeitig entstandene glasige graue bis weisse Schlacke ist phosphorsaures Blei. Schon Landgrebe hatte Blei in der Schmelzhitze mit nur 3 Proc. Phosphor verbinden können. Cloud

¹⁾ Pogg. Annal. 85, 141.

hat amorphen Phosphor mit geschmolzenem Blei unter Anthracitpulver behandelt; als es in eine Form gegossen wurde, brannte an der Oberfläche überall Phosphor heraus; die feste blasige Masse roch nach Phosphor, allein die dichten Theile waren reines Blei.

Nach H. Rose giebt Phosphorwasserstoff in Bleizuckerlösung einen braunen Niederschlag, welcher vor dem Löthrohr ein Phosphorflämmchen zeigt und sich in krystallisirtes Phosphat verwandelt. Erhitzt man Chlorblei in Phosphorwasserstoffgas, so bilden sich Phosphor, Chlorwasserstoff und metallisches Blei¹⁾.

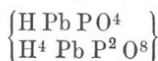
Die angeführten Thatsachen scheinen zwar zu zeigen, dass sich Phosphorblei in der Hitze nicht darstellen lässt, indessen möchte es sich hier ähnlich wie mit dem Stickstoffeisen verhalten. Bei angemessener Temperatur entsteht die Verbindung, bei höherer wird sie zersetzt. Der Glührückstand von phosphorigsaurem Blei enthält jedenfalls etwas Phosphorblei²⁾.

Phosphorsaures Blei.

I. $Pb^3 P^2 O^8$ entsteht durch Fällung von essigsauerm Blei durch gewöhnliches Natronphosphat, $HNa^2 PO^4$, wobei die Flüssigkeit sauer wird, auch bei Zusatz freier Essigsäure, ferner durch EINTRÖPFELN des Nitrats in das überschüssige Phosphat. Ein weisser, pulveriger Niederschlag, der, bei 130^0 getrocknet, wasserfrei ist, auf der Kohle vor dem Löthrohr sich in $Pb^2 P^2 O^7$ und reducirtes Blei verwandelt.

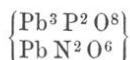
II. $(HPb) PO^4$ entsteht nach Heintz durch Vermischen heisser Lösungen von Bleinitrat und Phosphorsäure; ein perlmutterglänzendes Salz. Dasselbe Salz soll auch aus phosphorsaurem Natron und überschüssigem Bleisalz entstehen (Mitscherlich), es bildet dann aber ein weisses Pulver. Es schmilzt vor dem Löthrohr ohne Reduction, und die Masse bildet unter Erglügen eine vielfach facettirte Kugel von Bleipyrophosphat $Pb^2 P^2 O^7$.

Durch Zusatz von Chlorbleilösung zu überschüssigem $H^2 Na PO^4$ erhielt Berzelius einen Niederschlag, welcher



zu sein scheint.

Unter Umständen ist das gefällte Phosphat ein Doppelsalz mit dem angewandten Bleisalz. So behauptet Gerhardt, dass beim EINTRÖPFELN von gewöhnlichem Natronphosphat in überschüssiges Bleinitrat die Verbindung

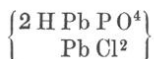


¹⁾ H. Rose in Pogg. Annal. 24, 326, 334. 132, 489.

²⁾ Rammelsberg, a. a. O.

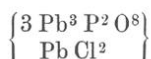
niederfalle¹⁾. Nach Heintz jedoch sind die Niederschläge aus beiden Salzen salpetersäurefrei, ausser bei Gegenwart von viel freier Salpetersäure.

Setzt man zu überschüssiger kochender Lösung von Chlorblei ein Alkaliphosphat, so entsteht nach Gerhardt ein krystallinischer Niederschlag



allein Heintz fand in einem solchen Niederschlag nur 1·7 Proc. Chlor.

Dagegen ist der im sechsgliedrigen System krystallisirende und dem Apatit isomorphe Pyromorphit eine bestimmte Verbindung



in welcher häufig kleine Mengen von $\text{Pb}^3 \text{ As}^2 \text{ O}^8$, selbst von $\text{Ca}^3 \text{ P}^2 \text{ O}^8$ als isomorphe Beimischungen sich finden.

Das Pyrophosphat, $\text{Pb}^2 \text{ P}^2 \text{ O}^7$, entsteht durch Schmelzen von H Pb PO^4 , wie schon bemerkt. Das Metaphosphat, $\text{Pb P}^2 \text{ O}^6$, ist ein weisser Niederschlag.

Wegen des nicht seltenen Vorkommens des Pyromorphits unter den Bleierzen ist das Verhalten der Bleiphosphate von metallurgischem Interesse.

$\text{Pb}^3 \text{ P}^2 \text{ O}^8$ wird durch Kohle in der Glühhitze vollständig zu Blei reducirt.

Nach Percy schmilzt es mit Kohle erst in starker Hitze, und giebt 74·3 bis 75·9 Proc. phosphorfreies Blei statt der berechneten 76·57 Proc.²⁾ Schwarzer Fluss ist ein leichtes Reductionsmittel für die Bleiphosphate.

Auch durch Eisen oder ein Gemenge von Eisenoxyd und Kohle werden die Bleiphosphate leicht reducirt, wobei Phosphoreisen entsteht.

Nach Berthier, gleichwie nach neueren Versuchen von Cloud, üben Bleiphosphat und Schwefelblei in der Hitze keine gegenseitige Wirkung aus.

Blei und Arsen.

Arsenblei.

Eine Legirung beider bildet sich direct oder durch Einwirkung von arseniger Säure auf glühendflüssiges Blei, wobei entweder Bleioxyd oder Bleiarseniat entstehen, was durch einen Zusatz von Kohle sich vermeiden lässt. In den Schrotgiessereien stellt man ein solches Arsenblei dar, und

¹⁾ Aus der Auflösung von Bleiphosphat in Salpetersäure krystallisirt nach Berzelius beim Abdampfen gleichfalls ein Doppelsalz, welches freilich $\text{Pb}^2 \text{ P}^2 \text{ O}^7 + \text{Pb N}^2 \text{ O}^6$ sein soll. ²⁾ Percy bezeichnet durch einen Irrthum dieses Salz als Metaphosphat, $\text{Pb P}^2 \text{ O}^6$, welches nur 56·7 Proc. Blei enthält.

setzt ein wenig desselben dem geschmolzenen Blei hinzu, weil die Körner des Schrots dadurch kugelförmig werden.

Ein Arsengehalt macht das Blei leichtflüssig, aber auch härter und spröder, und ertheilt ihm einen krystallinischen, dunkelgrauen Bruch. Nach Berthier hält das Blei im Weissglühen höchstens 15·5 Proc. Arsen zurück, einer Legirung $Pb^2 As$ entsprechend, wogegen Fournet behauptet, das Blei verliere bei jener Temperatur den ganzen Arsengehalt.

Cloud hat im Laboratorio Percy's reines Blei mit Arsen zusammengeschmolzen.

I. Aus gleichen Theilen beider entstand eine spröde, krystallinische Legirung, welche an der Luft schwarz anlief, und 20·73 Proc. Arsen enthielt, also etwa $Pb^4 As^3$ ¹⁾ war.

II. Blei, mit 1 Proc. Arsen, gab ein sprödes, feinkörniges Metall.

III. Auf Zusatz von 0·5 Proc. war das Blei noch brüchig, heller als das vorige und viel weicher.

IV. In 1 Thl. unter Kohlen geschmolzenen Bleies wurden 2 Thle. Arsen eingetragen, und das Ganze zum vollständigen Fluss gebracht. Nach dem Ausgiessen wog die Legirung 1·6 Thle.; sie war spröde, sehr krystallinisch dunkelgrau, lief schnell an, und enthielt 38·55 Proc. Arsen (berechnet 37·5), war also $Pb^3 As^5$ ²⁾.

V. Auf 100 Thle. geschmolzenes Blei wurden 32 Thle. arsenige Säure geschüttet, und ein leerer Tiegel verkehrt darüber gedeckt. Das Product war hart, brüchig, feinkörnig und von einer gelben Schlacke begleitet.

Es ist nicht ersichtlich, warum die Versuche I. und IV., in welchen ein bedeutender Ueberschuss an Arsen sich verflüchtigt haben muss, so verschiedene Resultate gegeben haben. Offenbar ist die Temperatur und Schmelzdauer der Grund, über welche keine weiteren Angaben gemacht sind. Auch ist durch diese Versuche der Widerspruch zwischen Berthier's und Fournet's Angaben nicht aufgeklärt.

Nach Berthier verliert Arsenblei durch Schmelzen mit Eisen seinen Arsengehalt vollständig. Nach Demselben wird Arsen durch ein Uebermaass von Bleiglätte in arsenigsaures Blei verwandelt.

Was den Arsengehalt im Schrot betrifft, so hat Smith in einer Sorte (Nro. I.) 0·133 Proc. Arsen und 0·03 Proc. Kupfer, in einer andern (Nro. VI.) 0·1157 Proc. Arsen und 0·284 Proc. Kupfer gefunden.

Arsensaures Blei.

$Pb^3 As^2 O^8$ fällt nieder, wenn man essigsaures Blei durch $H Na^2 As O^4$ fällt, wobei die Flüssigkeit sauer wird. Graham stellte es auch mittelst $Na^3 As O^4$ dar. Ein weisses, in der Hitze gelbes, schmelzbares Pulver. $H Pb As O^4$, ist der Niederschlag, welcher durch Eintröpfeln von $H Na^2 As O^4$

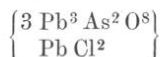
1) Nicht $Pb^3 As^2$, wie Percy annimmt. 2) Nicht $Pb As^2$, wie Percy glaubt, worin 42 Proc. As.

in überschüssigem Bleinitrat entsteht (Berzelius, Mitscherlich). Auch freie Arsensäure bewirkt seine Bildung. Salkowski behauptet, es werde durch Zusatz des Natronphosphats zu essigsauerm Blei gefällt, und verliere bis 150° nichts am Gewicht. Es schmilzt leichter als das vorige.

Ueber die Schmelzproducte von Bleiglätte und arseniger Säure oder Arsensäure s. S. 13.

Die Arsenite und Arseniate des Bleies werden durch Erhitzen mit Alkalicarbonaten vollständig zersetzt. Durch Kohle oder schwarzen Fluss werden sie reducirt. Beim Glühen einer Mischung von Arsenblei und arsensaurem Blei entweicht arsenige Säure.

Eine Verbindung von arsensaurem Blei und Chlorblei ist der Mimetesit,



dem Pyromorphit (und Apatit) vollkommen isomorph, und in Folge dessen oft etwas Phosphorsäure, bisweilen Kalk enthaltend.

Blei und Antimon.

Es lässt sich behaupten, dass Antimon ein fast nie fehlender Bestandtheil, selbst der reinsten, raffinirten Bleisorten ist. So enthält

Englisches (best selected)	0·015 Proc. (Streng)
Villacher	0·026 " "
Stolberger (dopp. raff.)	0·007 " "
Eschweiler (desgl.)	0·053 " "
Freiberger (raffinirt)	0·02 bis 0·1 Proc. (Plattner) ¹⁾
Oberharzer Frischblei	0·17 bis 0·34 " (Streng) ²⁾
Desgleichen	0·057 bis 0·274 Proc. (Streng)

Beim Abtreiben des silberhaltigen Bleies sind die ersten Portionen der Glätte, welche man Abzug und Abstrich nennt, sehr reich an Antimon. Das aus ihnen durch Frischen dargestellte Hartblei, welches namentlich für den Letternguss dient, ist im Wesentlichen eine Legirung beider Metalle, deren Antimongehalt allerdings ganz veränderlich ist, und bei dem Oberharzer 14 bis 18 Proc. nach Kast, 18·14 bis 25·4 Proc. nach Streng beträgt³⁾.

Blei und Antimon schmelzen leicht zusammen. Das Blei wird durch Antimon leichtflüssiger, härter und spröde. Eine Legirung Pb^2Sb ist nach Fournet blauweiss, blättrig und in der Weissglühhitze beständig, und PbSb verliert in dieser Temperatur nur wenig Antimon. Nach Heeren ist Blei, welches $\frac{1}{4}$ Antimon enthält, noch dehnbar, aber hart.

¹⁾ Und Arsen. ²⁾ In neuester Zeit ist jedoch das Blei viel reiner; das Oberharzer enthält öfter nur 0·003 Proc. Antimon. (Vergl. die späteren Abschnitte und die dort mitgetheilten Bleianalysen.) ³⁾ Das Weitere in dem Abschnitt über die Zusammensetzung der verschiedenen Bleisorten.

Nach Riche¹⁾ sind alle Antimonbleilegirungen sehr zum Krystallisiren geneigt. Derselbe hat die Grösse der Volumänderung bestimmt, welche bei der Bildung derselben stattfindet. Z. B.:

	V. G.		Differenz
	gefunden	berechnet	
Pb Sb ⁴	7·214	7·237	— 0·023
Pb Sb ³	7·361	7·385	— 0·024
Pb Sb ²	7·622	7·651	— 0·029
Pb Sb	8·233	8·271	— 0·038
Pb ² Sb	8·999	9·046	— 0·047
Pb ³ Sb	9·502	9·510	— 0·008
Pb ⁴ Sb	9·817	9·819	— 0·002
Pb ⁵ Sb	10·040	10·040	0
Pb ⁶ Sb	10·211	10·206	+ 0·005
Pb ⁷ Sb	10·344	10·335	+ 0·009
Pb ⁸ Sb	10·455	10·438	+ 0·017
Pb ⁹ Sb	10·541	10·521	+ 0·020
Pb ¹⁰ Sb	10·615	10·592	+ 0·023
Pb ¹¹ Sb	10·673	10·652	+ 0·021
Pb ¹² Sb	10·722	10·702	+ 0·020
Pb ¹³ Sb	10·764	10·746	+ 0·018
Pb ¹⁴ Sb	10·802	10·785	+ 0·017
während			
Pb	11·364		
Sb	6·641		

gefunden waren.

Eine ähnliche Versuchsreihe verdanken wir Matthiessen²⁾.

Das Letternmetall enthält 17 bis 22 Proc. Antimon; man benutzt indessen jetzt häufig zinnhaltige härtere Legirungen für diesen Zweck, deren später bei der Metallurgie des Zinns gedacht werden soll.

Antimonsaures Blei.

Bleiantimoniate erhält man durch Fällung antimonsauren Kalis mittelst Bleisalzen oder bei der Oxydation von Antimonblei, sei es durch Rösten oder durch Salpetersäure. Antimonsaures Blei macht einen Bestandtheil der als Abstrich und Abzug bezeichneten Producte der Treibarbeit aus. Alle diese Salze sind weiss oder gelb, nach dem Erhitzen selbst braun, und werden von Salpetersäure unvollständig zersetzt. Nach R. Smith verliert wasserfreies antimonsaures Blei beim Weissglühen unter der Muffel, während es schmilzt, 13·76 Proc. und bildet eine harte, braunrothe Masse.

¹⁾ C. rend. 55, 143.

²⁾ Pogg. Ann. 110, 21.

Als Neapelgelb (Giallolino) ist eine gelbe Farbe bekannt, welche durch mässiges Glühen von Brechweinstein, salpetersaurem Blei und Kochsalz und Auslaugen mit Wasser bereitet wird. Weniger schön erhält man es durch Glühen von Antimonblei mit Kochsalz und Salpeter. Man kennt die Zusammensetzung des Bleiantimoniats nicht, welches diese Farbe darstellt.

Beim Erhitzen antimonhaltigen Bleies an der Luft wird das Antimon vorzugsweise oxydirt, indem sich antimonsaures Blei bildet. Hierauf basirt das später zu beschreibende Weichmachen des Bleies. Die hierbei fallenden Schlacken hat Dick zur Fabrikation von Neapelgelb zu benutzen gesucht, indem er sie im Flammofen erst schwächer, dann stärker glüht, hierauf mit der Hälfte Kochsalz mischt und mit Wasser auslaugt. Unter Umständen soll die calcinirte Masse auch mit einer Säure behandelt werden.

Percy fand in einer gelben Glasur auf Steinen aus den Ruinen von Babylon Antimon und Blei.

Blei und Tellur.

PbTe kommt am Altai in nach dem Würfel spaltbaren Massen von gelblich weisser Farbe vor. Beide Elemente schmelzen leicht zusammen. Sie sind Bestandtheile von Blättererz und Weissstellur.

Blei und Selen.

PbSe findet sich rein, gleichwie mit anderen Selenmetallen gemischt, am Harz.

Blei und Chrom, Vanadin, Molybdän, Wolfram.

Ueber Legirungen des Bleies mit diesen Elementen ist nichts Sicheres bekannt. Die Salze werden bei Gelegenheit der Bleierze erwähnt werden.

Blei und Kupfer.

Der alte und theoretisch sehr interessante, jetzt aber aufgegebene Saigerprocess, die Entsilberung des Kupfers durch Blei, lenkte schon längst die Aufmerksamkeit auf das Verhalten der Legirungen von Blei und Kupfer.

Es ist Thatsache, dass Kupfer sehr viel Blei enthalten kann (Schwarzkupfer bis 20 Proc.) und dass kupferhaltige Glätte beim Frischen kupferhaltiges Blei giebt. Reich¹⁾ hat beobachtet, dass ein solches, bei mög-

¹⁾ J. f. pr. Chem. 78, 35.

lichst niedriger Temperatur geschmolzen, ein nur 0·08 Proc. Kupfer enthaltendes Blei liefert, während in dem ungeschmolzen bleibenden Theil (den Schlickern) 5 Proc. Kupfer enthalten sind. Wird dieser Theil für sich wiederum erhitzt, so zerfällt er in flüssiges Blei mit 0·4 Proc. Kupfer und einen festen Rest mit 20 Proc. Kupfer. Auch beim Pattinsoniren erhaltenes kupferhaltiges Blei verhält sich beim Saigern ähnlich. Es folgt hieraus, dass Kupferbleilegirungen durch passende Temperaturen in leichtflüssiges kupferarmes und strengflüssiges kupferreiches Blei sich sondern.

Schmilzt man Kupfer und Blei zusammen, und lässt die Legirung rasch erkalten, so erscheint sie homogen. Wird sie aber bis zu einem gewissen Punkte erhitzt, so fließt überall ein kupferhaltiges Blei aus und es bleibt eine poröse feste Masse von bleihaltigem Kupfer übrig. Hierauf beruhte eben die Saigerung, bei welcher das Silber des Kupfers, wenigstens theilweise, dem ausfließenden Blei folgte. Wir verdanken Karsten eine Untersuchung der Vorgänge beim Saigerprocess¹⁾, bei welchem das Verhalten der Bleikupferlegirung eine so wesentliche Rolle spielt. Einer alten Erfahrung zufolge ist das zweckmässigste Verhältniss: 1 Thl. Kupfer gegen $3\frac{1}{3}$ bis $3\frac{2}{3}$ Thle. Blei (3 : 10 bis 3 : 11); eine solche Legirung besteht aus

3	Kupfer	=	23·08	3	=	21·43
10	Blei	=	76·92	11	=	78·57
<u>13</u>			<u>100</u>	<u>14</u>		<u>100</u>

Es ist interessant zu sehen, dass diese durch die Erfahrung ausgemittelten Verhältnisse die je eines Atoms sind, denn

1 At. Kupfer	=	63·4	=	1	=	3	=	23·45
1 „ Blei	=	207	=	3·265	=	9·8	=	76·55
								<u>100</u>

Die Frischstücke, d. h. die durch Zusammenschmelzen erhaltene röthlich graue Legirung, erhält beim Ablöschen in Wasser rothe und graue Flecke.

Lampadius untersuchte eine solche Legirung, welche in einen senkrechten Cylinder gegossen und langsam abgekühlt war. Er fand

	Cu	:	Pb
im oberen Drittel . . .	75·04		17·10
in der Mitte	30·11		66·00
im unteren Drittel . . .	5·01		92·12

Hieraus ergibt sich die sehr ungleiche Zusammensetzung des Ganzen, welche zu oberst Cu^{14}Pb , in der Mitte Cu^3Pb^2 , unten CuPb^6 , wenigstens annähernd, entspricht.

Karsten ist der Ansicht, dass die abzusaigernde Legirung in

¹⁾ Abh. der Ak. d. Wiss. zu Berlin. 1824.

$Pb^{12}Cu$, welches als Werkblei ausfliesst, und in $PbCu^{12}$, welches in Form der Kienstöcke zurückbleibt, sich spalte, weil der Kupfergehalt jener 2 bis 3 Proc., der Bleigehalt dieser 20 bis 30 Proc. beträgt. Es ist nämlich

	$Pb^{12}Cu$	$PbCu^{12}$
Blei	97·5	21·4
Kupfer	2·5	78·6

Natürlich ist die Zahl 12 nicht mit Sicherheit aus dem Saigerprocess selbst abzuleiten.

Die Kienstöcke lassen, wenn sie einer bestimmten Glühhitze ausgesetzt, und dann in Wasser getaucht werden, noch eine gewisse Menge kupferhaltiges Blei ausfliessen, dessen Kupfergehalt nach Karsten 2·9 Proc. beträgt.

Alle Bleikupferlegirungen sind der Oxydation an der Luft weit mehr unterworfen als die Metalle für sich. Percy beschreibt eine solche aus 1 Thl. Kupfer (2·2 Proc. Silber enthaltend) und 3 Thln. Blei dargestellte Legirung, welche nach 23 Jahren grösstentheils oxydirt war. Sie hatte sich äusserlich mit einer grauen, und darunter mit einer gelbbraunen Schicht überzogen, welche letztere 81·59 Blei, 9·48 Kupfer, 0·78 Silber, 6·28 Sauerstoff, 1·47 Kohlensäure und 0·32 Wasser enthielt. Das Blei hatte sich also in weit grösserem Verhältniss als das Kupfer oxydirt. Die äussere oxydirte Schicht bestand aus 78·06 Bleioxyd und 14·4 Kupferoxyd.

Blei und Zink.

Einige Bemerkungen über das Verhalten beider Metalle sind schon beim Zink¹⁾ angeführt worden. So weit es für Parkes's Entsilberungsprocess in Betracht kommt, wird es bei diesem erwähnt werden.

Blei und Eisen.

Vergl. die Metallurgie des Eisens²⁾.

Blei und Mangan.

Berthier reducirte ein Gemenge von Bleioxyd und Manganoxydul durch Kohle und erhielt einen glänzenden, geschmeidigen, feinkörnigen Regulus, allein es ist hieraus nicht ersichtlich, ob derselbe eine wirkliche Legirung beider Metalle war. Bei Versuchen, welche auf Percy's Veranlassung durch Hochstetter ausgeführt wurden, ein Gemenge von Beioxyd und Mangancarbonat im Kohlentiegel zu reduciren, scheint lediglich ein Gemenge von Blei und kohlehaltigem Mangan entstanden zu sein.

¹⁾ Bd. I, 561. ²⁾ Bd. II, 222.

Blei und Kalium.

Gay-Lussac und Thénard fanden, dass Blei und Kalium leicht zusammenschmelzen. Die Legirung wird leichtflüssig, spröde und feinkörnig beschrieben. An der Luft oxydirte sie sich, Wasser zersetzte sie mit Heftigkeit und schied dabei weiches Blei ab.

Vauquelin erhielt durch Glühen von Bleioxyd mit Weinstein ein graues, faseriges Metall, dessen frische Oberfläche alkalischen Geschmack zeigte und feuchtes Lackmuspapier bläute¹⁾, das aber Wasser nicht zersetzte. Nach Serullas giebt ein Gemisch von 5 Thln. Bleioxyd und 3 Thln. schwarzem Fluss ein weisses, sprödes, kaliumhaltiges Blei.

Cloud glühte Mennige mit verkohltem rohen Weinstein, und fand in dem reducirten Blei 0·523 Proc. Kalium.

Blei und Natrium.

Eine Legirung aus gleichen Volumen ist nach Gay-Lussac und Thénard etwas dehnbar, blaugrau, feinkörnig und von der Schmelzbarkeit des Bleies. Sie oxydirt sich langsam an der Luft und zeigt in Wasser keine Gasentwicklung. Bei der dreifachen Menge Blei war die Legirung, was sehr sonderbar erscheint, leichter oxydirbar und zersetzte Wasser.

Versuche von Tookey in Percy's Laboratorio haben gelehrt, dass 1 Thl. Natrium und 4·3 Thle. Blei eine sehr spröde, krystallinische, jedoch anscheinend nicht homogene Legirung giebt, die Wasser unter Abscheidung von schwammigem oder körnigem Blei zersetzt. In verschiedenen Proben Blei, welche mit Natrium in Tiegeln geschmolzen waren, fand Cloud nur 0·29 bis 0·39 Proc. Natrium.

Bleierze.

Es sind theils Schwefelblei für sich oder in Verbindung mit anderen Schwefelmetallen, theils natürliche Bleisalze (Carbonat, Sulfat, Phosphat u. s. w.).

Geschwefelte Bleierze.

Bleiglanz.

Der Bleiglanz ist das allgemeinste Bleierz, neben welchem alle übrigen kaum in Betracht kommen. Er ist Bleisulfuret, PbS , und seine Haupteigenschaften wurden schon früher (S. 25) angeführt.

¹⁾ Diese Eigenschaft besitzt nach Percy das reinste Blei.

Wir geben hier zuvörderst eine geognostisch-geographische Uebersicht seines Vorkommens.

Das geognostische Vorkommen des Bleiglanzes lässt sich im Ganzen als ein zweifaches bezeichnen, nämlich entweder auf Gängen in den krystallinischen und den paläozoischen Schiefen und dem Bergkalk, begleitet von Silber- und Kupfererzen, von Schwefelkies, Zinkblende und als Gangarten von Quarz, Kalkspath, Flussspath, Schwerspath, Spatheisenstein, oder auf Lagern und Nestern in sedimentären Gesteinen, Kalksteinen, Dolomiten und Sandsteinen, öfters fein eingesprengt in der Masse der letzteren. Eisensteine, Braunstein und Galmei pflegen Bleiglanzlager zu begleiten. Das Gangvorkommen liefert mitunter sehr grosse und schöne Krystalle (Neudorf am Harz) und noch neuerlich sind Würfel von vier Zoll Kantlänge auf der Grube Bleialf (Eifel) bekannt geworden.

Vorkommen in Deutschland.

Schlesien. In Oberschlesien findet sich der Bleiglanz theils auf den Galmeilagerstätten, theils eingesprengt und in Trümmern im Dolomit des Muschelkalks, theils (bei Tarnowitz) in einer zusammenhängenden Lagerstätte, welche bald an der Grenze des Dolomits und des blaugrauen Sohlenkalksteins, bald auf letzterem, bald auf $\frac{1}{2}$ bis 1 Lachter mächtigen Dolomitbänken ruht. Zuweilen ist es eine abgeschlossene, 1 Zoll bis 2 Fuss mächtige reine derbe Bleiglanzmasse, oder es sind Trümmer im Dolomit, im Brauneisenstein, selbst in einem ockrigen und bituminösen Letten. Die Bleiglanzkrystalle erscheinen öfters oberflächlich angegriffen, und sind von Zersetzungsproducten, Weissbleierz, Tarnovicit, Bleivitriol begleitet. Selbst Schwerspath findet sich, welcher Bleiglanz einschliesst. Das Bleiglanzlager von Tarnowitz bildet eine ganz flache, nach N. W. geöffnete Mulde, welche sich über eine Quadratmeile ausdehnt. Ihre Erzmittel sind durch ausgedehnte taube Parthien getrennt. Sie wird durch die fiscalische Friedrichsgrube ausgebeutet.

Ein weit älterer Bleibergbau ist der von Beuthen, welcher, nachdem er längst zum Erliegen gekommen, seit 10 Jahren $\frac{1}{2}$ Meile östlich von Beuthen wieder aufgenommen ist. Hier haben insbesondere die Gruben Bleischarley und Samuelsglück bei Gr. Dombrowa reiche Ausbeute gegeben.

Noch an einzelnen Punkten Schlesiens kennt man das Vorkommen von Bleiglanz.

Sachsen. Der alte Bergbau des Erzgebirges in den Freiberger und anderen Revieren geht auf Gängen im Gneis um, unter deren Gangarten der Schwerspath häufig ist. Neben Bleiglanz sind es gediegen Silber und andere Silbererze, Kupferkies, Schwefel- und Arsenikkies und Zinkblende, welche die Gewinnung von Silber, Blei, Kupfer zur Folge haben. Freiberg, Annaberg, Gersdorf, Glashütte, Johann Georgenstadt, Marienberg, Schneeberg, Schwarzenberg und Zschopau sind Hauptpunkte, in deren Nähe Bleierze gefördert werden.

Harz. Der seit Jahrhunderten blühende Bergbau des Harzes beruht zum grossen Theil auf seinem Reichthum an Bleiglanz, welcher auf Gängen im Thonschiefer vorkommt. Es ist vorzüglich der Oberharz oder die Umgebung der Bergstädte Clausthal, Zellerfeld, Grund, Wildemann, Altenau und Lautenthal der Sitz dieses Bergbaues, der auf den einzelnen Gangzügen (Burgstädter, Rosenhöfer, Zellerfelder Hauptzug u. a.) umgeht. Dagegen sind die Gruben von Andreasberg, welche früher durch ihre Rothgültigerze, Bleiglanze, Kalkspathe und andere Mineralien hochberühmt waren, jetzt weniger ergiebig. Der Rammelsberg bei Goslar am nördlichen Harzrande schliesst in Grauwackenschiefer einen Erzstock ein, ein zum Theil sehr inniges Gemenge von Bleiglanz, Kupferkies, Schwefelkies, Blende etc., welches auf den Hütten des früher sogenannten Communion-Unterharzes zu Gute gemacht wird. Im östlichen Harz wiederholt sich das Erzvorkommen des Oberharzes in der Gegend von Harzgerode (Pfaffen- und Meiseberg bei Neudorf); hier wie dort ist der Bleiglanz von Kupferkies, Bournonit, Fahlerz, Zinkblende u. s. w. begleitet.

Im Mansfelder Kupferschiefer ist hier und da Bleiglanz zu erkennen, aber sein Vorkommen ist ein verbreitetes, wie der Bleigehalt der Mansfelder Kupfersteine beweist.

Thüringen und Hessen. Vereinzelt bei Hildburghausen, Franckenberg und Riechelsdorf.

Nassau. Auf Gängen im Schiefergebirge: Ems, Holzappel, Dillenburg.

Westphalen. Bei Ibbenbüren, bei Bochum im Kohlensandstein, besonders aber auf den Gängen des Siegener Bezirks (Müsen, Stahlberg).

Rheinprovinz. Eigenthümlich ist das Vorkommen des Bleiglanzes, fein eingesprengt im bunten Sandstein (Bleiberg bei Commern unweit Düren) als Knotenerz, und zwar in ausserordentlicher Menge (Grube Meinerzhagen). Ausserdem in der Gegend von Aachen, mit Galmei ähnlich wie in Schlesien; im Moselthale (Bleialf, Bernkastel), bei St. Goar am Rhein, in der Gegend von Oberstein etc.

Baden. Bei Badenweiler auf Gängen an der Grenze des Granits und bunten Sandsteins; im Schapbachthal auf Gängen im Gneis, bei Steinbach, Wildthal, Zähringen, Hochberg, Haslach, Hofgrund, Niedermünsterthal, Todtnau u. s. w. im Schwarzwald.

Württemberg. Im Keupersandstein bei Welzheim; bei Heilbronn, Vaihingen, Horgen, Asperg, Degerloch in Kalksteinen und Mergeln.

Baiern. Bei Erberdorf, Weiding, Hunding, Lahm, Baireuth.

Wir fügen hier die statistischen Nachweise über den Umfang und Betrag des Bleibergbaues im Königreich Preussen im Jahre 1868 bei¹⁾.

Die Menge der geförderten Bleierze war in Kilogrammen:

¹⁾ Ztschr. f. d. pr. Berg-, Hütte- und Salinenwesen, Bd. 17.

I. Oberbergamtsbezirk Breslau.

Friedrichsgrube (fiscalisch)	8 884 550
Anderweitige Gruben	2 163 200

II. Oberbergamtsbezirk Halle.

Strassberg am Harz	8 100
------------------------------	-------

III. Oberbergamtsbezirk Clausthal.

a. Staatswerke.

Berginspektion Clausthal	56 476 750 (Roherze)
	(daraus 6 626 350 Bleierzschlich)
„ Zellerfeld	21 927 350
	(1 125 500 Schlich)
„ Lautenthal	21 345 250
	(1 501 550 Schlich)
„ Silbernaal	22 880 650
	(1 565 500 Schlich)
„ Andreasberg	2 260 000
	(5050 Silberschlich, 55 900 Bleischlich)

b. Communionwerke.

Rammelsberg bei Goslar	{ 4 426 500 rohe Bleierze 2 575 100 Blei- u. Kupfererze

IV. Oberbergamtsbezirk Dortmund.

Ibbenbüren	942 050
Iserlohn (Galmeigruben)	507 600
Revier Werden (Zechen Prinz Wilhelm, Friedrichsglück, Diepenbrock)	283 150
Sonstige Gruben im Regierungsbezirk Arnsberg	36 600

V. Oberbergamtsbezirk Bonn.

a. Rechtsrheinisch.

Vom Staat verliehene Werke (104 Bleigr.)	16 935 050
Standesherrschaft Wittgenstein	164 850
Reviere Siegen und Burbach	1 366 750
Revier Müsen	2 738 750
Revier Olpe	311 650
Reviere Arnsberg und Brilon	3 001 150
Reviere Kirchen, Hamm, Wied	4 110 200
Reviere Unkel, Runderoth, Deutz	5 469 750

b. Linksrheinisch.

Aus 42 Gruben (darunter Grube Gottes- seggen, Revier Commern 2 242 800)	39 753 650
----------------------------------------------------------------------------	------------

c. Regierungsbezirk Wiesbaden.

Revier Diez, Dillenburg, Wiesbaden . . . 6 237 150

Im Ganzen standen im Jahre 1868 188 Gruben mit 19 478 Arbeitern im Betrieb. —

Die Gesamtförderung wird auf 88 584 900 Kilogr. (1 771 698 Ctr.) im Werthe von 4 713 234 Thlr. angegeben.

In demselben Jahre betrug die Production von

	Kilo	Werth
Kaufblei	44 907 600	5 380 536 Thlr.
Gewalzt und in Röhren . .	564 450	81 500 „
Glätte	4 342 800	499 754 „
		<hr/>
		5 961 790 Thlr.

Oesterreich. Zunächst in Böhmen bei Przi Bram, Mies, Bleistadt, Ratiborziz, Joachimsthal und Zinnwald; in Mähren und österreichisch Schlesien; in Oberösterreich in den Salzburger Alpen (Rauris, Gastein) und bei Leogang; in Steiermark bei Zeiring, Schladming u. s. w.; in Kärnthen bei Bleiberg, an der Obir und anderen Stellen im Alpenkalk; in Tyrol Pfunders, Sterzing, Klausen. — In Ungarn bei Schemnitz, im Barscher, Marmaroscher, Szathmaner, Neograder und Liptauer Comitatz; im Banat, in Galizien und der Bukowina.

Grossbritannien und Irland. Reichliches Vorkommen von Bleiglanz auf Gängen und Lagern: Auf Gängen im Thonschiefer in Cornwall und Devonshire; im Kalk in Cumberland, Durham, Northumberland, Derbyshire und Flintshire; im Granit in Lanarkshire, Dumfriesshire und Aberdeenshire; im Gneis in Argyleshire; im Kohlendstein in Lanarkshire, Fifeshire und den Lothians; im alten rothen Sandstein auf den Orkneys¹⁾.

Die vorzüglichsten Localitäten sind:

In England: Huel Mary Ann, Menheniot; East Huel Rose, Newlyn; Tresavean und Poldice, Gwenuap; Penrose; Truro; Liskeard — sämmtlich in Cornwall.

Beeralston in Devonshire.

Ticknil Hall, Leicestershire.

Eyam in Derbyshire.

Craven; Granington; Allenheads und Nenthead in Yorkshire.

Alston; Dufton und Brownly Hill in Cumberland.

Insel Man. Die dortigen Laxey- und Foxdalegruben haben colossale Würfel von 10 Zoll Kantenlänge geliefert.

Shropshire, Merionetshire und Cardiganshire in Wales.

Schottland. Leadhills, Wanlock-Head, Strontian, Inverkeithing.

Irland. Shallen, Tipperary; Knakmahon, Waterford; Glendasane, Wicklow.

¹⁾ Die englischen Fundorte im Mining Almanac für 1850 u. 1851.

Niederlande. Longwilly bei Luxemburg.

Frankreich. Im Elsass: Giromagny, St. Marie aux Mines (Markirchen); Dpt. des Ardennes: Dourbe. Dpt. de la Lozère: Galuzières, Tournel, Montmirat, Saint Sauveur, Villefort, Bahours. Dpt. Isère: Vienne, Chalanches, La Gardette. Dpt. Puy de Dôme: Rosiers, Pontgibaud.

Pyrenäen: Barèges. Dpt. Côtes du Nord: Huelgoet, Poullaouen.

Schweiz. Lauterbrunner-, Medelser Thal und Chur; Bex im Wallis.

Spanien. Schon zu der Römer Zeiten wegen seines Bleireichthums bekannt, scheint noch immer alle anderen Länder Europas hierin zu übertreffen, wiewohl jetzt nur einzelne Localitäten ausgebeutet werden. Im Kalk der Alpujarras, bei Berga und Gador liegen Bleiglanzlager, welche schon 1829 1 Million Centner Erz lieferten. Auch in den Provinzen Jaen (Linares) und Guipuzcoa findet Bleibergbau statt.

Auch in Portugal an mehreren Orten (Joao de Pesqueira, Fentozelo, Guatanilla).

Italien. In den südlichen Kalkalpen (Tretto, Vicenza) und in Savoyen; in Toscana (Val di Castello; Calvi bei Campiglia). Bei Tolfa; auf Sicilien. Reiche Lager von Bleiglanz und Galmei auf Sardinien (M. Poni bei Iglesias u. s. w.).

Schweden. Gustafsberg in Jemtland; in Dalarna, Elfdalen, Stora Kopparberg, Garpenberg, Martanberg, Nya Kopparberg, Sala, Filipstad, Lappland (Nasafjell).

Norwegen: Kongsberg.

Der Bleiglanz Skandinaviens findet sich auf Gängen und auf Kupfererz- und Magneteisensteinlagern im Gneis und Glimmerschiefer.

Russland besitzt in Polen (Midzianagora, Olowianka, Jaworzno, Pluczko, Dlugoswyn) und am Ural (Beresow, Nischne Tagil, Bogoslawsk, Mias) sowie am Altai (Kolywan, Schlangenberg, Riddersk), und endlich in Finnland (Pitkäranta) Bleiglanzlagerstätten.

In der europäischen Türkei und in Kleinasien scheint ein grosser Reichthum an Bleierzen fast noch unbenutzt zu liegen.

Unter den aussereuropäischen Gebieten führen wir nur die vorzüglichsten amerikanischen Localitäten an.

Die Vereinigten Staaten besitzen in gewissen Gegenden einen ganz ungewöhnlichen Reichthum an Bleiglanz. Schon im Jahre 1720 wurde derselbe im Staate Missouri entdeckt, aber er dehnt sich über Theile von Illinois, Iowa und Wisconsin aus. Bleiglanz, Galmei und Zinkblende liegen im Uebergangskalk und in eisenschüssigem Lehm, und man behauptet, dass auf einem Gebiet von 87 englischen Meilen von O. nach W., und von 54 Meilen von N. nach S. kaum eine Quadratmeile ohne Bleiglanz sich finde. Die Baue sind selten tiefer als 25 bis 30 Fuss. An einer einzigen Stelle wurden auf einem Flächenraum von 50 Yards 3 Millionen Pfund Erz gefördert, und in den neuen Brüchen an dem westlichen Arm des Paccatonica, welche nicht mehr als 12 Fuss tief sind,

schaffen zwei Arbeiter täglich 2000 Pfund heraus, ja an einem anderen Orte bis 16000 Pfund. 500 Pfund ist die gewöhnliche tägliche Förderung eines Arbeiters. Ausserhalb dieses durch die Stadt Galena (Bleiglanz) bezeichneten Gebiets fehlt es auch nicht an Bleiglanzlagerstätten in den Staaten Maine, New York, Vermont, New Hampshire, Massachusetts, Virginien u. s. w. Auch Mexico ist durch grossen Bleireichthum ausgezeichnet; Zacatecas, Zimapan, Mazapil, Los Angeles sind in dieser Hinsicht bekannt.

Gehalt des Bleiglanzes an anderen Metallen. Bei dem Zusammenvorkommen des Bleiglanzes mit Schwefelkies, Kupferkies, Fahlerz, Bournonit, Zinkblende, Antimonglanz und Schwefelantimonbleiverbindungen ist es begreiflich, dass fein eingesprengte Theile dieser Erze in seiner Masse vorkommen können, wodurch ein Gehalt an Eisen, Kupfer, Zink, Antimon bedingt würde. Allein selbst reiner Bleiglanz enthält oft gewisse Schwefelmetalle, welche mit dem Schwefelblei isomorph sind. Hierher gehören:

Schwefeleisen, FeS. Doch ist ein Eisengehalt selten und immer sehr gering.

Schwefelzink, ZnS. In gewissen Abänderungen von Przibram finden sich 2·2 bis 3·6 Proc. Zink. Der sogenannte Bleischweif vom Oberharz enthält nach meiner Analyse $3\frac{1}{3}$ Proc. Schwefelzink.

Schwefelsilber, Ag²S. Dies ist ein beständiger, allerdings bis zu Spuren hinabgehender isomorpher Gemengtheil des Bleiglanzes, technisch von der grössten Bedeutung, weil er das Material für einen sehr grossen Bruchtheil der Gesamtproduction des Silbers bildet. Da das Silber des Bleiglanzes nicht selten Gold enthält, so mag die Hypothese der allgemeinen Verbreitung auch dieses edlen Metalls im Bleiglanz etwas für sich haben¹⁾. Percy hat in der That aus Blei von verschiedener Abstammung (England, Toscana, Bleiberg, Przibram u. a.), aus Glätte, Mennige, Bleiweiss, Pattinson's Oxychlorid, sogar aus Bleizucker sichtbare, wenn auch nicht wägbare Mengen Gold (neben Silber) abgetrennt. Bleirauch gab dasselbe Resultat.

Es wird behauptet, dass manche Arten Bleiglanz beim Verwaschen ihren Silbergehalt verlieren, andere nicht, was auf eine verschiedene Art der Beimischung des Silbers hindeuten würde²⁾.

Der Silbergehalt des Bleiglanzes steht mit seiner blättrigen, grob- oder feinkörnigen Structur in keiner Beziehung.

Malaguti und Durocher³⁾ geben an, der Bleiglanz von Schemnitz enthalte bis zu 7 Proc. Silber.

Bei der folgenden Angabe des Silbergehaltes von Bleiglanzen ist derselbe, wie in diesem Werke durchgängig, in Tausendtheilen ausgedrückt.

¹⁾ Zu Beresow kommt gediegen Gold und Quarz in Bleiglanz vor. Die goldhaltigen Erze der Alpen (Gastein, Rauris, Zillertal, Anzascathal) bestehen z. Th. aus Bleiglanz. ²⁾ J. A. Phillips, Lecture on the metallurgy of Lead, read before the Soc. of Arts 1859. April. ³⁾ Ann. Mines (4) 17, 83.

Also 1 T. Thl. Silber heisst 1 Thl. in 1000 Thln. Substanz, also 0·1 Proc.

1 T. Th. ist gleich 1 Grm. im Kilogramm.

Ist 1 Ctr. = 100 Pfund, 1 Pfund = 30 Loth, so ist einlöthig gleichbedeutend mit 0·333 T. Thln.

Ist aber 1 Ctr. = 110 Pfund, à 32 Loth, so ist einlöthig = 0·279 T. Thln.

Da der Silbergehalt des Bleiglanzes einer und derselben Lagerstätte ungleich vertheilt ist, so haben vereinzelt Proben immer nur einen sehr beschränkten Werth. So geben die Obengenannten an:

Harz	0·5	bis	3·0	T. Thle.
Sachsen	0·33	"	25·0	"
Pontgibaud	0·33			
Huelgoat	0·3	"	2·0	"
Sala	8·66			"

Smith hat eine Reihe von Bleiglanzabänderungen auf ihren Blei- und Silbergehalt (auf trockenem Wege) untersucht.

	Blei in Proc.	Silber in T. Thln.	
Wensleydale (Yorkshire)	80·5	0·03	grobkörnig
Alston Moor (Northumberland)	80·0	0·142	"
Weardale (Durham)	83·6	0·12	Schlich
Alport (Derbyshire)	82·0	0·04	grobkörnig
Somersetshire	69·8	0·41	"
Snallbeach-Grube (Shropshire)	85·3	0·016	"
Teign Valley (Devonshire)	79·2	0·146	"
Charnwood Forest (Leicestershire)	81·0	0·05	"
Cornwall	77·3	0·64	}
"	79·0	0·316	
Insel Man	78·3	1·470	} Schlich
" "	79·4	1·484	
Spanien	84·2	0·23	sehr feinkörnig
Portugal	83·4	0·12	grobkörnig
"	55·0	2·48	feinkörnig
Frankreich	80·2	3·458	groszkörnig
"	80·5	3·348	"
" (Bretagne).	77·0	1·588	"

Bleiglanz.

	Blei in Proc.	Silber in T. Thln.	
Sardinien	83·8	0·106	feinkörnig
" 	79·2	0·054	"
" 	76·5	0·228	"
Schweiz	58·6	1·5	"
Schweden (Sala)	75·2	7·69 ¹⁾	grosskörnig
Grönland	82·5	1·8	"
Hudsonsbay (Whale River)	83·8	0·164	grosse Würfel
Türkei	61·3	0·4	grobkörnig
Himalaya	60·0	0·27	"

In allen waren Spuren von Gold nachweisbar.

Der silberreichste Bleiglanz unter diesen ist der von Sala, der silberärmste der aus Yorkshire. In jenem ist das Verhältniss beider Metalle = 1:98, in diesem = 1:26 833, oder, wenn man aus dem Blei die Menge des reinen Bleiglanzes berechnet, würde dieser an Silber enthalten

Sala	8·840 T. Thle.
Yorkshire	0·032 "

Die übrigen geschwefelten Bleierze.

Sie wurden bereits S. 27 angeführt. Hier mag ihr nach der Formel berechneter und in den Analysen gefundener Gehalt an Blei zusammengestellt werden.

	Berechnet Proc.	Gefunden
Zinckenit	35·97	31·90 H. Rose 30·84 Kerl (1·2 T. Th. Ag)
Plagionit	a. 42·13	40·57 H. Rose
	b. 40·74	40·98 Kudernatsch
Jamesonit	50·83	47·17 Boricky
		50·03 Michels
(Meist eisenhaltig, daher bleiärmer, bis 40 Proc.)		
Boulangerit	58·96	56·29 Bromeis
Meneghinit	61·36 (3·5 Cu)	59·21 } Bechi
		3·54 }
Geokronit	67·60	66·54 Kerndt
Kilbrickenit	70·16	68·87 Apjohn
Bournonit	42·54 (13·03 Cu)	42·88 } Bromeis
		13·06 }

¹⁾ Vgl. oben.

	Berechnet Proc.	Gefunden	
Brongniardit . . .	25·15	24·91	} Damour
	(26·24 Ag)	24·77	
Schilfglaserz . . .	29·30	30·27	} Wöhler
	(24·45 Ag)	22·93	
Dufrénoysit . . .	57·16	55·40	Damour
Jordanit	51·36	51·32	Petersen
Skleroklas	42·66	44·56	Stockar-Escher
Cosalit	39·32	40·32	} Geath
	(2·56 Ag)	2·65	
Kobellit	54·42	52·47	Freese
Nadelerz	36·05	36·05	} Frick
	(11·04 Cu)	10·59	
Chiviatit	16·72	16·73	} Rg.
	(2·56 Cu)	2·42	

Oxydirte Bleierze.

Unzweifelhaft sind dies sammt und sonders Oxydationsproducte von Bleiglanz und anderen Schwefelbleiverbindungen. Sie finden sich deshalb nur an dem Ausgehenden der Gänge und Lager, verschwinden in der Tiefe, und sind in der Regel von noch unverändertem Bleiglanz begleitet, mit dem sie gleichzeitig zur Verhüttung gelangen. Die wichtigsten sind:

Bleivitriol. Ist Bleisulfat, $PbSO_4$, mit 68·3 Proc. Blei. Hauptvorkommnisse: Insel Anglesea, Sardinien, Harz, Linares in Spanien; Phönixville in Pennsylvanien. Die nach England eingeführten australischen Bleierze sind oft reich daran.

Weissbleierz. Bleicarbonat, $PbCO_3$, mit 77·5 Proc. Blei.

Pyromorphit (Grün- und Braunbleierz z. Th.). Bleiphosphat mit Chlorblei $3 Pb^3P^2O^8 + PbCl^2$, mit 76·37 Proc. Blei. Enthält mitunter bis 4 Proc. Arseniksäure.

Mimetesit (Grün- und Braunbleierz z. Th.). Bleiarseniat mit Chlorblei, $3 Pb^3As^2O^8 + PbCl^2$, mit 69·6 Proc. Blei. Enthält meist etwas Phosphorsäure, seltener Kalk (Hedyphan).

Plumbocalcit, Tarnovicit, Zinkbleispath, Wolframbleierz, Gelbbleierz, Rothbleierz, Vanadinbleierz, Lanarkit, Leadhillit, Caledonit u. s. w. sind seltenere oxydirte Bleierze.

Das Probiren der Bleierze.

Es geschieht auf trockenem Wege, da die bisher vorgeschlagenen maass- und gewichtsanalytischen Methoden für die Praxis nicht recht

geeignet erscheinen. Hier handelt es sich fast nur um das Probiren von Bleiglanz, welcher mit anderen Erzen, wie Kupferkies, Schwefelkies, Zinkblende und mit Gangart, d. h. Quarz, Kalkspath, Schwerspath, Spatheisenstein gemengt sein kann.

Dies Probiren besteht in einem reducirenden Schmelzen mit kohlen-saurem Alkali, ohne oder mit Zusatz von Kohle oder Eisen.

Wir haben früher gesehen (S. 37), dass Bleiglanz durch Schmelzen mit kohlen-sauren Alkalien bei Luftzutritt unter günstigen Umständen vollkommen reducirt wird, und dass ein Gemenge von ihnen mit Kohle, wie es im schwarzen Fluss enthalten ist, ein noch besseres Reductionsmittel ist. Auch über das Verhalten des Eisens zum Bleiglanz ist (S. 34) das Nöthige gesagt.

Erfahrungsmässig geben aber alle Probirmethoden, selbst in geübten Händen, den Bleigehalt zu niedrig an, und nach Bodemann muss der gefundenen Menge im Allgemeinen $\frac{1}{10}$ hinzugerechnet werden. Bei ärmeren Proben ist der Verlust um so grösser, jedoch nicht wohl bestimmbar. Daher giebt man den Bleigehalt nach der Probe ohne Correction an.

Vorbereitung. Das Erz wird in einem eisernen Mörser gepulvert, durch ein Sieb, welches 16 bis 24 Löcher auf 1 Centimeter hat, geworfen, und sorgfältig gemischt, um Gleichförmigkeit zu erlangen.

Die Probe wird nun in mässiger Wärme getrocknet, um die Menge von hygroskopischem Wasser zu bestimmen, was sehr gut in flachen runden oder ovalen Schälchen von Eisen- oder Kupferblech von 0.12 bis 0.15 M. Durchmesser geschieht. S. Fig. 4 G.

Anmerkung. Das Trocknen dürfte bei Bleiprobe nicht von besonderem Werth sein, es sei denn, dass es sich darum handelt, pulveriges Material (Schlich) im frisch gelieferten Zustande in dieser Beziehung zu vergleichen.

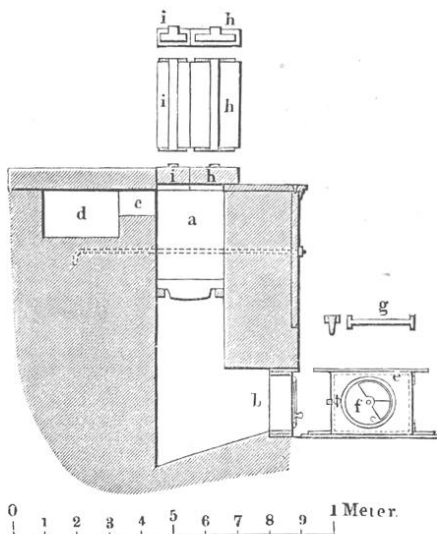
Ofen und Werkzeuge. Der zum Probiren von Bleierzen dienende Ofen (Fig. 1) gleicht dem für Kupferproben¹⁾.

Von Tiegeln werden irdene und eiserne benutzt; von jenen hessische, Cornvaller, Londoner oder französische. Sie müssen weniger weit sein, als für Kupferproben, und Form und Grösse wie Fig. 2 haben. Einen eisernen Tiegel stellt Fig. 3 dar; ein solcher hat sich beim Gebrauch im Laboratorium der Royal School of Mines sehr gut bewährt. Derartige eiserne Tiegel werden über einer Form gearbeitet, und dürfen keine Schweissnaht haben. Fig. 4 F stellt eine Schaufel dar, deren man sich beim Beschicken der Tiegel bedient. Bei irdenen Tiegeln sind Zangen, bei eisernen solche wie in Fig. 5 A B erforderlich. Der Tiegel wird mittelst B aus dem Ofen gehoben und beim Ausgiessen des flüssigen Inhalts durch A gehalten. Als Rührer dient ein runder Eisenstab,

¹⁾ Metallurgie I, 290.

etwa 0'006 M. im Durchmesser, und am einen Ende abgeplattet, wie Fig. 4 J. Gussformen von Gusseisen, Fig. 5 C, D. Ferner gebraucht man einen mässig schweren Hammer, einige Pincetten, Fig. 4 B, C, und eine Bürste aus Drahtstiften.

Fig. 1.



Was endlich die Wage betrifft, so muss sie mindestens 50 Grm. tragen, und 0'005 noch sicher angeben.

Fig. 2.

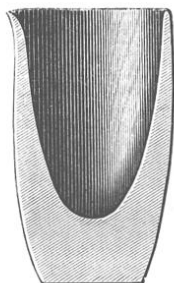


Fig. 3.



Reductions- und Flussmittel. Es sind dies wasserfreie Soda, Potasche, Borax (entwässert), Flussspath, welcher frei von metallischen Theilen ist, roher und gereinigter Weinstein und Eisen in Form von Stiften, Draht oder Nägeln, nicht aber als Feilspähne.

Bleiprobe in eisernen Tiegeln mit Flussmitteln.

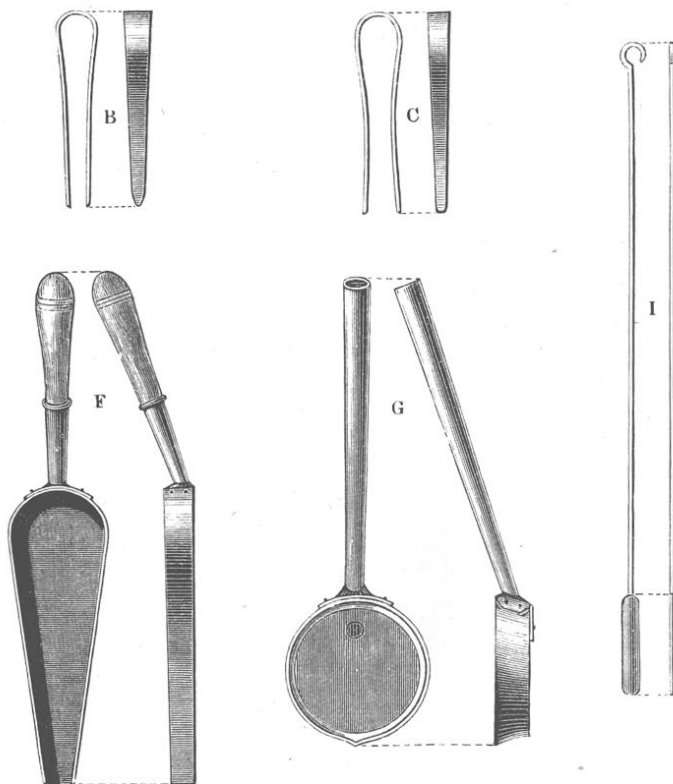
(Englische Bleiprobe.)

Folgende zwei Beschickungen werden gemacht:

	I.	II.
Erz	30 Grm.	30 Grm.
Soda	30 "	21 "
Borax	— "	9 "
Weinstein	3 "	3 "

I. ist passend für reiche, von Gangart verhältnissmässig freie Erze.

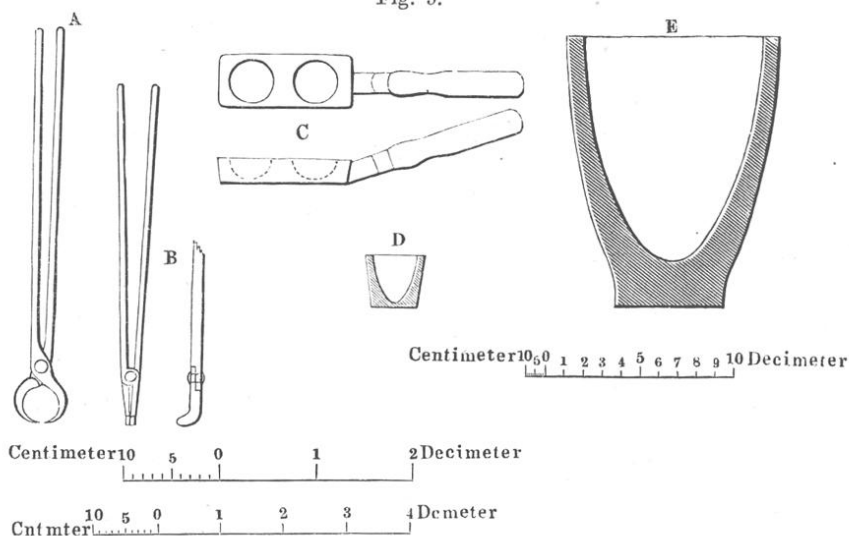
Fig. 4.



10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0 1 2 3 4 5 Decimeter
 Centimeter

Das Erzpulver wird mit $\frac{3}{4}$ bis $\frac{4}{5}$ der Flussmasse gemischt, die Mischung in den vorderen Theil der Schaufel, der Rest des Flusses da-

Fig. 5.



hinter gebracht. Das Gemenge braucht übrigens nicht gerade sehr innig zu sein. Der bis zum Glühen gebrachte Tiegel wird aus dem Ofen genommen, und mit der Beschickung versehen, worauf er in jenen zurückgebracht und gut bedeckt wird. Man steigert die Hitze allmählig bis zum vollen Rothglühen, wozu etwa 5 Minuten gehören. Dann ist der Inhalt in ruhigen Fluss gekommen. Sollten sich metallische oder überhaupt feste Theile an den Tiegelwänden zeigen, so werden sie mit dem Rührer abgestossen, worauf man die Schmelzung noch einige Minuten fortsetzt. Dann wird der Tiegel herausgehoben, einige Augenblicke abgekühlt, und sein Inhalt in eine der Vertiefungen der Gussform ausgeleert, welche man zuvor mit Graphit ausgestrichen und angewärmt hatte. Bleiben einzelne Bleitheilchen in dem Tiegel zurück, so hält man ihn geneigt und stösst ihn gelinde an. Zuweilen muss man nach dem Ausgiessen den Tiegel mit 1 bis 2 Grm. Soda und 0.25 bis 0.5 Weinstein beschicken, bis zum vollkommenen Fluss erhitzen und wieder ausgiessen. Die Zeitdauer vom Einstellen des Tiegels in den Ofen bis zum Ausgiessen beträgt 10 bis 15 Minuten.

Nach dem Erstarren kehrt man die Form um, löst dadurch die Masse los, und trennt die Schlacke vom Blei durch Hülfe des Hammers. Noch anhängende Schlackentheile lassen sich durch heisses Wasser und die Bürste oder durch verdünnte Schwefelsäure entfernen. Der Regulus und etwaige vereinzelte Bleikörner werden sodann gewogen.

Die Schlacke, welche aus der Beschickung I. resultirt, ist ziemlich

hart, feinkörnig und schwarz, die von II. ist viel brüchiger und halbglassig, aber natürlich ändert sich ihre Beschaffenheit mit der des Erzes.

Reiner Bleiglanz liefert bei dieser Probirmethode 84·25 bis 85·25 Proc. Blei, so dass also der Bleiverlust in diesem Falle = 2·7 oder 1·6 Proc. der gesammten Bleimenge beträgt.

Percy zieht sie nach vielfacher Erfahrung jeder anderen Methode vor. Sie lässt sich für alle Arten von Bleierzen anwenden, ist leicht und schnell ausführbar und gewährt die relativ grösste Genauigkeit. Sie gestattet, einen Tiegel 15 bis 20 Mal zu benutzen, und es ist das Probirverfahren in eisernen Tiegeln auf den englischen Bleihütten jetzt fast allgemein eingeführt.

In Tarnowitz werden 50 Grm. Probirgut im eisernen Tiegel mit schwarzem Fluss unter einer Kochsalzdecke geschmolzen. Dies scheint in der That das einfachste und zweckmässigste Verfahren zu sein.

Bleiprobe in eisernen Schalen.

Diese Methode war früher in Wales überall im Gebrauch. Percy beschreibt ihre Ausführung auf den Hütten bei Holywell, Flintshire, folgendermaassen: Eine geschmiedete eiserne Schale, wie Fig. 6 und 7, 0·127 M. im Durchmesser, in der Mitte 0·025 M. tief, ist an zwei entgegengesetzten Seiten mit einer Rinne *A* versehen, und mit einem eisernen halbkreisförmigen Deckel, welcher einen etwas grösseren Durchmesser hat. In die rothglühend gemachte Schale schütet man das zu probirende Erz (gewöhnlich 300 Grm.), setzt den Deckel auf, bringt die Schale 2 Minuten in ein Gebläsefeuer und dann auf einen eisernen Ring als Unterlage. Ist die Masse des Steins erstarrt, so wird das Blei in einen konischen Giessbuckel von Bronze gegossen. Die wieder bedeckte Schale gelangt hierauf von Neuem ins Feuer, welches verstärkt wird,

Fig. 6.

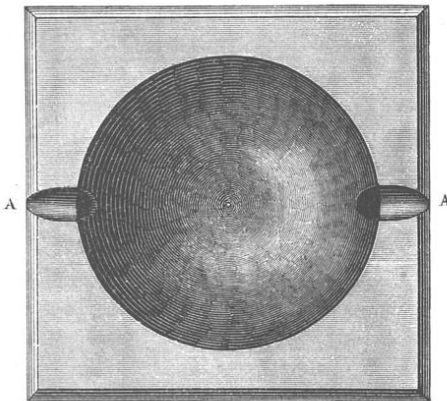
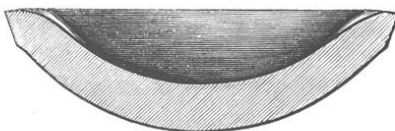


Fig. 7.



gegengesetzten Seiten mit einer Rinne *A* versehen, und mit einem eisernen halbkreisförmigen Deckel, welcher einen etwas grösseren Durchmesser hat. In die rothglühend gemachte Schale schütet man das zu probirende Erz (gewöhnlich 300 Grm.), setzt den Deckel auf, bringt die Schale 2 Minuten in ein Gebläsefeuer und dann auf einen eisernen Ring als Unterlage. Ist die Masse des Steins erstarrt, so wird das Blei in einen konischen Giessbuckel von Bronze gegossen. Die wieder bedeckte Schale gelangt hierauf von Neuem ins Feuer, welches verstärkt wird,

wobei man alles in die Mitte zu bringen und zu schmelzen sucht, und schliesslich das Ganze auf ein Eisenblech mit Vertiefung ausgiesst. Man findet dann hier noch einen kleinen Bleiregulus, welchen man dem grösseren hinzufügt. Zu beiden Schmelzungen sind 5 und 6 Minuten erforderlich; das Ausbringen war im besten Falle 82 Proc., und man machte jede Probe doppelt. Selten war bei armen Erzen ein Zusatz von Soda zum Schmelzen nöthig.

Bleiprobe in eisernen Tiegeln ohne Flussmittel.

Das Verfahren, wie es in Südwaes stattfindet, ist dem beschriebenen sehr ähnlich. Es erfordert 10 bis 15 Minuten und liefert im Maximum 81 bis 82 Proc. Blei.

Bleiprobe mit Eisen und schwarzem Fluss.

Man vermischt 3·75 Grm. ¹⁾ des feingeriebenen Erzes mit einer gleichen Menge schwarzen Fluss ²⁾ im Thontiegel, steckt einen dicken Eisendraht = 1·125 bis 1·875 Grm. in die Beschickung, deckt eine Lage abgeknistertes Kochsalz darüber, und stellt die Proben offen unter die Muffel oder bedeckt in einen Ofen. Es ist starke Rothglühhitze von $\frac{3}{4}$ - bis $\frac{4}{5}$ stündiger Dauer erforderlich. Das weitere Verfahren ist wie vorher. Das Blei muss ein einziges Korn bilden, und weder Stein noch Schlacke dürfen Bleikörnchen enthalten.

Nur bei einem grösseren Gehalt an Kupfer, Antimon oder Arsen ist diese Methode nicht zweckmässig.

Bleiprobe mit Potasche.

Die Beschickung besteht aus 1 Thl. feingeriebenem Erz und 3 bis 4 Thln. gereinigter Potasche, welche im Thontiegel mit einer Schicht Kochsalz bedeckt wurden. Die Proben werden in die glühende Muffel des Probirofens eingesetzt und bleiben, während die Oeffnung mit Kohle geschlossen ist, in starker Hitze bis zu vollständigem Fluss. Dann schliesst man die Züge, öffnet die Muffel, und hält die Hitze etwa 20 Minuten so, dass die Tiegel braunroth erscheinen. Hierauf stellt man den früheren Zustand für 10 bis 15 Minuten wieder her, und nimmt die Tiegel dann aus der Muffel.

Auch bei dieser Probe setzt man öfters Kohle oder schwarzen Fluss hinzu. Die Anwendung von Soda ist nach Bodemann nicht rathsam.

Die Potaschenprobe ist bei antimonhaltigen Erzen besonders zu empfehlen, nur darf dann kein Zusatz von Kohle gegeben werden. In Be-

¹⁾ Früher in Sachsen als ein Probircentner bezeichnet. wird die dreifache Menge genommen.

²⁾ In Freiberg

zug auf das Ausbringen steht sie der vorigen nach, insofern sie aus reinem Bleiglanz nur 80 Proc. Blei giebt, weil eine gewisse Menge verflüchtigt wird.

Einfluss fremder Körper auf die Bleiprobe.

Percy hat eine Reihe von Versuchen angestellt, um diesen Einfluss auf die englische Bleiprobe festzustellen. Es kommen hierbei einerseits fremde Metalle, deren Erze den Bleiglanz begleiten, andererseits die Gangarten in Betracht.

Silber. Es ist selbstverständlich, dass der ganze Silbergehalt sich in dem reducirten Blei befindet, in welchem er, wenn nöthig, zu ermitteln ist.

Kupfer, herrührend von Kupferkies, Buntkupfererz, Kupferglanz, Bournonit und Fahlerz, geht theilweise in das Blei, theilweise in die Schlacke (oder den Stein). Um über das Verhältniss beider Aufschluss zu erhalten, wurden Bleiglanz (mit 85·15 Proc. Blei) und Kupferkies (mit 31·42 Proc. Kupfer) in dem Verhältniss

I. von 9 : 1 und II. von 3 : 1

angewandt, und mit einem Fluss aus 1 Thl. Weinstein, 3 Thln. Borax und 7 Thln. Soda beschickt.

100 Thle. Erz enthielten mithin:

	I.	II.
90 Thle. Bleiglanz	= 76·63 Pb	75 = 63·86 Pb
10 „ Kupferkies	= 3·14 Cu	25 = 7·85 Cu

Nachdem die Proben in der gewöhnlichen Art gemacht waren, ergab sich:

	I.	II.
Kupfer im Blei	0·90	2·39
„ in der Schlacke	2·24	5·46
	3·14	7·85

oder das Verhältniss

I. = 1 : 2·5 II. = 1 : 2·3

Im Allgemeinen verhielten sich also die Antheile Kupfer, welche sich mit dem Blei reducirten und in der Schlacke blieben, = 2 : 5, allein das Blei enthielt in

I. 1·18 Proc. II. 3·75 Proc. Kupfer.

Dem dreifach höheren Kupfergehalt in II. entspricht also auch ein solcher in dem ausgebrachten Blei.

Es wäre wohl zu wünschen, dass weitere Versuche darüber Aufschluss gäben, ob unter allen Umständen $\frac{2}{7}$ des Kupfers in das Blei, $\frac{5}{7}$ in die Schlacke geht.

Fallen Bleiprobe so kupferreich aus, dass man den Kupfergehalt in Rechnung ziehen muss, so löst man den Bleiregulus in einer Porzellan-

schale in mässig starker Salpetersäure auf, setzt Schwefelsäure hinzu, dampft bis zum Verflüchtigen fast des ganzen Ueberschusses der letzteren ab, verdünnt mit Wasser, und bringt das schwefelsaure Blei auf ein getrocknetes gewogenes Filtrum. Aus seinem Gewicht nach scharfem Trocknen folgt der Bleigehalt:

$$100 \text{ Pb SO}_4 = 68.3 \text{ Pb.}$$

Oder man reducirt das Sulfat durch Schmelzen mit Cyankalium und Soda im Porzellantiegel.

Zink. Blende und Fahlerze, seltener Galmei bedingen die Gegenwart dieses Metalls in Bleierzen. Da es sich theils verflüchtigt, theils verschlackt, so geht nur wenig in das Blei über. Percy vermischte 1 Thl. Zinkblende (55.84 Proc. Zink) einerseits mit 9 Thln. Bleiglanz (I.) und andererseits mit 3 Thln. desselben (II.) und schmolz mit dem zuvor angegebenen Fluss. Der Zinkgehalt des Bleies war in

$$\text{I.} = 0.04 \text{ Proc.} \quad \text{II.} 0.10 \text{ Proc.}$$

Antimon. Ein fast nie fehlender Bestandtheil der Bleierze. Da Schwefelantimon von Eisen leicht und vollständig zersetzt wird, so geht das Antimon, insoweit es nicht verdampft, in das Blei ein.

Es wurden gemischt: 1 Thl. Antimonglanz (mit 71.93 Proc. Antimon) mit 9 Thln. Bleiglanz (I.), sowie mit 3 Thln. (II.), und im Uebrigen wie vorher verfahren. Der Antimongehalt des ausgebrachten Bleies war

$$\text{I.} = 7.3 \text{ Proc.} \quad \text{II.} 13.1 \text{ Proc.}$$

Wenn die Schlacke antimonfrei war, so würden sich in I. 15.7 Proc., in II. aber 46.4 Proc. der ganzen Antimonmenge verflüchtigt haben.

Man sieht jedenfalls aus diesen Versuchen, welche der allgemeinen Erfahrung entsprechen, dass die Bleiprobe mit Eisen ein antimonhaltiges Blei liefert, weshalb die Potaschenprobe hier den Vorzug verdient, wenngleich auch sie wohl niemals reines Blei liefern möchte.

Will man das bei einer Probe erhaltene antimonhaltige Blei auf seinen wahren Bleigehalt untersuchen, so kann dies nur durch eine Analyse geschehen, bei welcher man das Metall mit Salpetersäure oxydirt, die verdünnte Auflösung mit Ammoniak, Ammoniumhydrosulfür und etwas Schwefel digerirt, und das ungelöste Schwefelblei in Bleisulfat verwandelt.

Arsen. Von diesem Metall wird der grösste Theil verflüchtigt, ein anderer bleibt als Arseneisen zurück, und das Bleikorn, obwohl etwas spröde, enthält nur eine sehr geringe Menge Arsen.

Einfluss der Gangarten. Nach Percy ist der Bleiverlust bei der englischen Probe für reiche und ärmere Erze (unter 50 Proc. Blei) der nämliche. Die Gegenwart von Kieselsäure (Quarz) scheint einen grösseren Einfluss zu haben, als die von kohlen-saurem Kalk oder schwefelsaurem Baryt; Kalk und Eisenoxyd vermindern bei gleichzeitig vorhandener Kieselsäure den Bleiverlust.

Percy liess Bleiglanz (von 85·7 Proc. Blei) mit reinem kohlen-saurem Kalk (weissem Marmor) in folgenden Verhältnissen mischen:

	Bleiglanz	Marmor		Bleiglanz	Marmor
I.	10	: 90	VI.	60	: 40
II.	20	: 80	VII.	70	: 30
III.	30	: 70	VIII.	80	: 20
IV.	40	: 60	IX.	90	: 10
V.	50	: 50	X.	100	

Der Fluss bestand aus 1 Thl. Weinstein, 3 Thln. Borax und 7 Thln. Soda, und es wurden auf 1 Thl. jener Mischungen 1·1 Thl. desselben genommen, wovon $\frac{4}{5}$ hinzugemischt, der Rest darüber geschichtet wurde. Die Schmelzung geschah in Eisentiegeln, ganz wie bei der Bleiprobe. Die Versuche I. bis III. kosteten 15 bis 20 Minuten, IV. bis X. 10 bis 15 Minuten. Alle Mischungen kommen leicht in Fluss, nur in I. und II. wurde nachträglich noch ein kleiner Zusatz von Borax gegeben; die kalkreichen mussten heiss ausgegossen werden. Sämmtliche Schlacken waren schwarz, feinkörnig, und trennten sich vom Bleiregulus minder leicht als gewöhnlich. Nur die von I. gestattete keine gute Absonderung des letzteren, weshalb der Versuch mit einem Fluss aus 1 Thl. Weinstein, $8\frac{1}{3}$ Soda und $8\frac{1}{3}$ Borax wiederholt wurde.

Die Resultate dieser Versuche waren:

	Aus 100 Thln. Bleiglanz ausgebrachtes Blei.	Bleiverlust auf 100 Thle. des in der Beschickung enthaltenen.
I.	77·8	10·16
II.	80·1	7·51
III.	80·3	7·28
IV.	83·3	3·8
V.	82·76	4·4
VI.	83·87	3·15
VII.	83·94	3·07
VIII.	84·0	3·0
IX.	83·9	3·1
X.	84·36	2·59

Man sieht hieraus, dass der Bleiverlust mit der Menge des Kalks steigt.

Wurde ein Gemenge von Bleiglanz und Kieselsäure (reinem Quarzsand) in denselben Verhältnissen, mit 1·1 Thln. eines aus 1 Thl. Weinstein und 10 Thln. Soda bestehenden Flusses geschmolzen, wozu etwa 15 Minuten gehörten, so waren die Resultate:

I. bis III. Um Schmelzung zu erlangen, musste noch Soda hinzugefügt werden, und dennoch war die Masse dickflüssig. Die schwarze glaseige Schlacke trennte sich leicht vom Blei.

Die Mischungen V. bis X. schmolzen gut.

	Aus 100 Thln. Bleiglanz ausgebrachtes Blei.	Bleiverlust auf 100 Thle. des ur- sprünglich vorhan- denen Bleies.
I.	50·3	42·0
II.	56·9	34·3
III.	74·7	13·7
IV.	78·4	
V.	80·1	7·5
VI.	81·7	5·7
VII.	81·9	5·4
VIII.	82·9	4·3
IX.	84·6	2·3
X.	84·26	2·7

Die Versuche I. bis III. wurden mit 2·1 Thln. eines aus 1 Thl. Weinstein und 20 Thln. Soda bestehenden Flusses wiederholt, wobei sehr flüssige Schlacken sich bildeten:

	Blei Proc.	Bleiverlust Proc.
I.	65	24·9
II.	78·4	9·5
III.	78·6	9·2

Gemische aus Bleiglanz und Schwerspath in den Verhältnissen

I. 1 : 3 II. 1 : 1 III. 3 : 1

beschickt mit 1·075 Thln. eines Flusses, bestehend aus

	für I.	für II.	für III.
Weinstein	1	1	1
Flussspath	5	3 ¹ / ₃	1 ² / ₃
Soda	8 ¹ / ₃	10	11 ² / ₃

schmelzen leicht und ruhig. Die Schlacken waren grünschwarz, körnig, spröde.

	Blei Proc.	Bleiverlust Proc.
I.	79·4	8·3
II.	83·7	3·3
III.	84·8	2·1

Will man die Resultate richtig beurtheilen, so muss man sich erinnern, dass die Grösse des Bleiausbringens wahrscheinlich weniger von der Gegenwart des Kalks, der Kieselsäure, des Schwerspaths beeinflusst wird, als von dem Flüssigkeitszustande der Masse, und der zu ihrer Schmelzung erforderlichen Temperatur und Zeit, da die Bleiverluste sowohl von den in die Schlacke eingeschlossenen Theilchen als auch von Verflüchtigung herrühren.

Bodemann bemerkt, dass alle Bleiprobe unzuverlässig werden, wenn das Probirgut nur einige Procente Schwefelblei enthält, und neben ihm andere Schwefelmetalle (von Eisen, Kupfer, Zink) vorhanden sind. Er schlägt in diesem Falle vor, die Probe mit Schwefelsäure zu erhitzen, abzdampfen, die löslichen Sulfate durch Wasser auszuziehen, und den das unlösliche Bleisulfat enthaltenden Rückstand mit schwarzem Fluss zu schmelzen.

Bleiprobe für oxydirte Erze.

Es handelt sich hier um Weissbleierz, Bleivitriol, Bleiphosphate und Arseniate und um bleireiche Schlacken, die das Blei mithin als Silicat enthalten.

Man wendet 3 bis 4 Thle. schwarzen Fluss oder ein Gemenge von Potasche und Kohlenpulver an, und bedeckt die Beschickung mit einer Lage des Flusses. Bei Gegenwart von Arsen steckt man ein Stück dicken Eisendrahtes hinein. Das Erhitzen geschieht allmählig, weil die Masse schäumt und steigt.

Glätte, Heerd, bleiische Vorschläge, d. h. Thonmassen, welche reich an Bleioxyd sind, bedürfen keines langen und starken Glühens.

Strengflüssigen Bleischlacken setzt man überdies etwas Borax zu, und bringt die Masse jedenfalls in dünnen Fluss.

Immer aber wird das Blei unrein ausfallen, wenn Kupfer, Antimon u. s. w. zugegen sind.

Plattner hat das Verfahren der Bleiprobe vor dem Löthrohr ausführlich beschrieben ¹⁾, und bei dieser Gelegenheit auch gezeigt, wie man kupfer- oder wismuthhaltiges Blei weiter zu untersuchen habe.

Bleiprobe auf nassem Wege.

Eine leicht und schnell ausführbare Methode dieser Art würde von Werth sein, vorausgesetzt, dass sie genauere Resultate gäbe, als die üblichen Probirmethoden.

Zu Bleiberg in Kärnthen erhitzt man 2 Grm. des feingepulverten Erzes mit concentrirter Salpetersäure, bis der Rückstand fast weiss erscheint, und die Entwicklung rother Dämpfe aufhört. Dann fügt man einige Tropfen Schwefelsäure hinzu und dampft bis fast zur Trockniss ab. Nach dem Erkalten behandelt man die Masse mit Wasser, filtrirt und wäscht aus. Bei armen kalkreichen Erzen treibt man das Abdampfen nicht so weit, und verdünnt mit $\frac{1}{8}$ Liter Wasser, bevor man die Schwefelsäure hinzusetzt. Der Inhalt des Filters besteht aus den Sulfaten von Blei und Kalk (auch von Baryt) aus Schwefel, Kieselsäure. Er wird mit einer concentrirten Auflösung von Soda eine Stunde behandelt.

¹⁾ Die Probirkunst mit dem Löthrohr. III. Aufl. S. 614.

Das Bleisulfat wird dadurch schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht und vollständig in Carbonat verwandelt, ebenso das Kalksulfat, während das des Baryts in diesem Falle nicht zersetzt wird. Man filtrirt, wäscht, löst die Carbonate in verdünnter Salpetersäure oder Essigsäure und fällt das Blei durch Schwefelsäure, von welcher man einen Ueberschuss vermeidet, um einer Fällung von Kalk vorzubeugen. Aus dem Gewicht des gewaschenen und getrockneten Niederschlags berechnet sich der Bleigehalt.

Man muss indessen gestehen, dass dieses Verfahren für eine Bleiprobe viel zu umständlich ist, und dass bei Gegenwart grösserer Mengen Kalk es wohl nicht zu vermeiden ist, dass ein Theil desselben schliesslich mit gefällt wird. Allein es lässt sich verbessern, indem man die mit Salpetersäure und Schwefelsäure behandelte Masse in einem geräumigen Porzellantiegel zur Trockne abdampft und die Masse bis zum Verflüchtigen des freien Schwefels erhitzt. Man mischt dann etwa die fünffache Menge Cyankalium hinzu und schmilzt bei aufgelegtem Deckel über einer kleinen Lampe. Die erkaltete Masse behandelt man mit Wasser, lässt absetzen, giesst aber die Lauge möglichst bald ab, und wäscht die Bleikörner durch Decantiren aus, indem man dem Wasser Alkohol zufügt, und zuletzt denselben allein zum Waschen benutzt. Oft findet sich nur ein einziges grösseres Bleikorn, und wenn sich ein wenig eines schwarzen Pulvers gebildet hat, so schlämmt man dasselbe ab, weil es kein Schwefelblei enthält. H. Rose hat gefunden, dass diese Methode bei Bleioxyd, Sulfat und Phosphat genaue Resultate liefert, während sie für Bleiglanz nicht brauchbar ist.

Unter den übrigen in Vorschlag gebrachten Methoden verdient die von Streng¹⁾ hervorgehoben zu werden. Das feingepulverte Erz wird mit Salpetersäure vollständig oxydirt, die Flüssigkeit mit Kalilauge übersättigt und mit einem Ueberschuss von Chlorkalklösung längere Zeit bis fast zum Sieden erhitzt. Dadurch scheidet sich alles Blei als braunes Bioxyd ab, welches man abfiltrirt und heiss auswäscht. Hierauf durchbohrt man das Filtrum, spült den Niederschlag in die Flüssigkeit zurück, und lässt eine titrirte Auflösung von Zinnchlorür aus der Bürette tropfenweise auf das Filtrum fliessen, um jede Spur des Oxyds fortzunehmen, und bringt zum Ganzen so viel jener Auflösung, dass das Oxyd sich in Chlorblei verwandelt. Dann fügt man etwas Chlorwasserstoffsäure hinzu und erhitzt bis zur klaren Lösung. Indem man nun Jodkalium und Stärkekleister hinzusetzt, und eine Lösung von zweifach chromsaurem Kali (10 Grm. in 1 Liter Wasser) so lange eintropft, bis die intensiv blaue Farbe bleibend wird, so bestimmt man hierdurch den Ueberschuss des Zinnchlorürs, kennt also auch die zur Reduction des PbO^2 erforderliche gewesene Menge.

Hierbei ist nur nöthig, den Gehalt der Zinnlösung (Zinnsalz in HCl

1) Pogg. Ann. 92, 57.

aufgelöst, und mit 2 bis 3 Thln. Wasser verdünnt) jedesmal zu bestimmen, da dieselbe sich durch Oxydation verändert.

Diese Methode gab 85·37 bis 85·61 Proc. Blei bei einem Bleiglanz, dessen docimastische Probe nur 80 Proc. geliefert hatte.

Scheidung des Silbers vom Blei.

Für diesen Zweck dienen drei an sich ganz verschiedene Prozesse, nämlich:

- I. Das Krystallisiren oder Pattinson's Process.
- II. Die Entsilberung durch Zink oder Parkes's Process.
- III. Das Abtreiben oder Kupelliren.

I. Das Krystallisiren (Pattinsoniren).

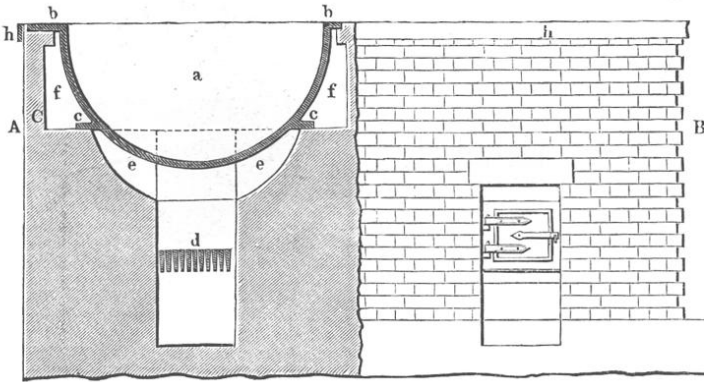
Ehe Hugh Lee Pattinson seine Methode erfand, kannte man nur eine Scheidung des Silbers vom Blei, das Abtreiben oder Kupelliren, welches sich darauf gründet, dass beim Schmelzen einer Legirung beider Metalle bei Luftzutritt das Silber metallisch bleibt, während das Blei sich in Bleioxyd (Bleiglätte) verwandelt. Man wusste aus Erfahrung, dass diese Art der Entsilberung nicht mehr mit Vortheil stattfinden kann, wenn das Blei nur 0·24 Tausendtheile (0·024 Proc.) Silber oder weniger enthält. Eine Folge davon war, dass dieses Silber im Blei zurückblieb, mithin verloren war. Nach dem von Pattinson erfundenen Verfahren wird es möglich, noch einen um die Hälfte geringeren Silbergehalt mit Vortheil auszuscheiden. Die erste Mittheilung über dasselbe erschien in den Verhandlungen der British Association vom Jahre 1838, und das seinem Urheber ertheilte Patent, betreffend „an improved method of separating silver from lead“ datirt vom 28. October 1833. Während Dieser selbst nur einen mässigen Gewinn aus seiner Entdeckung zog, sollen sich die Mehreinnahmen eines einzigen Werkbesitzers (in England) auf 5000 Pfund jährlich belaufen haben.

Wie Percy mittheilt, ist Pattinson durch einen Zufall auf die Entdeckung seiner Methode geführt worden. Ein Tiegel mit silberhaltigem Blei wurde während des Abkühlens umgeworfen, und da fand sich, dass der ausgeflossene Theil viel silberreicher war als der im Tiegel erstarrte. Aber erst im Frühling 1833, nach vielen vergeblichen Versuchen, war Pattinson so weit vorgeschritten, dass er den Process im Grossen in gusseisernen Kesseln ausführen konnte, und nun erst kam er auf die Idee, dass die im flüssigen Blei entstehenden silberärmeren Krystalle sich

noch mehr entsilbern lassen würden, wenn man sie abermals schmelze und die flüssige Masse bis zur Bildung neuer Krystalle abkühle.

Beschreibung des Apparats. Die den Fig. 8, 9, 10 zum Grunde liegenden Zeichnungen rühren von Mr. John Henry, früherem Vorsteher der Bleiwerke von Bagillt bei Holywell, Flintshire, her.

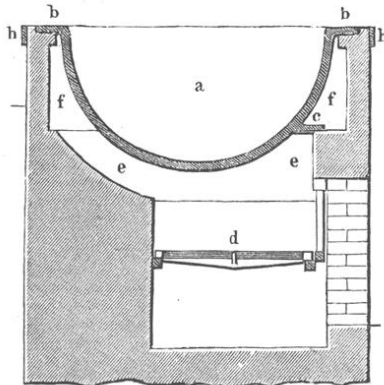
Fig. 8.



Feuerseite der Kessel.

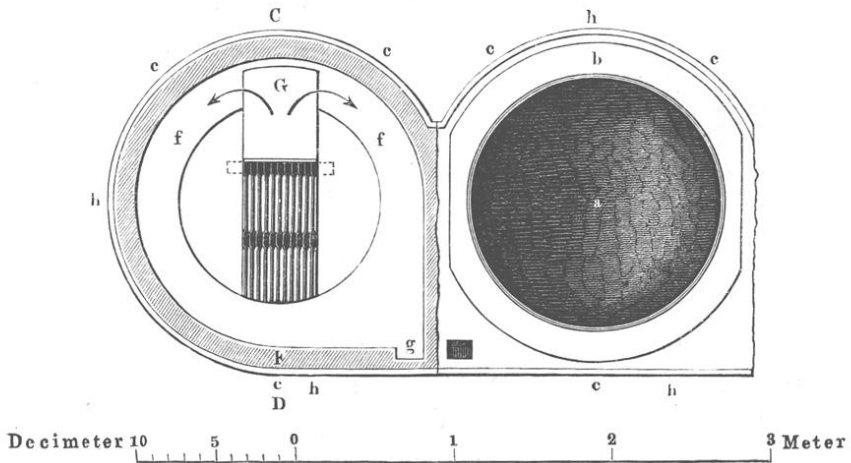
Die rechte Hälfte stellt die Ofenseite über der Feuerthür, die linke einen senkrechten Durchschnitt durch den Mittelpunkt des Kessels und den Rost dar.

Fig. 9.

Senkrechter Durchschnitt nach der Linie *CD* der Fig. 10.

Es ist *a* ein halbkugelförmiger Kessel von Gusseisen¹⁾ mit einem Rand *bb*, und den tiefer angebrachten Flantschen *cc*, welche rundherum laufen, bis auf die dem Rost gegenüberliegende Seite (*G* in Fig. 10);

Fig. 10.



Arbeitsseite der Kessel.

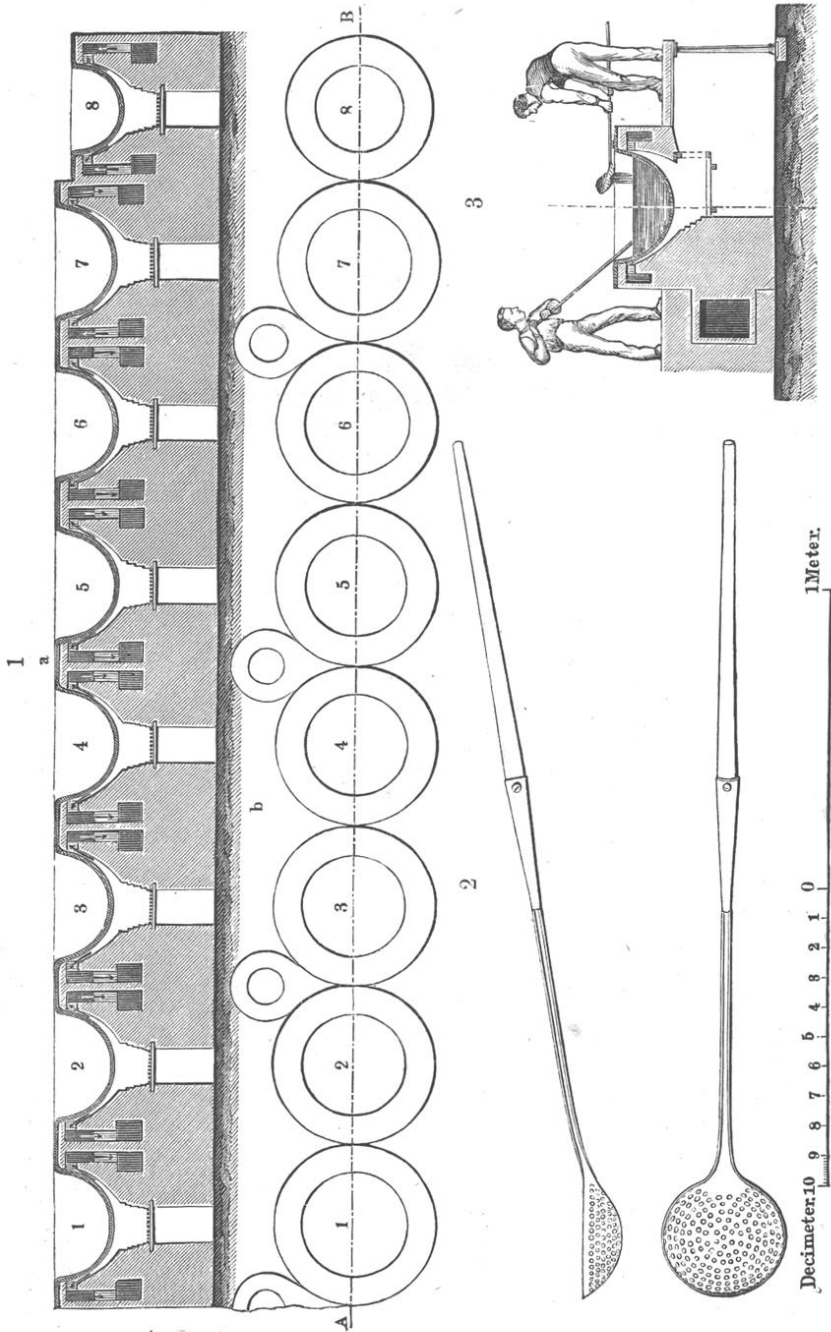
Rechts die obere Fläche des Kessels, links ein horizontaler Durchschnitt nach *AB* in Fig. 8.

d sind die Roststäbe; *ee* ist der obere Theil des Feuerraums unter dem Kessel; *ff* die Züge der Feuerung, *g* ein solcher Zug mit besonderem Schieber, der mit einer für eine ganze Reihe Kessel gemeinschaftlichen Esse communicirt; *hh* Reifen von Schmiedeeisen zur Befestigung des Mauerwerks. Die Linie *f* links in Fig. 9 deutet die Lage der Hüttensohle an, und eine ähnliche zur Rechten bezeichnet die Sohle des vor der Feuerung liegenden Ganges, welcher durch Stufen mit dem Inneren der Hütte und mit ihrer äusseren Umgebung in Verbindung steht. Die seitlichen Oeffnungen *ccc* werden nur zeitweise geöffnet, um die Züge von Flugasche zu reinigen. Jeder Kessel hat seine besondere Feuerung und seinen besonderen Zugcanal mit Schieber, damit sich der Zug, wenn nöthig, für ihn absperren lassen kann. Pattinson brachte eine besondere Thür für den Aschenfall an, und in einer Höhe von etwa 2 M. über dem Centrum der Kesselreihe einen Schienenstrang, auf welchem ein vierrädriger Wagen lief, von welchem eine Kette mit Reifen bis nahe über die Kessel herabhing, um die mit Krystallen gefüllten Löffel leicht von einem Kessel zum anderen schaffen zu können. Ein solcher Löffel wiegt leer etwa 59 Kilo, und, gefüllt mit Krystallen, 150 bis 200 Kilo.

Fig. 11 stellt in 1 eine Reihe von Kesseln im Durchschnitt nach der

¹⁾ Gut geschweisste schmiedeeiserne Kessel von 0'026 M. Wandstärke haben sich auf Tarnowitzer Hütte, trotz ihres höheren Preises, als vortheilhaft bewährt.

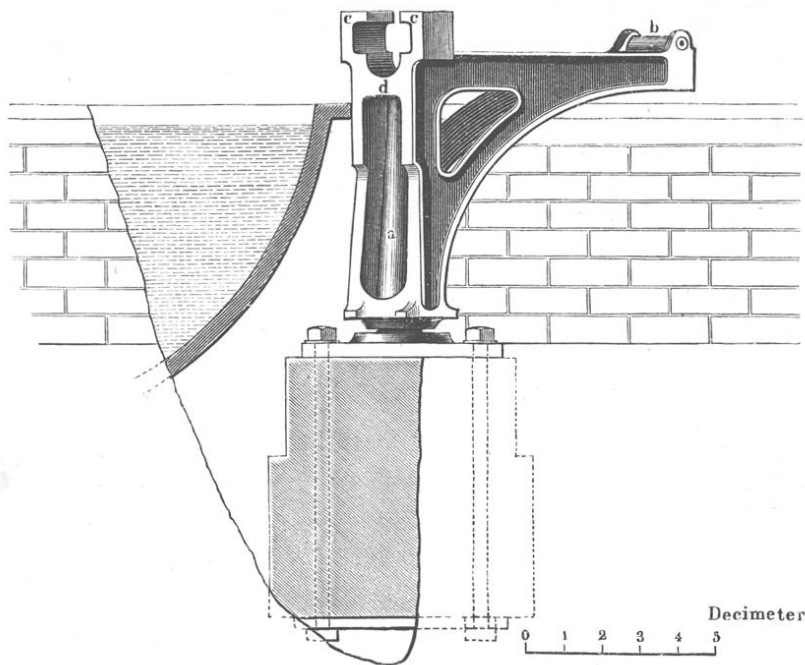
Fig. 11.



Linie *AB* in 2 dar. Ein senkrechter Durchschnitt eines Kessels durch die Mitte, rechtwinklig auf *AB*, ist in 3 gezeichnet, während die Löffel in 4 dargestellt sind.

Die kleinen Nebenkessel enthalten Blei, welches über seinem Schmelzpunkt erhalten wird. Sie dienen zum Eintauchen der Löffel oder Kellen, wenn die Löcher derselben durch erstarrtes Metall sich verstopft haben sollten. Was die Anzahl der Kessel betrifft, so giebt es in dieser Hinsicht keine allgemeine Regel, auch ihr Rauminhalt variiert von 6500 bis 10 000 Kilo, gleichwie die Löffel bald mit der Hand, bald mittelst Kette und Krahn bewegt werden. Ein gusseiserner Krahn, wie er auf den Llanely Lead Works im Gebrauch war, ist in Fig. 12 dargestellt.

Fig. 12.



Er ist drehbar um einen konischen Pfeiler *a*, und trägt am Ende des Arms eine Rolle *b*, welche dem Stiel des Löffels als Stütze dient. Ist letzterer eingetaucht, so wird eine Kette an dem Stiel befestigt, und dieser zwischen *cc* in die Oeffnung *d* geschoben, worauf durch die Bewegung des Krahns der Löffel über den nächststehenden Kessel gelangt.

Leitung des Processes. Das geschmolzene Blei wird abgeschäumt, so dass es eine vollkommen reine Oberfläche zeigt. Das Feuer wird entfernt, der Zug und die Aschenthür werden geschlossen und das Metall beginnt nun, sich langsam abzukühlen. Sollten sich an den Kessel-

wänden einzelne feste Theile angesetzt haben, so werden sie losgebroschen und in die flüssige Masse eingerührt, und wenn jenes unthunlich ist, muss der Kessel von Neuem erhitzt werden. Ist die Temperatur bis zu einem gewissen Punkte gesunken, so bemerkt man die Ausscheidung kleiner Krystalle an der Oberfläche, und würde man sie in ihrer Bildung nicht stören, so würde jene bald erstarren. Deshalb wird die ganze Masse mit einem Eisenstab in dauernde Bewegung versetzt, wodurch die Krystalle zu Boden sinken und sich hier anhäufen¹⁾. Nun wird der durchlöchernte Löffel eingeführt, und mit Krystallen gefüllt, mit dem Stiel auf den Kesselrand in die Höhe gehoben. Alsdann versetzt man ihn in stossende Bewegung, um das Abfließen des flüssigen Bleies zu befördern, und entleert seinen Inhalt in den nächsten Kessel. So wird die Operation fortgeführt, bis zwei Drittel oder drei Viertel oder noch mehr des ursprünglichen Bleies auskrystallisirt und fortgeschafft sind²⁾.

Wenn die Kessel in Betrieb stehen, ist zum Schmelzen der Bleibaren etwa eine Stunde nöthig, während die übergefüllten heißen Krystalle einer geringeren Zeit zu gleichem Zweck bedürfen. Es ist üblich, drei Kessel in einer Schicht auf zwei Arbeiter zu rechnen, allein die Schicht variirt von 6 bis 12 Stunden, wiewohl achtstündige Schichten gewöhnlich sind. In zwölfstündigen werden meist vier Kessel verarbeitet, von denen einer als Extrakessel gilt und den Arbeitern besonders bezahlt wird. Um die Abkühlung des Bleies zu beschleunigen, giesst man wohl Wasser auf die Oberfläche³⁾, ohne welchen Handgriff sechs- bis achtstündige Schichten nicht möglich sein würden.

Schon aus historischen Gründen ist die Kenntniss der ursprünglichen Art und Weise des Processes wünschenswerth. Percy theilt eine Beschreibung mit, welche von Pattinson selbst herrührt, und die im Folgenden fast wörtlich wiedergegeben ist.

„Mein Bericht enthält fast Alles, was ich bis jetzt (December 1855) hinsichtlich des Processes, der meinen Namen führt, mitzutheilen im Stande bin. Vielleicht möchte mancher Leser das Detail der Operationen kennen lernen, welche erforderlich sind, um eine gegebene Menge Blei in einen silberarmen und einen silberreichen Theil zu zerlegen. Aber ich habe bisher nicht geglaubt, dass eine Mittheilung der Art nöthig sein würde, weil der Process von Anfang an auf den verschiedenen Werken in verschiedener Art ausgeführt worden ist. Dennoch will ich hier die Einzelheiten einer bestimmten Verfahrensweise angeben, durch welche die Scheidung sich sehr vollkommen und ohne kostspielige Vorrichtungen ausführen lässt.

Wir müssen mit sieben Krystallisirkesseln versehen sein, zu deren

¹⁾ Die Krystalle sind schwerer als die Flüssigkeit; sie sind zugleich reicher an Blei. (Die V. G. von Blei und Silber verhalten sich wie 1000 : 925.)

²⁾ Dies war das ursprüngliche Verfahren des Entdeckers. ³⁾ Dies geschieht am besten, wie in Tarnowitz, durch eine Brause, die sich über jedem Kessel befindet.

jedem ein Schmelzkessel gehört, so wie mit einem einzelnen zum Einschmelzen des silberarmen Kaufbleies (market-pot). Jeder Krystallisirkessel muss 6·5 Tonnen (7060 Kilo) geschmolzenes Blei fassen, wenn er bis zu 5 bis 6 Zoll (0·13 bis 0·15 Meter) unter dem Rande gefüllt ist, und der Kaufbleikessel sollte etwa 3 Tonnen (3250 Kilo) Blei aufnehmen können. (Vergl. Fig. 11.) Angenommen, wir haben 846 Tonnen (918 867 Kilo) Blei zu scheiden, welches 7 bis 8 Unzen Silber pro Tonne (0·2 bis 0·24 T. Thle.) enthält, und es seien von früheren Arbeiten in den Kesseln geblieben:

	Tonnen Blei	Unzen Silber pro Tonne	Silbergehalt in Tausendtheilen
In Nro. 1	54	75 bis 80	2·30 bis 2·45
„ 2	54	38 „ 40	1·16 „ 1·22
„ 3	54	16 „ 18	0·49 „ 0·55
„ 4	36	7 „ 8	0·21 „ 0·24
„ 5	36	3 ¹ / ₂ „ 4 ¹ / ₂	0·10 „ 0·14
„ 6	36	2 „ 2 ¹ / ₂	0·06 „ 0·076
„ 7	36	3 ³ / ₄ „ 1 ¹ / ₄	0·02 „ 0·033

und der Kaufbleikessel sei leer. Der kleine Schmelz- und Waschkessel muss ebenfalls mit demjenigen Blei gefüllt sein, welches sein Krystallisirkessel enthält, da er aber nur zum Erhitzen und Reinigen der Löffel dient, so mag er hier nicht weiter in Betracht kommen.

Operation 1. Wir beginnen den Process, indem wir 90 Tonnen von den ursprünglichen 846 in den Kessel Nr. 4 bringen. Sein Inhalt, jetzt 126 T., wird geschmolzen, geschäumt, gekühlt und krystallisirt, während das durch das Schäumen entfernte Blei durch eine gleiche Menge von gleichem Gehalt ersetzt wird. Es werden 90 T. Krystalle in den Kessel Nro. 5 übergefüllt, deren Silbergehalt = 0·1 bis 0·14 T. Thle. ist und die rückständigen 36 T. angereicherten Bleies mit einem Silbergehalt von 0·49 bis 0·55 T. Thln. werden in den Kessel Nro. 3 übergeschöpft, in welchem sie später behandelt werden sollen. Nro. 5 enthält nun 126 T. Blei, welche einer gleichen Behandlung wie zuvor unterliegen; es resultiren 90 T. Krystalle mit 0·06 bis 0·07 T. Thln. Silber, welche in Nro. 6 gelangen, und 36 Thle. flüssiges Blei mit 0·21 bis 0·24 T. Thln. Silber, welche in Nro. 4 zurückkehren. Im Kessel Nro. 6 fallen durch dieselbe Arbeit 90 T. Krystalle mit 0·03 bis 0·033 T. Thln. Silber, die in Nro. 7 gelangen, und 36 Thle. flüssiges Blei mit etwa 0·12 T. Thln. Silber, welche in Nro. 5 kommen. Bei der Arbeit in Nro. 7 erhält man dann 54 T. Krystalle, mit einem Silbergehalt von 0·012 bis 0·018 T. Thln.; sie werden in den Kaufbleikessel geworfen.

Operation 2. Wiederum werden 90 T. des ursprünglichen Bleies in Nro. 4 eingesetzt, davon 36 T. angereichertes in Nro. 3 übergefüllt, das ärmere aber in den Kesseln Nro. 5, 6 und 7 wie vorher behandelt, und 54 T. entsilberten Bleies in den Kaufbleikessel gebracht. Der Kes-

sel Nro. 3 enthält dann ausser seinen 54 T. einmal angereicherten Bleies noch 72 T. eines eben solchen von den beiden Operationen, zusammen also 126 T. Dieser nun volle Kessel wird jetzt der Krystallisation unterworfen, so dass aus ihm 72 T. Krystalle = 0·21 bis 0·24 T. Thle. Silber nach Nro. 4 kommen, 18 T. Zwischenkrystalle = 0·42 bis 0·55 T. Thle. Silber einstweilen auf die Hüttensohle geworfen werden, um später wieder in denselben Kessel zurückzukehren, und 36 T. zweimal angereichertes Blei = 1·16 bis 1·22 T. Thle. Silber in Nro. 2 übergeschöpft werden, worauf der Kessel mit jenen 18 T. beschickt wird.

Am Schluss dieser Arbeit ist der Stand der Kessel folgender:

Nro. 1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
54	90	18	108	36	36	36 T.

ausser 108 T. armen Bleies in dem Kaufbleikessel.

Operation 3. Man setzt 18 T. des ursprünglichen Bleies in Nro. 4 ein, krystallisirt in Nr. 4, 5, 6, 7, schafft 54 T. Armblei in den Kaufbleikessel und lässt 36 T. einmal angereichertes Blei in Nro. 4. Wir haben alsdann:

Nro. 1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
54	90	54	36	36	36	36 T.

Operation 4. Dem Inhalt von Nro. 4 setzt man 90 T. des ursprünglichen Bleies hinzu, krystallisirt wie zuvor, und bringt so 36 T. einmal angereicherten Bleies in Nro. 3, 54 T. Armblei in den Kaufbleikessel. Man hat dann in

Nro. 1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
54	90	90	36	36	36	36 T.

Operation 5. Sie ist eine genaue Wiederholung der vorigen; 36 T. einmal angereichertes Blei gehen in Nro. 3, 54 T. Armblei in den Kaufbleikessel, und der Stand ist:

Nro. 1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
54	90	126	36	36	36	36 T.

Operation 6. Kessel Nr. 3 ist jetzt gefüllt; man krystallisirt seinen Inhalt, gewinnt 36 T. zweimal angereichertes Blei für Nro. 2 und 72 T. Blei von einem dem ursprünglichen nahe gleichen Silbergehalt für Nro. 4, so dass schliesslich:

Nro. 1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
54	126	18	108	36	36	36 T.

Man setzt diese Arbeit fort, indem man 18 T. rohes Blei in Nro. 4 einsetzt, in diesem Kessel sowie in Nro. 5, 6, 7 krystallisirt, woraus 36 T. für Nro. 3 und 54 T. Armblei resultiren. Allein Kessel Nro. 2 ist jetzt gefüllt, wird deshalb krystallisirt und giebt 36 T. dreimal angereichertes Blei in Nro. 1, und 72 T. zweimal angereichertes Blei für Nro. 3, so dass jetzt in:

Nro. 1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
90	18	126	36	36	36	36 T.

Operation 7. Jetzt wird Nro. 3 krystallisirt, und liefert 36 T. für Nro. 2 und 72 T. für Nro. 4. Dadurch füllt sich dieser Kessel; durch seine Krystallisation, sowie die in Nro. 5, 6 und 7 vollzogene, gewinnt man 36 T. für Nro. 3 und 54 T. Armblei, und hat am Schluss in

Nro. 1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
90	54	54	36	36	36	36 T.

Operation 8. 90 T. Rohblei in Nro. 4 eingesetzt, geben nach erfolgter Krystallisation 36 T. für Nro. 3 und 54 T. Armblei.

Operation 9. Wiederholung von 8, so dass am Schluss

Nro. 1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
90	54	126	36	36	36	36 T.

Operation 10. 18 T. Rohblei in Nro. 4. und Krystallisation in Nr. 3, 4, 5, 6, 7, wodurch 36 T. für Nro. 2. und 54 T. Armblei, so dass

Nro. 1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
90	90	54	36	36	36	36 T.

Operation 11. Wiederholung von 8 oder 9 = 36 T. für Nro. 3 und 54 T. Armblei.

Operation 12. Wiederholung der vorigen Arbeit, so dass am Schluss

Nro. 1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
90	90	126	36	36	36	36 T.

Operation 13. Sie ist eine Wiederholung von 10, mit gleichen Resultaten.

Nro. 1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
90	126	54	36	36	36	36 T.

Operation 14. Wiederholung von 13, wodurch 36 T. dreimal angereichertes Blei in Nro. 1. gelangen, so dass

Nro. 1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
126	54	54	36	36	36	36 T.

Operation 15. Wie vorher werden 18 T. Rohblei in Nro. 4. eingesetzt, es werden alle Kessel krystallisirt, und so ergeben sich 36 T. viermal angereichertes Blei mit einem Silbergehalt von 4·9 bis 5·2 T. Thln. in Nro. 1, so dass der Stand der Kessel nun ist:

Nro. 1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
54	54	54	36	36	36	36 T.

d. h. genau derselbe, wie im Beginn der Arbeit.

Die Resultate dieser Operationen lassen sich in folgende Uebersicht bringen:

Operation.	Eingesetztes Rohblei. Tonnen.	Gewonnenes Armblei.
1.	90	} Jedesmal 54 Tonnen
2.	90	
3.	18	
4.	90	
5.	90	
6.	18	
7.	18	
8.	90	
9.	90	
10.	18	
11.	90	
12.	90	
13.	18	
14.	18	
15.	18	
Zusammen	846	810 T. Reichblei 36 „

Die ganze Arbeit hat also das ursprüngliche Blei in dem Verhältniss von 1 Thl. Reichblei gegen 22·5 Thle. Armblei geschieden.

Es ist klar, dass das angereicherte Blei einer weiteren Concentration unterworfen werden kann, und eine solche wird im Allgemeinen so weit getrieben, dass der Silbergehalt des Bleies 6 bis 9 T. Thle. ausmacht, über welche Grenze hinauszugehen nicht vortheilhaft ist¹⁾.

Der Silbergehalt der verschiedenen Krystallisationen lässt sich niemals ganz genau ermitteln, da derselbe fortwährend sich ändert. Manches Blei krystallisirt weit leichter als anderes, weil es reiner ist. Ausserdem sind die von den Arbeitern ausgeschöpften Mengen und also auch die in den Kesseln bleibenden nicht genau die vorschriftsmässigen. Dennoch sind die Differenzen nicht gross und haben auf das Endresultat keinen Einfluss.

Bei der im Vorstehenden gegebenen Beschreibung des Processes wurde ein Silbergehalt von 7 bis 8 Unzen in der Tonne vorausgesetzt. Ein solcher kann durch vier Krystallisationen in genügender Weise abgeschieden werden. Beträgt er jedoch 10 bis 12 Unzen, so sind 5 bis 6 erforderlich, sinkt er dagegen auf 5 bis 6 Unzen, so sind drei Krystallisationen genügend.“

Abänderungen des Processes. Ausser dem soeben nach Pattinson's eigenen Mittheilungen beschriebenen Verfahren haben wir die

¹⁾ Das Maximum, bis zu welchem der Silbergehalt im Blei durch das Pattinsoniren sich bringen lässt, ist nach Reich 22·5 T. Thle. = 2·25 Proc.

Modificationen zu verfolgen, welche seither bei seiner Ausübung eingetreten sind, insbesondere die sogenannte Drittel- und Achtermethode. Bei der Drittelmethode wird der Inhalt jedes Kessels in zwei Theile getheilt, nämlich in $\frac{2}{3}$ Krystalle und $\frac{1}{3}$ flüssiges (reicherer) Blei. Bei der Achtermethode dagegen stehen beide in dem Verhältniss von $\frac{7}{8} : \frac{1}{8}$. Man sieht also, dass Pattinson's ursprüngliches Verfahren sich der ersten Methode nähert, denn bei ihm findet das Verhältniss von $\frac{5}{7} : \frac{2}{7}$ statt. Eine graphische Darstellung, welche zugleich auch für die Drittelmethode gelten mag, liefert das beistehende Diagramm.

Man kann fragen, weshalb so viele Modificationen des Pattinsonirens auf englischen und anderen Hütten eingeführt sind, und ob für Blei von einem gewissen Silbergehalt ein einziges bestimmtes Verfahren den grössten Vortheil gewährt, und vor jedem anderen den Vorzug verdient. Diese Fragen lassen sich jedoch dermalen nicht mit voller Schärfe beantworten. Offenbar hat man hier und da eine gewisse Methode ganz willkürlich eingeführt, obwohl es feststeht, dass die Drittelmethode sich besser für reiches, die Achtermethode für armes Blei eignet. Auch eine Combination beider kann unter Umständen zweckmässig sein: man fängt mit der einen Methode an, und führt die Entsilberung mittelst der anderen zu Ende. Arme Bleie mögen zuerst mittelst der Achtermethode pattinsonirt und das angereicherte Blei mag sodann durch die Drittelmethode entsilbert werden¹⁾.

Erklärung des Diagramms. Die Kreise stellen die Kessel Nro. 1 bis 8 vor; die Zeichen * und × deuten die Mittel- und Kauf- oder Armbleikessel (centre und market pots) an. Die schwarzen Zahlen in den Kreisen bezeichnen den Stand der Kessel beim Anfang einer jeden der 15 Krystallisationen, diejenigen in den blauen Kreisen aber den Stand vor und nach der Operation. Die schwarzen Zahlen 1 bis 71 unter den Kreisen beziehen sich auf die Reihenfolge der Krystallisationen; die gelben Ziffern gehören dem ursprünglichen Blei an, die rothen den Krystallen, die geraden rothen Pfeillinien weisen auf die Kessel, in welche die Krystalle wandern, die gekrümmten deuten an, dass intermediäre Krystalle bei Seite geworfen und nach Ausschöpfen des flüssigen Bleies in denselben Kessel zurückgebracht werden. Die blauen Zahlen sind das flüssige angereicherte Blei, und die blauen Pfeile geben den Weg an, den es nimmt. So z. B. enthält Kessel Nro. 4 zwei Theile Blei (schwarz); dazu werden 5 The. ursprüngliches Blei (gelb) gesetzt; es wird krystallisirt (1), so dass 5 The. Krystalle (roth) nach Nro. 5, und 2 The. flüssiges silberreicherer Blei (blau) nach Nro. 3 gelangen.

Zur ferneren Erläuterung dieses Schemas mögen folgende Bemerkungen dienen: die verarbeiteten Mengen sind jederzeit Vielfache von 18:

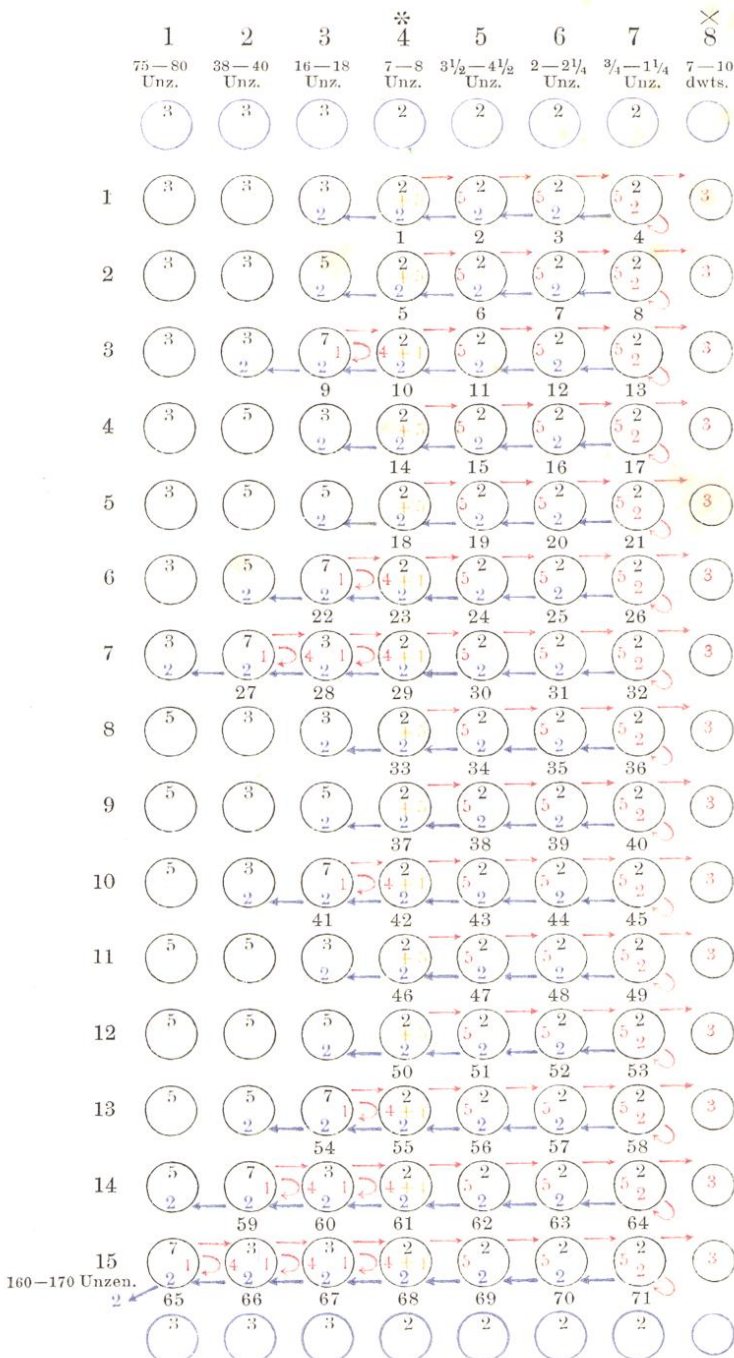


DIAGRAMM VON PATTINSON'S PROCESS.

126 T.	=	18	×	7	=	$\frac{7}{7}$
108 „	=	18	×	6	=	$\frac{6}{7}$
90 „	=	18	×	5	=	$\frac{5}{7}$
72 „	=	18	×	4	=	$\frac{4}{7}$
54 „	=	18	×	3	=	$\frac{3}{7}$
36 „	=	18	×	2	=	$\frac{2}{7}$
18 „	=	18	×	1	=	$\frac{1}{7}$

7 oder $\frac{7}{7}$ stellen das Quantum in jedem Kessel dar, wenn er gefüllt und zum Krystallisiren bereit ist. Das ursprüngliche Blei wird in constanter Menge von $\frac{1}{7}$ und $\frac{5}{7}$ hinzugesetzt, und die $\frac{7}{7}$ jedes Kessels theilen sich durch das Krystallisiren in $\frac{5}{7}$ Krystalle (ärmeres Blei) und $\frac{2}{7}$ flüssiges (reicherer) Blei. Prüft man die Tafel, so findet man, dass die $\frac{47}{7}$ ursprünglichen Bleies, welche in 15 Portionen von $\frac{1}{7}$ und $\frac{5}{7}$ hinzugesetzt werden, durch 71 Krystallisationen zerlegt werden in $15 \times \frac{3}{7} = \frac{45}{7}$ Kaufblei und $\frac{2}{7}$ Reichblei. Denkt man sich $\frac{1}{7}$ als eine Tonne, so sieht man, dass 47 Tonnen, welche $7\frac{1}{2}$ Unze Silber pro Tonne enthalten, geschieden sind in 45 Tonnen Kaufblei, welches $\frac{1}{2}$ Unze Silber pro T. enthält, und 2 Tonnen Reichblei, welches 165 Unzen Silber pro Tonne enthält.

Der Verlust an Silber im Kaufblei ist = 6.384 Proc. der gesammten Silbermenge, oder das Reichblei enthält 93.616 Proc. von letzterer.

Bemerkungen über Pattinson's Entsilberungsmethode.

Aus dem Gesagten erhellt, dass von einer vollständigen Entsilberung nicht die Rede sein kann.

Es ist eine in praktischer Hinsicht sehr wichtige Thatsache, dass fremde Metalle in dem flüssigen silberreicheren Blei bleiben, wenigstens findet dies bis zu einem gewissen Grade statt, und man möchte dabei an Salzwasser denken, dessen Eis fast reines Wasser ist. Natürlich trägt dieser Umstand wesentlich dazu bei, das Kaufblei weich und geschmeidig zu machen. Pattinson selbst glaubte indessen, dass die Ursache nicht in dem Krystallisiren liege, sondern dass die herausgehobenen Blei-krystalle eine grosse Neigung haben, sich an der Luft zu oxydiren, und dass bei ihrem Wiedereinschmelzen Bleioxyd und die Oxyde der fremden Metalle sich als Schaum absondern. Indessen ist diese Ansicht wenigstens nicht in ihrem ganzen Umfange richtig, denn man weiss durch Analysen, dass gerade in dem flüssigen Theil des Bleies eine Anhäufung der fremden Metalle stattfindet.

Da Silber viel schwerer schmilzt als Blei, so sollte man in der sich fest und krystallisirt ausscheidenden Legirung den silberreicheren Theil erwarten, während doch das Umgekehrte der Fall ist. Wir wissen, dass viele Legirungen leichter schmelzen als jedes einzelne der darin enthaltenen Metalle, und Rose's leichtflüssiges Metall, so wie das von

Wood mittelst Kadmium dargestellte sind wohlbekannte Beispiele. Allein beim Pattinsoniren erweist sich ein silberreicheres Blei leichter schmelzbar, oder vielleicht richtiger gesagt: später erstarrend, als ein silberärmeres. Pattinson erhitzte Gussstücke von silberhaltigem Blei sehr vorsichtig so weit, dass nur einzelne Tropfen zum Vorschein kamen und fand, dass diese nur wenig, jedoch entschieden silberreicher waren.

Gerade umgekehrt aber verhält sich bleihaltiges Silber, oder überhaupt silberreiches Blei, wie z. B. solches, welches aus $\frac{1}{4}$ Silber und $\frac{3}{4}$ Blei besteht. In diesem Fall ist der zuerst flüssig werdende Theil silberärmer als der festbleibende. Hieraus schon lässt sich schliessen, dass das Pattinsoniren bei einem gewissen höheren Silbergehalt nicht anwendbar sei, und die Erfahrung hat dies bestätigt. Wir verdanken nämlich Reich¹⁾ eine Reihe genauer Versuche in dieser Beziehung, deren Resultate in folgender Tabelle enthalten sind:

Silbergehalt in Tausendtheilen:

Im Blei vor dem Krystallisiren.	In den Krystallen.	In dem flüssigbleibenden Theil.
7·04	3·90 — 4·66	10·25
7·32	3·18 — 3·74	10·76
9·66	4·10 — 6·80	14·50
9·88	3·90 — 6·24	15·30
14·42	6·82	19·22
20·90	20·11	22·60
21·16	17·28 — 22·16	22·48
22·06	22·12	22·64

Hieraus folgt, dass Blei mit 2 bis $2\frac{1}{4}$ Proc. Silber sich durch das Pattinsoniren nicht mehr scheiden lässt, und man macht die Erfahrung, dass die Bildung der Krystalle weit schwieriger erfolgt, als bei silberärmerem Blei, dass sie erst dann beginnt, wenn die flüssige Masse sich ihrem Erstarrungspunkt nähert²⁾.

Reich untersuchte das Verhalten von Blei mit 22·66 Tausendtheilen (2·266 Proc.) Silber, und fand in den

	1.	2.	3.	4.
kleinen Krystallen	21·88	22·46	23·04	23·00
grösseren „	23·37	23·48		

T. Thele. Silber. In 2 waren sie durch längeres Schütteln von dem anhängenden flüssigen Theil möglichst befreit; 3 und 4 sind die zuletzt gebildeten Krystalle. Das durch Einschmelzen sämmtlicher Krystalle

¹⁾ Jahrbuch f. d. sächs. Berg- u. Hüttenmann 1862. ²⁾ Nach Teichmann fallen die Krystalle um so grösser aus, je silberärmer die Mutterlauge ist.

gewonnene Blei enthielt 22·64, der flüssig gebliebene Theil 22·92 T. Thle. Silber, Unterschiede, welche so gering sind, dass sie für die Praxis verschwinden.

Auch Dick hat die Erfahrung gemacht, dass 21·4 T. Thle. Silber das Maximum ist, welches durch das Pattinsoniren im Blei angesammelt werden kann.

Die Menge des Schaums und der Bleiverlust hängen unter sonst gleichen Umständen von dem Silbergehalt und demzufolge von der Zahl der Operationen ab. Blei mit 0·24 T. Thln. Silber giebt zur Bildung von etwa 20 Proc. Schaum Veranlassung, welcher zum grössten Theil aus mit Bleioxyd gemengten Bleitheilchen besteht, und gleich der Glätte durch Reduction zu Gute gemacht wird. Der gesammte Bleiverlust soll sich auf 0·6 bis 0·7 Proc. belaufen, ist jedoch eine veränderliche Grösse.

Das Pattinsoniren auf der Friedrichshütte bei Tarnowitz in Oberschlesien. Die Details der Ausführung sind neuerlich sehr vollständig von Teichmann beschrieben worden¹⁾.

Das Werkblei stammt von dem Flammofen- und von dem Schacht-ofenbetrieb. Es wird in einer Batterie von 14 schmiedeeisernen Kesseln nach der Drittelmethode verarbeitet; jeder Kessel fasst 15 000 Kilo. Der ursprüngliche Silbergehalt beträgt 1 bis 1·3 T. Thle., und von fremden Metallen sind nur Spuren vorhanden. Das Arm- oder Kaufblei ist bis 0·01 T. Thle. entsilbert und enthält nur 0·03 Proc. Zink und 0·02 Proc. Eisen. Der aus oxydirten Theilen (Oxyd und Sulfat) bestehende, mit Kohlen und Cinder gemengte Kesselabstrich wird im Flammofen reducirt (Repetitionswerkblei). Die sorgfältige und erschöpfende Darstellung darf als Muster dienen, und lehrt bis zu welchem Grade das ursprüngliche englische Verfahren in Deutschland ausgebildet ist.

Mechanische Vorrichtungen beim Pattinsoniren.

P. J. Worsley nahm 1860 ein Patent auf die Einführung von Hilfsmitteln, um die Handarbeit bei dem Process durch Dampf- oder Wasserkraft zu ersetzen. Der Kessel enthält einen mit Löchern versehenen, durchschlagartigen Einsatz, und an seinem Boden eine Abflussöffnung für das flüssige Blei, welche durch einen Zapfen oder eine Schraube tragende Eisenstange verschlossen gehalten wird. Das Schmelzen, Kühlen und Rühren erfolgt, wie gewöhnlich, nur wird letzteres länger fortgesetzt, worauf man den Abfluss öffnet, und, nachdem das angereicherte flüssige Blei abgeflossen ist, wiederum schliesst, so dass die zurückgebliebenen Krystalle in demselben Kessel sofort wieder eingeschmolzen werden können. Diese Operationen wiederholen sich dann in gleicher Art so oft, als es die Grösse des Silbergehalts bedingt. Das flüssige Blei sam-

¹⁾ Ztschr. f. d. pr. B. H. S. 15, 40.

melt sich in einem tieferstehenden Kessel. Auch eine Rührvorrichtung, durch Dampf oder Wasser bewegt, kommt in Anwendung.

Percy theilt Zeichnungen mit, welche er dem Ingenieur T. B. Jordan verdankt, und nach welchen die Figuren 13 bis 15 ausgeführt sind.

Fig. 13.

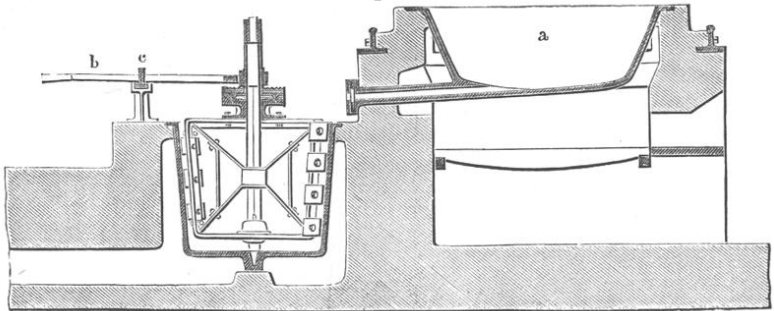
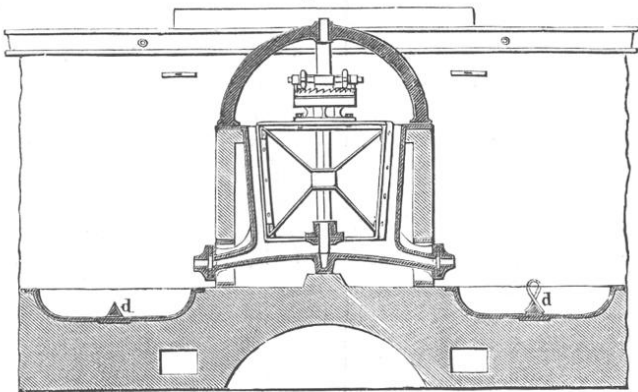
Verticaler Durchschnitt nach *AB* in Fig. 15.

Fig. 14.

Verticaler Durchschnitt nach *CD* in Fig. 15.

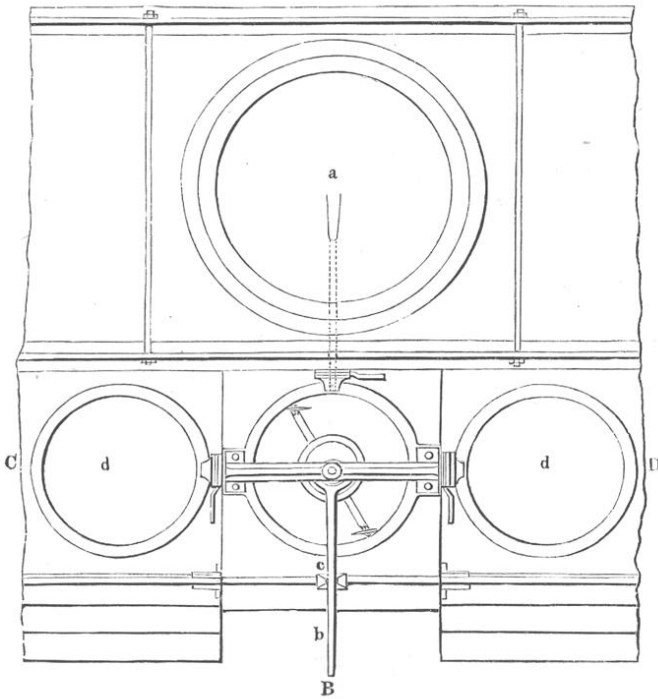
Es werden zwei Kessel gebraucht, der Schmelzkessel und der Krystallisirkessel, und es lässt sich die Entsilberung kleinerer Massen in ihnen allein ausführen. Der Schmelzkessel *a* wird mit etwa 12 Tonnen (12 200 Kilo) beschickt, und weit stärker erhitzt, als der Schmelzpunkt des Bleies verlangt. Ist die erforderliche Temperatur erreicht, so wird ein Theil des Bleies in den Krystallisirkessel abgelassen, und in demselben etwas über dem Schmelzpunkt des Metalls erhalten. Hierauf setzt man den Rührer in Bewegung, indem man den Hebel *b* in das horizontale Zahnrad *c* eingreifen lässt, welches die Vor- und Rückbewegung des Rührers vermittelt.

Bei diesem Process kommt viel auf die sorgfältige Beobachtung der

Temperatur an, zu welchem Zweck ein doppeltes System von Zügen dient, so dass die gasförmigen Verbrennungsproducte der Feuerung unter dem

Fig. 15.

A



Decimeter $\overset{0}{|}$ $\overset{5}{|}$ $\overset{1}{|}$ $\overset{2}{|}$ $\overset{3}{|}$ $\overset{4}{|}$ Meter

Grundriss.

Schmelzkessel entweder rund um den Krystallisirkessel circuliren oder durch einen besonderen Canal entweichen. Um zu verhüten, dass sich krystallisirtes Blei an die Kesselwände ansetze, müssen letztere stets die richtige Temperatur haben, während man den flüssigen Inhalt durch Aufgiessen von kleinen Mengen Wasser, und Hinunterstossen der erstarrten Oberfläche auf den erforderlichen geringeren Hitzgrad zu erhalten sucht. Ist die Krystallbildung bis zu dem gewünschten Punkte erfolgt, so fliesst das angereicherte Blei in die Gussformen *dd* ab, in deren Mitte sich eiserne Ringzapfen befinden, um das erstarrte Blei mittelst eines Krahs herausheben zu können.

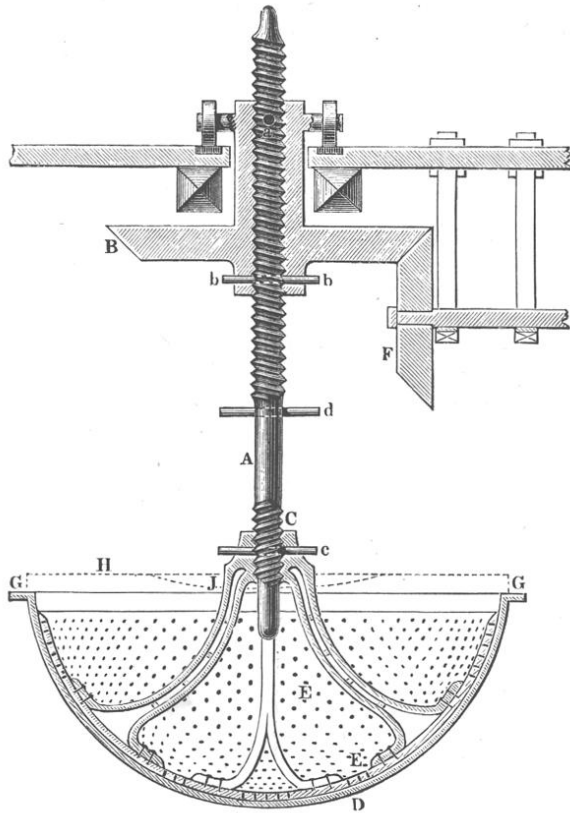
Die zurückgebliebenen Krystalle werden nun sofort eingeschmolzen, indem man eine neue Menge des sehr heissen Bleies aus dem Schmelzkessel hinzufliessen lässt, worauf der Process im Krystallisirkessel sich wiederholt, und in den Schmelzkessel inzwischen frisches Blei nachgesetzt wird.

Sobald der Krystallisirkessel von seinem Inhalt an Armblei entleert werden muss, leitet man die von der Feuerung des Schmelzkessels abziehende Hitze um jenen, und nachdem alles geschmolzen, lässt man es in die nämlichen Formen fließen. Das Reichblei aber kehrt, wenn dies nöthig ist, in den Schmelzkessel zurück, um dieselben Operationen wie das Rohblei zu durchlaufen.

Obgleich dieser Process anfangs wesentliche Vortheile zu versprechen schien, so behauptet man doch, dass die Kosten der maschinellen Anlagen grösser seien, als der dadurch erzielte Nutzen, und hat demzufolge sie wieder aufgegeben.

Nach einer Angabe von Gruner¹⁾ hat Boudehen ein ähnliches mechanisches Verfahren erfunden, welches in Rouen, Stolberg und Holzappel eingeführt sein, und eine Ersparniss von 20 Francs für die Entsilberung einer Tonne liefern soll.

Fig. 16.



¹⁾ Ann. Mines (6) 13, 387.

Vor Kurzem hat A. Grützner (Hüttenmeister zur Muldener Hütte bei Freiberg) die Aufmerksamkeit auf eine von ihm schon 1853 empfohlene mechanische Rühr- und Schöpfvorrichtung beim Pattinsoniren gelenkt. Zu dem Ende wendet er ein Rührwerk an, Fig. 16, welches das flüssige Blei in fortwährende Bewegung versetzt, und die sich abscheidenden Krystalle stets schwimmend erhält. *A* ist eine hohle, stehende Welle von Stahl mit zwei flachgängigen Schrauben versehen und mit den Muttern *B* und *C* durch die Bolzen *a, b, c* verbunden. *E* ist ein durchlöcherter Kessel, welcher in den Schmelzkessel *D* genau eingepasst ist und durch die Bewegung des konischen Rades *F* in Drehung versetzt wird. Ist die gewünschte Menge Blei in Krystallen ausgeschieden, so zieht man die Bolzen *a* und *b* heraus, worauf sich der Kessel *E* in die Höhe schraubt, bis das Loch *d* der stehenden Welle mit *a* oder *b* in ein Niveau gelangt, schiebt den Bolzen wieder ein, zieht dafür *c*, lässt *E* abschrauben und auf einen darunter geschobenen eisernen Wagen mit unten offenem Gestell gelangen, der auf Schienen läuft, und mittelst Drahtseil und Haspel bis über den nächsten Armkessel gebracht wird, in welchen man den Kessel *E* einschraubt u. s. w.

An Stelle des bei grossen Bleimengen ermüdenden Ausschöpfens hat Grützner zugleich eine mechanische Schöpfvorrichtung angegeben, welche in Freiberg benutzt wird¹⁾.

Die Gegenwart fremder Metalle beim Pattinsoniren.

Ueber den Einfluss, welchen fremde Metalle auf die Concentration des Silbers nach Pattinson's Verfahren ausüben, hat Baker Mittheilungen gemacht.

Kupfer. Der Gehalt an diesem Metall scheint sich in dem Reichblei bis zu einem gewissen Grade zu concentriren, denn die durch siebenmalige Wiederholung aus einem Blei mit 0·041 Proc. Kupfer erhaltenen Krystalle zeigten nur 0·024 Proc., und solche, die aus einem 0·077 Proc. Kupfer enthaltenden Blei durch sechs Operationen gewonnen waren, enthielten nur 0·064 Proc.

Baker theilt zugleich die Resultate von Erfahrungen mit, welche bei Arbeiten in grossem Maassstabe erhalten wurden.

- a. Gehalt des rohen Bleies.
- b. Die nach 4 Operationen erhaltenen Krystalle.
- c. Solche nach 8 Operationen.

	1.		2.		
	a.	c.	a.	b.	c.
Kupfer . .	0·0125	0·0045	0·0113	0·0081	0·0037
Eisen . .	0·0102	0·0113			
Schwefel .	0·0208	0·0205			

¹⁾ B. u. Hütt. Ztg. 1870. 125.

Kupfergehalt im angereicherten Blei:

	Erste Krystallis.	Zweite Krystallis.	Dritte Krystallis.
In den Krystallen	0·0027	0·0019	Spur
In dem flüssigen Theil	0·0137	0·0095	0·0159

Ferner:

	Vor dem Krystallisiren.	Vierte Krystallis.	Sechste Krystallis.
	0·0774		
Krystalle		0·0574	0·0642
Flüssiger Theil		0·0526	0·0570

Wie man sieht, stimmten die letzten Resultate nicht mit den übrigen hinsichtlich der Concentration des Kupfers in dem flüssigen Theil.

Nach dem, was über die Legirung von Blei und Kupfer gesagt wurde, müssen Baker's Angaben zweifelhaft erscheinen. Reich bestätigt, dass das Kupfer beim Pattinsoniren vorzugsweise in die Schlicker gehe, und der Kupfergehalt abnehme in dem Armblei ebensowohl wie in dem Reichblei.

Anderweitigen Erfahrungen zufolge erschwert ein Kupfergehalt die Krystallbildung, weshalb solches Blei zuvor raffinirt wird.

Nickel. Nach Baker concentrirt sich dieses Metall in dem Reichblei. Bei einem ursprünglichen Gehalt von 0·0023 und 0·0057 Proc. fanden sich in jenem 0·0043 und 0·0072 Proc. Nickel. Das Nickel soll die Ursache sein, dass die aus solchem Blei dargestellte Mennige bleihaltige Gläser liefert, welche einen bläulichen Farbenton haben, der weder von Kupfer noch von Kobalt herrührt. Auch hat Baker in Bleiprobe von Derbyshire, Yorkshire und anderen englischen Localitäten 0·0007 bis 0·0057 Proc. Nickel gefunden. Als solche Bleisorten pattinsonirt wurden, ergaben die Reichbleie 0·0043 bis 0·0072 Proc. Nickel. Verarbeitete man 5 Tonnen Blei = 0·0068 Proc. Nickel auf 4·5 T. Krystalle, so enthielten diese nur 0·0047 Proc. — Blei, in welchem sich durch Reagentien kein Nickel nachweisen liess, wurde in $\frac{9}{10}$ Armblei und $\frac{1}{10}$ Reichblei geschieden, und dieses letztere enthielt merkliche Spuren jenes Metalls.

Antimon und Arsen. Fügt man weichem Blei 0·01 Proc. Antimon hinzu, so verschwindet nach Baker die dadurch entstehende zinnweisse Farbe der Oberfläche erst nach zwei Krystallisationen. Bei der dritten Operation zeigen Armblei wie Reichblei jenen Stich ins Röthliche, welchen eine Spur Antimon hervorbringt. Aehnlich verhält sich Arsen. Baker glaubt, dass ein Metall die Concentration eines anderen begünstige, er fand wenigstens, dass das Reichblei in einem solchen Fall in Salpetersäure einen Rückstand (von oxydirtem Antimon) giebt. Er vermuthet, dass Silber die Ansammlung von Antimon, und Antimon die von Kupfer begünstige, wiewohl letzteres den Erfahrungen Anderer nicht entspricht.

Zinn. Auch das Zinn scheint sich ähnlich zu verhalten.

Als 5 Tonnen Blei, einmal an und für sich (A), und dann mit Zusatz von 0·00536 Proc. Zinn (B) sechsmal krystallisirt wurden, ergab sich der Kupfergehalt des Bleies

	A.	B.
Vor dem Krystallisiren	0·0141	0·0173
Nach dem ersten Krystallisiren:		
Die Krystalle	0·0111	0·0115
Das flüssige Blei	0·0470	0·0391
Nach sechs Krystallisationen:		
Das flüssige Blei	0·0047	0·0047

Jener geringe Zinngehalt war hinreichend, die Bleioberfläche weiss zu machen, was erst bei der zweiten Krystallisation verschwand. Hier-nach wäre das Zinn ohne Einfluss auf die Concentration des Kupfers.

Das Pattinsoniren ist kein Entsilberungsprocess, sondern eine Concentration des Silbers in einer geringeren Menge Blei. Da beide Metalle isomorph sind, und ihr Schmelzpunkt ein sehr verschiedener ist, so darf man nach dem, was beim Krystallisiren isomorpher Mischungen, z. B. von Salzen, bekannt ist, voraussetzen, dass die sich ausscheidenden Krystalle gleichfalls Mischungen, ob zwar in einem anderen Verhältniss als die ursprüngliche, sein werden. Bei Krystallisationen auf nassem Wege zeigt sich, dass die ersten Anschüsse von der schwerer löslichen Verbindung die relativ grösste Menge enthalten¹⁾. Nach Analogie darf man bei der Krystallbildung in geschmolzenen Massen erwarten, dass die in der Mischung sich bildenden Krystalle relativ reicher an dem schwerer schmelzbaren Mischungstheil seien. In der That schmilzt aus Legirungen von Blei und Kupfer beim Saigern kupferhaltiges Blei aus, während bleihaltiges Kupfer fest bleibt, und aus Legirungen von Blei und Silber, welche 25 Proc. Silber enthalten, fiesst silberärmeres Blei aus, so dass der feste, schwerer schmelzbare Theil auch reicher an dem schwerer schmelzbaren Silber ist. Warum verhält sich nun silberarmes Blei entgegengesetzt?

Die Speculationen, welche den Pattinson'schen Concentrations-process zu erklären versuchen, erscheinen bis jetzt ungenügend, und es liegen hier wohl physikalische Verhältnisse zum Grunde, welche noch nicht klar sind.

¹⁾ Vgl. Rammelsberg in Pogg. Ann. 91, 321.

II. Die Entsilberung des Bleies durch Zink.

Parkes's Process.

Das Princip dieser Methode wurde im Jahre 1842 von Karsten aufgefunden, welcher sich überzeugte, dass Werkblei mit 0·58 bis 0·66 T. Thln. Silber ($1\frac{3}{4}$ bis 2 Lth. im Ctr.) durch Zusammenschmelzen mit Zink fast vollständig entsilbert wird, und dass die flüssige Masse bei langsamer Abkühlung sich in zwei Legirungen trennt, deren untere das Blei, die obere das silberhaltige Zink bildet.

Wie es scheint, hatte Karsten schon bei seinen Untersuchungen über den Einfluss fremder Metalle auf das Zink und namentlich über denjenigen des Bleies die Thatsache ermittelt, dass Blei und Zink sich nicht in jedem Verhältniss zusammenschmelzen lassen, sondern sich stets in ein zinkhaltiges Blei und ein bleihaltiges Zink trennen. Die Maxima jedes der beiden Metalle, welche dabei aufgenommen werden, sind später von Lange, Richter und Matthiessen bestimmt worden, und zwar sind sie

Blei im Zink.	Zink im Blei.
2·5 Proc. Karsten.	1·5 Proc. Richter.
2·0 „ Lange.	1·0 „ Lange.
1·22 „ Matthiessen.	1·62 „ Matthiessen.
	(1·79)

Stöchiometrisch berechnet, geben diese Zahlen

Pb Zn ¹²⁵ Karsten.	Zn Pb ³¹ Lange.
Pb Zn ²⁵³ Matthiessen.	Zn Pb ¹⁷ Matthiessen.

Das entsilberte Blei ist folglich zinkhaltig, und das Zink hat Silber und Blei aufgenommen.

Karsten's Versuche waren nur in kleinem Maassstabe ausgeführt worden und nicht zur Anwendung im Grossen gelangt.

Im Jahre 1850 nahm A. Parkes in Birmingham ein Patent auf die Entsilberung des Bleies nach diesem Princip, ohne Kenntniss von den älteren Versuchen Karsten's zu haben, und 1851 ein zweites, sowie 1852 ein drittes auf Verbesserungen seines Verfahrens. Es gelangte demnächst in England zur praktischen Ausführung, und veranlasste Karsten, als er davon erfuhr, seine früheren Versuche im grösseren Maassstabe wieder aufzunehmen, wie weiterhin gezeigt werden wird.

Percy beschreibt den Process, wie er 1859 auf den Llanely Lead Works ausgeführt wurde. Er zerfällt in folgende Theile:

I. Schmelzen des silberhaltigen Bleies mit Zink, Abschäumen und Abkühlen.

II. Absonderung des silberhaltigen Zinks.

III. Umschmelzen desselben, um eingeschlossene Bleitheile zu entfernen.

IV. Destillation des Zinks im belgischen Zinkofen.

V. Reinigung des Bleies durch Einschmelzen, Schäumen und Polen.

Beschreibung des Apparats. Für die erste Arbeit dienen zwei Gefäße, ein Kessel von Gusseisen, wie beim Pattinsoniren, welcher 7 Tonnen flüssiges Blei fasst, und ein viel kleinerer zum Schmelzen des Zinks. Jeder hat seine eigene Feuerung.

Die Vorrichtung zum Umschmelzen des silberhaltigen Zinks ist in Fig. 17, 18 und 19 dargestellt. Sie besteht aus einer gusseisernen Retorte *a* von ovalem Querschnitt, die geneigt in dem Feuerraum *b* liegt,

Fig. 17.

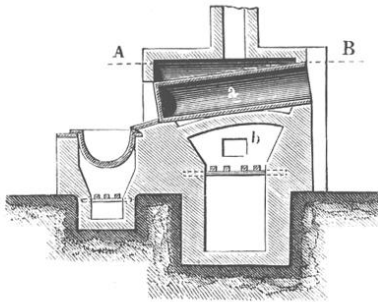
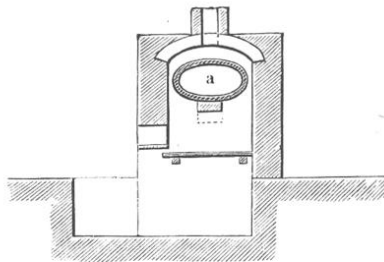


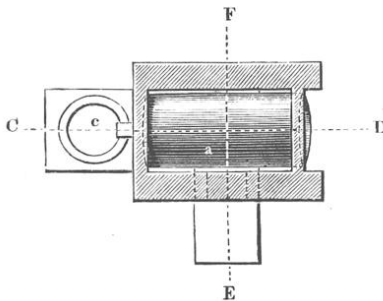
Fig. 18.



Senkrechter Durchschnitt nach *CD*
in Fig. 19.

Senkrechter Durchschnitt nach *EF*
in Fig. 19.

Fig. 19.



und mit einem Ziegelgewölbe überspannt ist, und aus einem gusseisernen Kessel *c*, der gleichfalls seine Feuerung hat. In dem Bodenstück des unteren Theils der Retorte befindet sich eine Oeffnung, durch welche das

flüssige Blei in *c* fließt. In den oberen offenen Theil der Retorte wird das Metall eingetragen.

Der Ofen für die Zinkdestillation IV. ist nur klein und enthält zwei Reihen von Destillirapparaten, eine rechts, eine links, mit dem gemeinsamen Feuerraum in der Mitte.

Der Bleiraffinirofen für V. ist in den Figuren 20 bis 23 abgebildet.

Fig. 20.

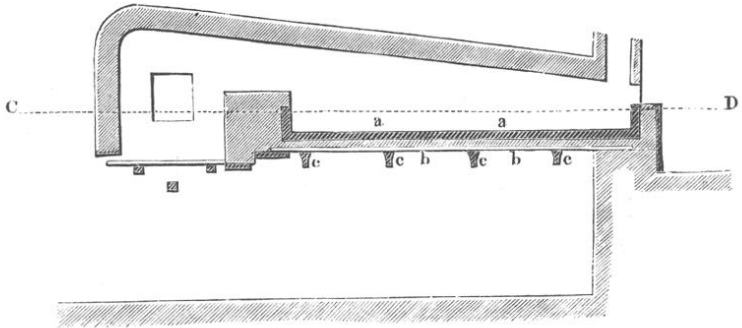
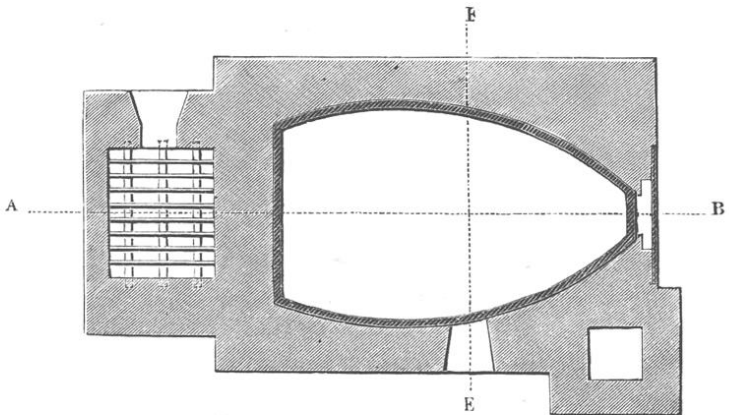
Senkrechter Durchschnitt nach *AB* in Fig. 21.

Fig. 21.

Horizontaler Durchschnitt nach *CD* in Fig. 20.

Der Herd *a* besteht aus Gusseisen im Gewicht von 4 Tonnen, und hat eine Abstichöffnung *d*; sein Rand ist an der schmalen Seite 0'057 M. dick, stärker als im Uebrigen, weil der Schaum an dieser Seite abgezogen

gen wird. Er ruht auf schwachem Mauerwerk, welches auf Längsschienen von Schmiedeeisen aufliegt, die wiederum von gusseisernen Trägern

Fig. 22.

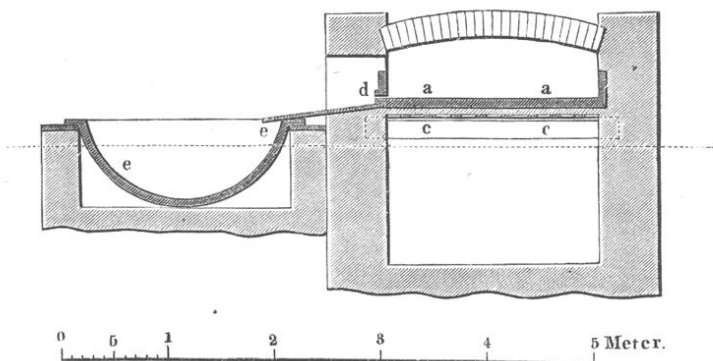
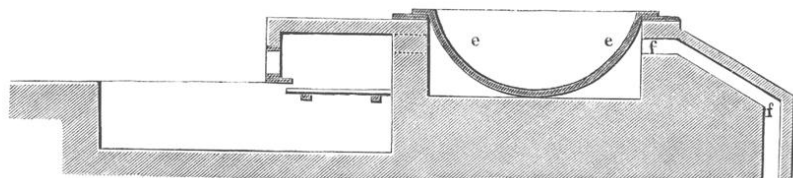
Senkrechter Durchschnitt nach *EF* in Fig. 21.

Fig. 23.



Senkrechter Durchschnitt des Vorlagekessels *ee*, rechtwinklig gegen den in Fig. 22.
Maassstab total 16' engl. = 4'8768 Meter.

c, c, c (Fig. 20, 22) gestützt werden. Ein kreisförmiger gusseiserner Kessel *ee* nimmt das Blei nach dem Abstechen auf; er steht über einer besonderen Feuerung, welche in die abwärts führenden Züge *ff* mündet.

Die Arbeiten werden nun in folgender Art durchgeführt: Man trägt in den Schmelzkessel 7 Tonnen des zu entsilbernden Bleies ein, schmilzt es ein und schäumt es ab, steigert die Hitze bis zum Schmelzpunkt des Zinks, und kelt letzteres, welches zuvor in dem nebenstehenden kleinen Kessel eingeschmolzen ist, in das Blei. Was die Menge des Zinks betrifft, so gab der Schmelzer an, für jeden Theil Silber würden 28 Thle. Zink gebraucht, allein aus einem von Newill mitgetheilten Kostenüberschlag folgt, dass man viel weniger Zink nimmt. Das Gemisch wird sorgfältig durchgerührt, das Feuer hierauf gedämpft und der Kesselinhalt allmählig abgekühlt. Dabei muss das den Kesselwänden sich ansetzende Zink vermittelst eines Holzes abgestossen werden, damit sich kein fester Zinkrand bilde. Wird die Oberfläche fest, so wird der Schaum mit

einem durchlöchernten Löffel abgenommen. Dann entfernt man das erstarrte Zink und schäumt das noch flüssige Blei ab, dessen Oberfläche nun eine gesättigte indigoblaue Farbe zeigt.

Das Zink wird in die eiserne Retorte eingesetzt und bis zu einer Temperatur erhitzt, welche den Schmelzpunkt des Bleies überschreitet, jedoch den des Zinks nicht erreicht. Das Blei fliesst aus, ist aber noch silberhaltig, und zwar in weit höherem Grade als das ursprüngliche. Es wird bei Seite gelegt, bis sich grössere Mengen angesammelt haben, welche dann in dem Schmelzkessel in gleicher Art verarbeitet werden. Das rückständige Zink enthält bei gut geleiteter Operation nicht über 40 bis 50 Proc.¹⁾ Blei.

Das Zink wird aus belgischen Retorten destillirt, und zwar unter Zusatz der doppelten Menge Kalk und seinem gleichen Gewicht Kohle, was 24 Stunden in Anspruch nimmt. Dabei soll vom Silber nichts verflüchtigt werden, wiewohl dadurch kein Verlust entstände, weil das Zink wieder zu demselben Zweck dient. Die Rückstände bestehen aus Blei und pulveriger Masse; man sondert das Blei ab, schmilzt es ein, schäumt es und treibt es ab, während jene pulverigen Rückstände nebst dem Schaum in einem Bleiöfen zu Gute gemacht werden. Vom Zink geht in jeder Periode des Processes ein beträchtlicher Theil verloren.

Zur Reinigung des Bleies werden 10 Tonnen in guter Rothgluth eingeschmolzen, welche je nach ihrer Reinheit 6 oder 9 bis 12 Stunden Arbeit erfordern. Es wird zweimal abgeschäumt, zuerst 3 Stunden nach Beginn der Operation, sodann bei vermindertem Feuer eine halbe Stunde vor dem Abstechen, allein unreines Blei verlangt ein öfter wiederholtes Abschäumen. Man lässt es in gusseiserne Gefässe fliessen, in welchen es „gekocht“ (boiled) wird, d. h. man taucht Holz ein, und rührt es mit demselben durch, wie dies auch beim Zinn geschieht. Dies dauert etwa eine Stunde.

Percy fand in dem so raffinirten Blei 0.122 T. Thle. Silber, jedoch kein Zink. Er führt die Wirkung des Holzes auf den oxydirenden Einfluss der sich daraus entwickelnden Wasserdämpfe auf das glühende Metall zurück, wodurch Zinkoxyd entsteht.

Wie aus dieser Beschreibung erhellt, war die Ausführung des Processes eine in vieler Hinsicht mangelhafte; man erhielt nicht Silber, sondern Werkblei und musste dies dem Abtreiben unterwerfen.

Wie oben angeführt, hat Karsten nach Bekanntwerden von Parkes's Process Versuche im grösseren Maassstabe auf der Friedrichshütte zu Tarnowitz durch den Hüttenmeister Lange anstellen lassen¹⁾. Diese

¹⁾ Aus dieser Angabe geht hervor, dass hier die Trennung der beiden Legirungen eine höchst unvollkommene sein muss. Oder liegt hier ein Druckfehler vor? ²⁾ Karsten's Archiv 25, 196. B. u. H. Ztg. 1852, 828.

Versuche haben über die einzelnen Theile des Processes viel Licht verbreitet, allein es erscheint unnöthig, sie hier in ihren Details wiederzugeben. Wir begnügen uns mit den daraus gewonnenen Erfahrungen, welche der späteren Wiederaufnahme sehr zu Statten gekommen sind.

Die Entsilberung des Bleies, welches 0·58 bis 1·415 T. Thle. Silber enthielt ($1\frac{3}{4}$ - bis $4\frac{1}{4}$ löthig), war eine fast vollständige, und es waren 1·5 Proc. Zink dazu ausreichend. Allein es war sehr schwierig, die beiden Legirungen scharf zu trennen, weil sich eine bedeutende Menge Schaum bildete, d. h. ein Gemenge von Zinkoxyd und Bleioxyd, welches Metalltheile einschliesst, und das Zusammenfliessen hindert, weshalb auch ein grösserer Zinkzusatz gegeben werden musste. Das silberhaltige Zink wurde der Destillation in Muffeln unterworfen, welche ohne Schwierigkeit erfolgte, und die Kosten der Arbeit waren nur ein Drittel derer des Abtreibens.

Versuche, die Scheidung des Metallgemisches durch einen passenden Apparat zu befördern, sind von Kast in Clausthal beschrieben worden¹⁾.

Erst in den letzten Jahren ist die Parkes'sche Entsilberung in Deutschland an mehren Orten zur Ausführung gelangt, so z. B. bei Comern und bei Kall in der Eifel²⁾. Das Blei wird in einem Kessel geschmolzen und so stark erhitzt, dass eine darauf gelegte Zinkplatte schmilzt. Das Zink wird in drei Portionen hinzugesetzt, zuerst $\frac{2}{3}$, später $\frac{1}{4}$, zuletzt $\frac{1}{12}$ der überhaupt erforderlichen Menge. Wenn die erste Portion eingetragen ist, wird das Ganze mit einer durchlöcherten Schaufel 20 bis 30 Minuten sorgfältig umgerührt, wobei man auf die richtige Temperatur achtet. Dann dämpft man das Feuer, und lässt den Kessel abkühlen. Es bildet sich an der Oberfläche eine feste Zinkkruste, welche man abhebt, und auch an den Kesselwänden festsitzende Theile entfernt. Sodann schäumt man die Oberfläche des Metalls, bis das Blei anfängt, an den Seiten zu erstarren und zu krystallisiren. Hierauf verstärkt man das Feuer wiederum bis zum Schmelzpunkt des Zinks, trägt die zweite Portion ein und wiederholt das frühere Verfahren. Endlich setzt man den Rest des Zinks hinzu, verfährt wie vorher, schäumt aber mit mehr Sorgfalt. Es wird also das Blei über seinen Schmelzpunkt hinaus erhitzt, es wird sehr langsam abgekühlt, nachdem es mit dem Zink innig gemischt ist, und man vermeidet, dass etwas von dem silberhaltigen Zink in den Kessel zurückfalle und wieder flüssig werde.

Die Grösse des Zinkzusatzes richtet sich nach dem Silbergehalt des Bleies, und es haben sich folgende Verhältnisse als nothwendig ergeben:

¹⁾ B. u. H. Ztg. 1853. 835. ²⁾ Illing, Ztschr. f. d. B. H. S. 16, 49. (1868).

Silbergehalt des Bleies.	Zink in Proc. des Bleies.
0·25 T. Thle. (0·025 Proc.)	1·25 Proc.
0·5 " "	1·33 "
1·0 " "	1·5 "
1·5 " "	1·66 "
3·0 bis 4·0 T. Thle.	2·0 "

Oder auf 1 Thl. Silber sind erforderlich

50 — 26·6 — 15 — 11·1 — 6·66 und 5 Thle. Zink.

Die Zinkmenge ist also nicht proportional der Silbermenge.

Ueber die weitere Behandlung der Zinkrinden und des entsilberten Bleies wird weiterhin gehandelt (linksrheinische Bleihütten).

Bei Versuchen auf Clausthaler Hütte fand man, dass Blei mit einem Silbergehalt von 1·25 T. Thln. durch 1·66 Proc. Zink (1 Thl. Silber gegen 13·3 Thle. Zink) entsilbert wird, nicht aber durch 1·5 Proc. (1 Thl. Silber gegen 12 Thle. Zink). Das Blei hielt im letzten Fall 0·1 T. Thl., im ersten nur 0·05 T. Thle. Silber zurück.

Die dem Blei durch die verschiedenen Zinkportionen entzogenen Silbermengen sind unter sich und an verschiedenen Orten verschieden. Illing hat in dieser Beziehung folgende Erfahrungen mitgetheilt:

I. Bleihütte von Kall.

II. Clausthaler Hütte.

	Silbergehalt in T. Thln.		Menge des Silbers, durch jedesmaligen Zinkzusatz ausgezogen, in Procenten ausgedrückt.	
	I.	II.	I.	II.
Ursprüngliches Blei	0·283	1·25	100	100
Blei nach dem ersten Zinkzusatz	0·21	0·25	74 } $\frac{3}{4}$	20 } $\frac{1}{5}$
Nach dem zweiten	0·05	0·042	17 } $\frac{2}{9}$	3·36 } $\frac{1}{6}$
Armblei	0·006	0·005	2·2 } $\frac{1}{8}$	0·4 } $\frac{1}{8}$

Bei dem silberreicheren Blei der Versuche II. erfolgte mithin, ganz wider Erwarten, die Entsilberung viel schneller.

Es ist durchaus erforderlich, dass das Armblei, bevor es in den Handel kommt, von seinem Zinkgehalt befreit werde, welcher das Metall härter und für manche Anwendungen unbrauchbar macht, jedenfalls seinen Werth verringert. Wie oben angeführt, liefert das Raffiniren und Polen ein Blei, welches nach Percy's Versicherung zinkfrei ist.* Bevor aber die Anwendung des Wasserdampfs bekannt war, hat man andere Mittel versucht, um das Blei zu reinigen. Wir erwähnen hier zunächst das Chlorblei.

Bei der Anwendung von Chlorblei wurde beabsichtigt, (flüchtiges) Chlorzink zu bilden. Zu dem Ende erhielt man das Blei längere Zeit (24 Stunden) bei mässiger Hitze unter einer Schicht Chlorblei flüssig, welche = 4·7 Proc. des angewandten Bleies ist, und suchte die Berüh-

zung beider durch häufiges Rühren zu befördern. Auf der Bleihütte von Kall hat man sich eines unreinen 62 Proc. Blei enthaltenden Chlorbleies bedient, welches durch Behandlung von Bleirauch mit Salzsäure dargestellt und noch feucht benutzt wurde. Die grösstentheils aus Chlorzink bestehende schlackige Masse wurde abgezogen, wobei man, um sie consistenter zu machen, etwas Kalk darauf warf, und das Blei war dann rein, falls es nicht Antimon enthielt, in welchem Fall es einem Raffiniren unterworfen werden musste, wie dies später beschrieben wird. Nach den Analysen von Illing war der Gehalt des Bleies von Kall an fremden Metallen:

	I.	II.	III.
	Nach dem Entsilbern.	Nach dem Entzinken.	Nach dem Raffiniren.
	Proc.	Proc.	Proc.
Zink	0·777	0·005	0·003
Kupfer	0·008	0·011	0·007
Eisen	0·004	0·005	0·005
Antimon	0·046	0·010 ¹⁾	0·003

Wer da weiss, wie schwierig die genaue Bestimmung so kleiner Metallmengen ist, wird die gegebenen Zahlen nicht zu Schlüssen über das Verhalten der einzelnen Metalle benutzen, wozu es fortgesetzter Versuche bedürfte. Es ist möglich, dass das Antimon durch Bildung des flüchtigen Antimonchlorids zu $\frac{3}{4}$ entfernt wurde; es ist aber fraglich, ob die geringen Differenzen im Eisen- und Kupfergehalt nicht auf Rechnung des angewandten unreinen Chlorbleies kommen.

Andererseits hat man für die Entzinkung des Bleies Chlornatrium (Kochsalz) versucht. Zu Commern schmolz man das Blei im Flammofen unter einer Decke von 1 Proc. Kochsalz 8 bis 10 Stunden, polte es inzwischens, liess es in einen Kessel fliessen, schäumte es und goss es in Barren.

Es ist bekannt, dass Kochsalz beim Glühen mit Bleioxyd basisches Chlorblei bildet²⁾. Schmilzt man es mit metallischem Blei, so entsteht nach Illing Bleioxyd, und in Folge dessen Chlorblei, und wenn Zink vorhanden ist, auch Chlorzink.

In einer Probe von mit Kochsalz behandeltem Blei fand der Genannte: Spuren von Zink, 0·002 Proc. Kupfer, 0·018 Eisen, 0·0028 Antimon.

In den Jahren 1867 und 1868 wurden auf Clausthaler Hütte Versuche gemacht, statt des Kochsalzes die Stassfurter Abraumsalze, d. h. Gemenge von Chlormagnesium, Chlorkalium und Chlornatrium, für die Entzinkung des Bleies zu benutzen. Man schmolz das Blei mit 2 Proc. derselben in einem eisernen Kessel während 24 Stunden. Besser

¹⁾ In der Abh. steht 0·070, was offenbar ein Druckfehler ist. ²⁾ Plattner, Röstprocesse S. 280.

noch bewährte sich ein Gemisch jener Salze mit schwefelsaurem Blei; das Blei zeigte in diesem Fall folgenden Gehalt:

	Ursprünglich. Proc.	Nach 12 St. Proc.	Nach 24 St. Proc.
Zink	0·0013 ¹⁾	0·0034	0·0024
Kupfer	0·1070	0·0054	0·0064
Eisen	0·0032	0·0034	0·0019
Antimon . . .	0·6208	0·0096	0·0080

Für die Entfernung des Antimons scheint also dieses Verfahren besonders geeignet zu sein²⁾.

Ein, wie es scheint, von Flach ausgegangener Vorschlag, das Blei in einem Schachtofen mit Sand und Frischschlacken zu schmelzen und dann im Kessel zu polen, erscheint in jeder Hinsicht unzweckmässig.

Scheidung des Silbers vom Zink. Wir haben gesehen, dass man auf den Llanely-Bleihütten zuvörderst das eingeschlossene Blei durch Aussaigern entfernte, und das Silber vom Zink durch Destillation trennte. Anstatt jenes Saigerns wendet man auch zwei gusseiserne Kessel an, deren einer höher steht als der andere, und welche beide durch ein Rohr im Boden des oberen communiciren. In dem oberen Kessel bringt man die Masse bei lebhafter Hitze in Fluss; das Blei sammelt sich zu unterst, und fliesst, wenn die Mündung des Rohrs geöffnet wird, in den unteren. Darüber sammelt sich das geschmolzene, silberhaltige Zink und dieses ist bedeckt von einer pulverigen Masse, bestehend aus einem Gemenge der Legirung mit Zinkoxyd. Da beim Ablassen des Bleies leicht etwas vom silberhaltigen Zink in den unteren Kessel gelangt, so wird das Blei langsam abgekühlt, die erstarrende Zinklegirung abgenommen und in den oberen Kessel zurückgebracht.

Nach einer Analyse von Michaelis enthielt das so abgeschiedene Blei (I.) verglichen mit dem ursprünglichen (II.)

	I. Proc.	II. Proc.
Silber	0·050	0·0283
Zink	0·998	0·006
Kupfer	0·018	0·161
Eisen	0·005	0·005
Antimon . . .	0·128	0·035

Die Quantität der silberhaltigen Rückstände, theils geschmolzene, theils pulverige Massen, betragen auf den Eifeler Werken, auf je 100 Thle. Blei, dessen Silbergehalt

¹⁾ Diese Zahl ist gewiss unrichtig. ²⁾ Man hat Natronsalpeter für die Entzinkung vorgeschlagen, allein dadurch werden Antimon und Blei eben so stark oxydirt.

in T. Thln.	Proc.
0·25	2
1·0	4
3·0	6
5·0	7
8·0	9

Diese silber- und zinkhaltigen Massen werden mit Blei und Eisenfrischschlacken mit Cokes über einem niedrigen Schachtofen verschmolzen, wobei das Zink offenbar theils verschlackt, theils verflüchtigt, das Silber aber in das Blei geführt wird, welches man dann dem Abtreiben unterwirft. Man hat Versuche gemacht, das im Schachtofen erhaltene silberreiche Blei nochmals mit Zink zu schmelzen, sie fielen jedoch ungünstig aus, weil der Silberverlust grösser war, als er im Verhältniss zum Gehalt der Producte hätte sein sollen.

In Clausthal hat man die pulverigen silberhaltigen Zinkmassen mit verdünnter Schwefelsäure behandelt; es liessen sich indessen nur etwa 12 Proc. Zink ausziehen, und der Rückstand enthielt:

Blei	83·57
Zink	9·92
Kupfer	1·67
Silber	1·915
Schwefelsäure	1·11
Wasser	0·34
Sauerstoff	1·475
	100.

Auf Clausthaler Hütte, wo das Parkes'sche Verfahren seit Ende 1867 im beständigen Gange ist, verarbeitet man Blei, welches 1·2 bis 1·3 T. Thle. Silber, und ausserdem 0·285 Proc. Kupfer, 0·003 Eisen und 0·442 Antimon enthält, und zwar in Chargen von 12 500 Kilo (250 Ctr.), denen man 200 Kilo Zink (1·6 Proc.) in drei Portionen — 130, 50, 20 K. — hinzufügt. Die Entzinkung des Bleies geschah eine Zeit lang durch Bleisulfat und Stassfurter Abraumsalze, allein das Blei war dann noch hart und spröde. Man brachte 9000 K. auf den Treibheerd, und setzte das Abtreiben bis zum Erscheinen reiner Glätte fort. Sein Gehalt war

	vor nach dem Abtreiben	
	Proc.	Proc.
Antimon	0·1963	0·0098
Kupfer	0·0062	0·0076
Eisen	0·0037	0·0013
Zink	0·0043	0·0026

Das Gekrätz aus den Schmelzkesseln und von der Entzinkung des Armbles wurden über einem Krummofen, wie beim Glättefrischen, ver-

schmolzen, und das reducirte Blei beim Treiben zugegeben. Der Abstrich von letzterem liess sich auf Hartblei verarbeiten.

Das Blei enthielt 0·3 T. Thle. Silber, und nach Entfernung des silberhaltigen Schaums nur 0·05 T. Thle. Man setzte es in den Schmelzkessel vor dem dritten Zinkzusatz ein, oder, falls dies nicht thunlich war, entsilberte man es für sich durch 0·16 Proc. Zink.

Der silberreiche Zinkstaub wurde in Schächtföfen mit Bleistein und Kupferschlacken von Oker zu gleichen Theilen bei schwacher Hitze (bei dunkler Gicht) geschmolzen. Die Schmelzung ging leicht von staten, es bildete sich wenig Flugstaub, und es resultirte Werkblei.

Die Resultate der Methode waren in Clausthal folgende:

	Procentgehalt an	
	Silber	Blei
In dem raffinirten Silber	95·635	
In dem Kaufblei		85·038
In den silberhaltigen Zwischenproducten	3·503	7·711
In den silberfreien		3·373
Summe:	99·138	96·122

Hiernach beträgt der Silberverlust 0·862 Proc. seiner Gesammtmenge, der des Bleies aber 3·878 Proc. der seinigen. Da beim Pattinsoniren die Verluste an beiden Metallen = 1·6 und 5 bis 5·5 Proc. waren, so folgt, dass die Parkes'sche Entsilberung in dieser Hinsicht (und auch im Kostenpunkt) vorzuziehen ist.

Illing hat gefunden, dass unreines Blei, welches deswegen nicht pattinsonirt werden kann, durch Zink sich ebenso gut entsilbern lässt. Freilich erspart man dadurch die spätere Reinigung des Metalls nicht. Eine Schwierigkeit ist jedoch die Bildung zinkreicher Krätzen beim Entzinken des Bleies und die Zugutmachung des silberhaltigen Zinkschaums und Staubs.

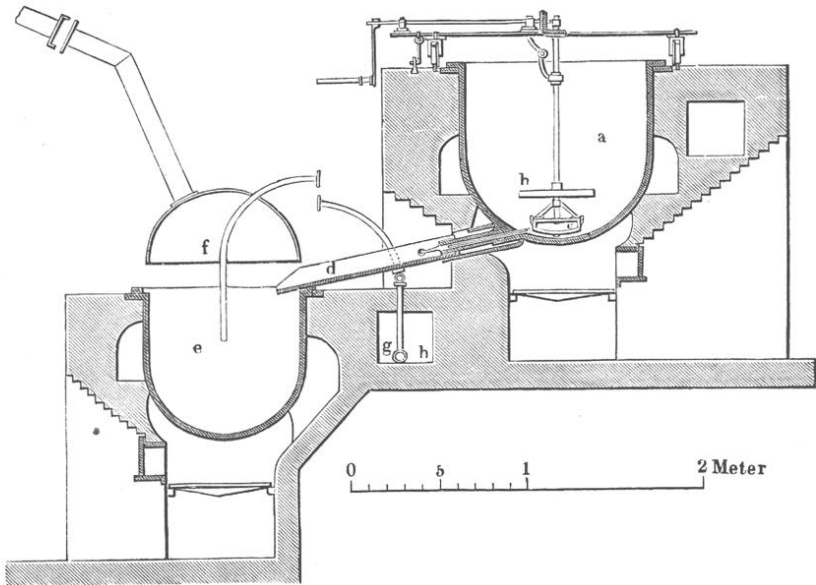
Um das Armblei von seinem Zinkgehalt zu befreien, schlug Cordurié in Toulouse überhitzte Wasserdämpfe vor. Nach dem am 13. December 1866 in England hierauf ertheilten Patent ist das Verfahren folgendes:

Das zu entsilbernde Blei wird mit 2 Proc. Zink in gewöhnlicher Art behandelt. Nach Beseitigung der Rinde von silber- und bleihaltigem Zink wird überhitzter Dampf in das flüssige Blei geleitet. Das Verfahren gründet sich mithin darauf, dass Zink in der Hitze das Wasser zersetzt, sich in Oxyd verwandelt, und Wasserstoffgas frei wird, während Blei hierbei ohne Wirkung ist. Das Zinkoxyd steigt an die Oberfläche und wird abgeschäumt.

In ähnlicher Art ist auch die Trennung des Zinks vom Silber ausführbar. Man schmilzt die Masse, leitet den Dampf hindurch, und zieht das (bleihaltige) Zinkoxyd ab. So bleibt ein Werkblei, welches abgetrie-

ben wird, während das Oxydgemisch, um es von eingemengten Silbertheilchen zu befreien, mit Blei geschmolzen wird.

Fig. 24.



a Gusseisenkessel zum Einschmelzen des Bleies und Zinks.

b Rührapparat.

c Durchlöchernte Büchse von Schmiedeeisen zur Aufnahme des Zinks.

d Abflussrohr für das Blei.

e Kessel für die Entzinkung des Bleies.

f Deckel oder Haube, durch ein Rohr mit einem Condensationsraum (für das Zinkoxyd) in Verbindung.

g Rohr zur Zuführung des Dampfs.

h Raum zum Erhitzen des Dampfs.

Gruner¹⁾, Wedding und Bräuning²⁾ haben das Verfahren von Cordurié, so, wie es auf den Rothschild'schen Werken zu Havre zur Ausführung gelangt ist, beschrieben.

Man verarbeitet spanisches Blei, welches 0·4 bis 0·6 T. Thle. Silber enthält.

Es sind zwei Kessel zur Aufnahme des entsilberten Bleies abwechselnd in Gebrauch, und jeder steht mit dem Schmelzkessel durch ein Rohr und eine Stichöffnung in Verbindung. Das Zink wird in eine

¹⁾ Ann. Mines (6) 13, 395 (1868).

²⁾ Ztschr. B. H. S. 17, 231 (1869).

durchlöcherter Büchse gebracht, und steigt in dem Maasse als es schmilzt, durch das Blei in die Höhe, während die aus der Fig. 24 ersichtliche Rührvorrichtung eine innige Berührung der geschmolzenen Metalle bezweckt. Schliesslich wird das Ganze noch einige Minuten durch den Arbeiter umgerührt. Die silberhaltigen Zinkkrusten wirft man in einen kleinen nebenstehenden Kessel, schmilzt sie ein, und giebt das ausfliessende Blei in den Schmelzkessel zurück. Gewöhnlich wird ein und dasselbe Blei auf diese Art dreimal hinter einander mit Zink behandelt. Die Zinkmenge ist 1 Proc., 1.5 bis 2 Proc. des Bleies, je nach dem Silbergehalt desselben.

Ist einer der beiden Kessel (*e*) mit dem entsilberten Blei gefüllt, so wird der Helm oder die Haube aufgesetzt, das Metall zum Rothglühen gebracht und überhitzter Dampf hineingeleitet. Der Ueberschuss entweicht nebst dem Wasserstoffgas durch ein Rohr in einen Condensationsraum. Man lässt so lange Dampf einströmen, als sich Wasserstoffgas entwickelt, wozu 2 bis 3 Stunden nöthig sind. Nach dem Abkühlen entfernt man den Helm, schäumt das auf der Oberfläche schwimmende Zinkoxyd ab, welches eine pulverige Form hat, und gießt das Blei in Formen.

Auch das silberhaltige Zink wird, sobald sich eine hinreichende Menge angesammelt hat, geschmolzen und in gleicher Art mit Wasserdampf behandelt. Es bleibt dann, nach Entfernung des Zinkoxyds, ein Blei mit 10 bis 20 T. Thln. Silber, welches abgetrieben wird.

Das staubige Zinkoxyd, sowohl das vom Armblei als auch das vom Reichblei fallende, ist nicht rein. Mit dem Zink werden auch Eisen (von den Kesseln) und Antimon oxydirt; auch etwas Bleioxyd entsteht, und zwar im Verhältniss zu der Menge des Zinks¹⁾ und Antimons, und endlich enthalten diese Massen auch noch Silber. Beide werden für sich zu Gute gemacht. Der vom Armblei stammende Schaum wird auf einem Waschheerd verwaschen, und die zurückbleibenden Metalltheile werden entweder in einem Flammofen geschmolzen oder dem ursprünglichen Blei im Schmelzkessel hinzugefügt. Die Schlammtrübe ist dreierlei Art: die schwersten Antheile bestehen aus Bleioxyd mit wenig Zinkoxyd; diese werden im Flammofen reducirt. Die mittleren Portionen enthalten wesentlich beide Oxyde; sie werden beim Waschen wieder zugesetzt. Die leichtesten Theile sind fast nichts als Zinkoxyd.

Die pulverförmigen Oxyde, welche von dem Reichblei stammen, werden auf Sieben unter Wasser verwaschen, und was in Körnern und Platten auf jenen bleibt, wird dem Reichblei zugesetzt. Die hindurchgegangenen feinen Theile werden mit Chlorwasserstoffsäure vom V. G. 1.088 kalt behandelt, wodurch sich das Zinkoxyd auflöst, während ein Gemenge von Chlorblei, Antimonoxychlorid, Silber (Chlorsilber?) und

¹⁾ Dies ist nicht ganz richtig, denn man wird weiterhin die Angabe finden, dass die Menge des Bleioxyds doppelt so gross ist als die des Zinkoxyds.

Metalltheilen unaufgelöst bleibt, welches getrocknet und in einem eisernen Kessel geschmolzen wird. Man schäumt das Chlorblei ab, schmilzt die Masse mit Zusatz von Kalk und Kohle in einem Flammofen, und fügt das reducirte silberarme Blei dem zu entsilbernden bei. Auf dem Boden des Waschbottichs befindliche metallische Reste kommen zum Reichblei.

Das Armblei (Kaufblei) ist angeblich zink- und kupferfrei.

Vor der Behandlung mit Wasserdampf enthielt es 0.75 Proc. Zink.

Die durch die Einwirkung des Dampfs entstandene pulverige Masse bestand aus

Silberarmem Blei . . . 70 Proc.

Oxyden 21 „

und 100 Thle. dieser Oxyde enthielten 61.4 Bleioxyd und 30.8 Zinkoxyd, jedoch kein Antimon.

Vor Einführung von Parkes's Verfahren wurden auf dem Werke monatlich 250 Tonnen (253 875 Kilo) Blei pattinsonirt, d. h. 10 Tonnen in 24 Stunden. Man verbrauchte 45 bis 50 Proc. vom Gewicht des Bleies an Kohle, bedurfte 50 bis 52 Arbeiter, und hatte Bleiverluste von 4 Proc. (reines Blei) und 6 Proc. (Carthagena-Blei). Im Jahre 1868, nach Einführung des neuen Verfahrens, konnte man mit zwei Schmelzkesseln und zwei Bleikesseln, deren jeder 10 T. fasst, in 24 Stunden 20 Tonnen Blei, monatlich also 500 T. verarbeiten, und bedurfte dazu eines Personals von nur 23 Mann. Bei reinem Blei war der Verlust nur 1 Proc., der Silberverlust 2 Proc. der Gesamtmenge desselben, und der Kohlenverbrauch 10 Proc. Auch wird hervorgehoben, dass die Arbeit minder beschwerlich sei als die frühere und überhaupt der Erfolg weniger von den Arbeitern abhängig. Die Arbeitskosten für die Tonne waren damals = 25 Frcs.

Seitdem hat die Anwendung des Wasserdampfs bei Parkes's Process auch in Deutschland Eingang gefunden. So zu Mechernich bei Commern. Nach Hochstetter wurden dort aber 15 bis 17 Proc. des Bleies in Oxyd verwandelt. Dennoch ist die Anwendung des Wasserdampfes, wie schon Gruner hervorhebt, der grösste Fortschritt, den diese Art der Entsilberung gemacht hat. Percy scheint diese Ansicht nicht zu theilen, und bemerkt, es sei festgestellt, dass das Blei durch Raffiniren schnell und vollständig entzinkt werden könne, man werde daher der Verwendung von Wasserdampf schwerlich den Vorzug geben.

Inzwischen hat das Parkes'sche Verfahren auch bei uns, am Harz sowohl wie in Oberschlesien, wo es ja seinen Ursprung genommen hat, die Aufmerksamkeit dauernd beschäftigt und neue Versuche hervorgerufen, über welche ein Bericht von Wedding und Bräuning¹⁾ vorliegt.

In Tarnowitz, wo das Blei kupferfrei ist, hat man zur Ersparung von Zink die Entsilberung mit dem zweiten und dritten Antheil des Zinkschaums begonnen, die von der früheren Arbeit herstammten, wobei

¹⁾ A. a. O.

man nur wenig frisches Zink zusetzte, statt solches ausschliesslich anzuwenden. Auf diese Art hat man die Zinkmenge von 1·48 Proc. auf 0·68 Proc. verringert. Bei Versuchen am Oberharz war es nicht möglich, die Ersparniss so weit zu treiben, da man die Bemerkung machte, dass das Kupfer, welches anfangs dem Zink gefolgt war, wieder in das Blei überging, und zwar in solcher Menge, dass es durch das Raffiniren nicht abgeschieden werden konnte.

Wie angeführt, wurde das Armblei durch Schmelzen mit Stassfurter Abraumsalzen und nachheriges Einschmelzen im Treibheerd gereinigt. Es stellte sich indessen hierbei ein ansehnlicher Zeit- und Metallverlust heraus. Man fügte deshalb die einfache Methode des Polens in starker Hitze ein, wobei sich zuerst vorzugsweise Zinkoxyd, sodann Abstrich, d. h. antimonsaures oder antimonigsaureres Bleioxyd bildet, welche beide von einander getrennt abgezogen werden. Erst nach Entfernung des Antimons fängt die reichlichere Bildung von Bleioxyd an.

Es ist klar, dass das frische Holz, welches zum Polen benutzt wird, in der hohen Temperatur des Metallbades viel Wasserdampf ausgiebt, welcher durch das Zink, aber fast gar nicht durch das Blei zersetzt wird, und ebenso wie bei Cordurié's Verfahren wirkt. So lassen sich 9000 Kilo Blei mit 0·7 Proc. Zink und bis zu 1 Proc. Antimon bei Kirschrothglühhitze in 10 Stunden raffiniren, wovon 6 auf die Entfernung des Zinks, 3 bis 4 auf die des Antimons gerechnet werden können. Das raffinirte Blei enthält höchstens je 0·006 Proc. Zink oder Antimon und der Bleiverlust beträgt 1 Proc. An Brennmaterial wurden 10 Proc. der Charge verbraucht.

Zu Braubach am Rhein hat man das Blei, um es zu entzinken, in einem Flammofen mit Bleiglätte bis zum Schmelzen derselben erhitzt, und die Resultate sollen befriedigend sein. Hierbei wird das Bleioxyd durch Zink zersetzt und reducirt, was den Erfahrungen von Berthier und Smith vollkommen entspricht (vergl. S. 14).

Sehr viele Versuche sind gemacht worden, um bei der Scheidung des silberhaltigen Zinks die Anwendung von Schachtöfen, in welchen es mit Bleistein und Kupferschlacken geschmolzen wurde, zu umgehen. Unter diesen Versuchen erwähnen wir nur der soeben beim Armblei als vortheilhaft geschilderten Anwendung der Glätte. Der Zinkschaum wurde im Flammofen mit seinem gleichen Gewicht von jener bedeckt und einer lange dauernden Hitze ausgesetzt, in der Absicht, das Zink durch das Bleioxyd zu oxydiren, und das Silber im Blei zu concentriren. Sobald durch Fortziehen der Glätte das Zink mit der Luft in Berührung kam, verbrannte es, und das Zinkoxyd riss eine beträchtliche Menge Silber mit fort. Das Schmelzen ging schwer von statten, und es bedurfte 12 Stunden starken Feuerns, um die Charge in Fluss zu bringen, und selbst dann blieben noch feste Theile auf der Oberfläche. Nachdem das Zink theils durch die Luft, theils durch die Bleiglätte oxydirt und entfernt war, und die Hitze 4 bis 6 Stunden auf dem höchsten Punkt

erhalten worden, entfernte man den Abzug, welcher 42 Proc. der Charge betrug, und zahlreiche Körner Reichblei mit 5 bis 10 T. Thln. Silber einschloss. Das flüssige Blei liess sich ohne Schwierigkeit abtreiben und lieferte 39 Proc. der Charge an Glätte mit 0.075 T. Thln. Silber. Aber der Silberverlust bei dieser Arbeit war beträchtlich, denn der Rauch aus der Glättgasse enthielt 0.6, der aus den Füchsen 0.1 T. Thl. Silber. Ueberdies blieb immer $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ der Charge ungeschmolzen, und darin steckten 20 bis 30 T. Thle. Silber.

Man begreift, dass es ein grosser Unterschied ist, ob man zinkhaltiges Blei (Armblei) oder silber- und bleihaltiges, mit vielem Zinkoxyd gemengtes Zink mit Bleiglätte behandelt. Im ersten Fall hat man es mit einer vollkommen metallischen, leicht und gänzlich schmelzbaren Legirung zu thun; hier ist Blei das vorherrschende Metall, und das in ihm aufgelöste Zink wird bei der Berührung mit Bleioxyd leicht oxydirt werden können. Aus dem Früheren (S. 12) wissen wir, dass 1 Thl. Zinkoxyd mindestens 8 Thle. Bleioxyd verlangt, um ein schmelzbares Gemisch zu geben. Ist daher viel Zinkoxyd vorhanden, so ist die Masse schwer oder gar nicht schmelzbar. Dazu kommt, dass der silberhaltige Zinkschaum selbst in Folge des reichlich eingemengten Zinkoxyds nicht schmelzbar ist.

Wenn die Behandlung solcher silberreichen Massen mit Bleiglätte ein günstiges Resultat liefern soll, so scheint es nothwendig, sie zuvörderst durch Glühen mit Kohle zu reduciren, wobei sich ein Theil des Zinks verflüchtigt, und dann erst den Rest mit Bleiglätte zu schmelzen.

Die Anwendung überhitzter Wasserdämpfe zur Entzinkung des Bleies ist auch bei uns sehr bald Gegenstand von Versuchen geworden, wie schon oben bemerkt wurde. Man fand hierbei, dass im Vergleich mit dem Raffiniren oder Polen des Bleies, sich weniger Oxyde bilden, das Zinkoxyd als Anstrichfarbe brauchbar sei, und wegen Verwendung geschlossener Kessel die Arbeiter von Bleidämpfen nicht belästigt werden. So weit die am Harz und in Tarnowitz gemachten Erfahrungen reichen, ist die Anwendung des Wasserdampfs das vorzüglichste Mittel für die Entfernung des Zinks sowohl aus dem Armblei wie aus dem Reichblei.

Auf Lautenthaler Hütte am Oberharz wird der Process im Ganzen ähnlich wie in Havre ausgeführt, jedoch dient zur Entsilberung und zur Entzinkung des Bleies nur ein Kessel, der mit einer beweglichen Haube versehen ist. In eine Charge von 12 500 Kilo leitet man bei Kirschrothglühhitze drei Stunden lang Dampf von einer Atmosphäre Pressung. Die Oxydrinde wird dann abgenommen, worauf das Einleiten von Dampf noch eine Stunde fortgesetzt, gleichzeitig aber Luft durch Oeffnungen in der Haube hinzugelassen wird. Auf diese Art soll das Antimon in Form eines schwarzen Abstrichs vollkommen entfernt werden können.

Die silberhaltigen Zinkmassen schmilzt man bei verhältnissmässig geringer Hitze, damit sich bei der nachherigen Behandlung mit Wasser-

dampf nicht silberreiche Oxyde bilden. Diese Behandlung erfolgt ähnlich wie die des Bleies, nur hat man sich vor Explosionen zu hüten, welche durch den Zutritt der Luft zu dem reichlich entwickelten Wasserstoffgase entstehen können. Da die Masse sehr reich an Blei ist (55 Proc.), so gewinnt man von 100 Thln. Zink (mit 15 T. Thln. Silber) 70 bis 75 Proc. Reichblei und 32 bis 36 Proc. Oxyde.

Die bei dieser Entzinkung des Armbleies fallenden Oxyde werden verwaschen; es bleiben metallische Partikel, welche durch Schmelzen reducirt werden, und es schlämmt sich ein gelbes aus Bleioxyd und Zinkoxyd entstehendes, als Farbe brauchbares feines Pulver ab. Die Oxyde von der Entzinkung des Reichbleies hingegen werden dem Blei im Treibherde zugegeben, wobei man den Wind absperrt, bis sie teigig geworden sind. Der hierbei entstehende Abzug ist sehr silberarm.

Wedding und Bräunung haben die auf Lautenthaler Hütte gewonnenen Resultate zusammengestellt ¹⁾.

Es wurden verarbeitet:

1 102 650 Kilo Werkblei, worin 1584·155 Kilo Silber (1·437 T. Thle.).

Hieraus gewann man:

1. Handelsproducte.

a. Blicksilber	1762·755	Kilo
(entsprechend Feinsilber)	1621·735	")
b. Raffinirtes Harzblei	940·194	"
c. Gutes Muldenblei	95381·5	"
d. Hartblei	24479	"
e. Silberfreie Oxyde mit einem Bleigehalt von	2760	"
f. Kaufglätte 3200 Kilo, worin Blei	2944	"
Zusammen Blei	1065758·5	Kilo (I.)

2. Zwischenproducte.

	Bleigehalt.
8350 Kilo Schlicker vom Aus- saigern des Muldenbleies	96 Proc. = 8016 Kilo
3450 Kilo Schlicker vom Aus- saigern des Hartbleies	86 " = 2967 "
4700 Kilo Heerd	68 " = 3196 "
5550 " Vorschläge	90 " = 4995 "
550 " Abstrich	80 " = 440 "
Zusammen	19614 Kilo (II.)

Von 100 Thln. Blei des Werkbleies sind also enthalten in

¹⁾ Ztschr. pr. B. H. S. 18, 46 (1870).

	Proc.	
b.	85·39	} 96·79
c.	8·66	
d.	2·22	
e.	0·25	
f.	0·27	
Den Zwischenproducten . .	1·78	1·78
		<hr/> 98·57

Der Bleiverlust ist hiernach = 1·43 Proc.

Der scheinbare Ueberschuss im Silberausbringen (1621·735 statt 1584·155 oder 102·37 Proc.) erklärt sich aus der Nichtberücksichtigung des Kapellenzugs. Nach einer derartigen Correction würde statt 2·37 Proc. Ueberschuss ein Verlust von 0·628 Proc. anzunehmen sein.

Als raffinirtes Harzblei bezeichnet man das nach dem Entzinken und Raffiniren mit Wasserdampf aus den Kesseln ausgeschöpft reinste Blei. Gutes Muldenblei, die zweite Qualität, gewinnt man aus den Zwischenproducten auf folgende Art: Das durch die oxydirende Wirkung des Wasserdampfs entstehende Zinkoxyd enthält Bleioxyd und Körner von metallischem Blei. Es wird verwaschen, wodurch Waschblei und ein als Farbematerial taugliches Oxydgemenge, welches 60 bis 67 Proc. Zinkoxyd und 40 bis 43 Proc. Bleioxyd enthält, gewonnen werden. Das Waschblei wird mit den Krätzen vom Ausschöpfen des raffinirten Bleies verfrischt und nach Entfernung des Abstrichs ausgegossen. Das Hartblei (Antimonblei) ist das Product vom Frischen des Abstrichs und wird mittelst Wasserdampfs entkuppert und entzinkt.

Analysen aller dieser Bleisorten werden in dem Abschnitt von der Zusammensetzung der Bleisorten mitgetheilt werden. Es mag jedoch hier schon bemerkt werden, dass die Erfahrungen auf Lautenthaler Hütte gezeigt haben, dass Kupfer und Gold¹⁾ sich leichter und mithin früher mit dem Zink legiren als das Silber. Wenn man also das Blei zuvörderst mit einer geringeren Menge Zink schmilzt, so gelingt es, jene beiden Metalle auszuziehen. In der That setzt man jetzt zu 12 500 Kilo Werkblei 20 Kilo (0·16 Proc.) Zink. Der entstehende Zinkschaum enthält dann sämmtliches Gold und den grössten Theil des Kupfers, während sein Silbergehalt den des Werkbleies wenig übersteigt. Dieser Schaum (Kupferschaum genannt) wird für sich verarbeitet und liefert ein scheidewürdiges Silber mit 1·2 bis 2 T. Thln. Gold.

Ganz entgegengesetzt verhält sich Wismuth, welches durch Zink nicht extrahirt wird.

Andreasberger Schlackenblei, sehr unrein, viel Kupfer und Antimon enthaltend, nebst 6 T. Thln. Silber, wurde versuchsweise, und, wie man sagt, mit günstigem Erfolg dem zuvor beschriebenen Process unterwor-

¹⁾ Der Goldgehalt der Lautenthaler Erze ist längst bekannt.

fen, doch war es nothwendig, vor dem Entsilbern das Antimon grossentheils zu beseitigen. Beim Einschmelzen von 10 000 Kilo bildete sich ein Abzug mit 10 Proc. Kupfer, worauf man Wasserdampf 16 Stunden hindurchgehen liess, in Folge dessen die Bildung eines Oxydgemenges (Abstrich) eintrat. Nun erst fügte man 1·42 Proc. Zink, mehr als sonst, hinzu. Das entsilberte und raffinirte Blei soll an fremden Metallen enthalten haben:

	Proc.
Antimon	0·00317
Zink	0·00265
Kupfer	0·00476
Eisen	0·00166
Silber	0·00060

Scheidung des Kupfers vom Blei durch Zink. Kupfer und Blei legiren sich ebenso wenig in jedem Verhältniss, wie Zink und Blei, während Kupfer und Zink durchaus homogene Legirungen bilden. Die Erfahrung, dass beim Entsilbern kupferhaltigen Bleies durch Zink das Kupfer grossentheils dem Silber in das Zink folgt, hat Baker veranlasst, Parkes's Methode auch zum Entkupfern des Bleies zu benutzen, und seine in dieser Beziehung gemachten Erfahrungen Percy mitzutheilen.

Schmilzt man kupferhaltiges Blei mit Zink, so sondert sich beim Abkühlen eine teigige oder halbflüssige Bleizinklegirung an der Oberfläche ab, welche das meiste Kupfer enthält, und in ihren Eigenschaften beständig zu sein scheint. Schmilzt man sie mit ihrem gleichen Gewicht Blei, so nimmt dieses 0·026 Proc. Kupfer und 0·379 Proc. Zink mit sich. Schmilzt man sie aber mit ihrem gleichen Gewicht Zink und lässt sie durch Abkühlen sich absondern, so hat das Zink 1·98 Proc. Blei und 0·354 Proc. Kupfer aufgenommen.

Die Menge des vom Zink aufgenommenen Kupfers hängt von dem Gehalt desselben im Blei und der Grösse des Zinkzusatzes ab. Die in dem Blei zurückbleibende Menge scheint aber bei Anwendung von 0·5 Proc. Zink constant zu sein, und etwa 0·003 Proc. zu betragen. Bei der Verarbeitung von 101 550 Kilo Blei, welches 0·03 bis 0·045 Proc. Kupfer enthielt, wurde der Kupfergehalt auf 0·0033 Proc., d. h. auf $\frac{1}{9}$ bis $\frac{1}{14}$ seiner ursprünglichen Grösse vermindert, und dasselbe Resultat lässt sich erreichen, wenn das Blei 0·06 Proc. Kupfer enthält, ein Gehalt, der im Weichblei selten überschritten wird; bei sorgfältiger Leitung bleiben nur 0·0013 Proc. Kupfer im Blei.

Die Ausführung geschieht folgendermaassen: 5077 Kilo Blei werden geschmolzen, abgeschäumt und so heiss gehalten, dass sich an den Wänden des Kessels nichts Festes ansetzen kann. Dann werden 12·7 Kilo Zink mit etwa 100 Kilo Blei in einem kleineren Nebenkessel geschmolzen,

welcher bereits 6.35 Kilo Zink nebst etwas Blei von der vorhergehenden Arbeit enthält. Ist alles flüssig, so fügt man noch Blei aus dem grossen Kessel hinzu, erhitzt so stark, dass sich keine einzelne Legirung aussondert, giesst dann den Inhalt in den grossen Kessel und rührt die flüssige Masse wohl um. Wird hierauf das Feuer entfernt, so scheidet sich beim Abkühlen sehr bald an der Oberfläche eine teigige Legirung ab, welche man mittelst eines Schaumlöffels abnimmt und in den kleineren Kessel wirft. Diese Arbeit setzt man fort, bis das Blei an den Kesselwänden fest zu werden beginnt. Alsdann wird der Inhalt des kleinen Kessels zum Schmelzen gebracht und auf einer passenden Temperatur erhalten, wobei eine Absonderung der Zinklegirung von dem zinkhaltigen Blei eintritt, welches nur Spuren von Kupfer enthält. Diesem Rückstande setzt man abermals, und zwar am besten in zwei Intervallen, 14 Kilo Zink hinzu, und verfährt wie vorher. Schliesslich bringt man die etwa 25 Proc. Zink enthaltende Legirung zum Schmelzen. In ihr ist das Kupfer (und auch die Hauptmasse des Silbers) concentrirt. Sie wird in einem kleinen Schachtofen mit Gebläse auf Reichblei zu Gute gemacht. Das entkupferte, zinkhaltige Blei schmilzt man in einem Flammofen mit Schlackensole, und gewinnt so ein Weichblei, 95 Proc. des ursprünglichen Quantums betragend.

Die ersten Versuche dieser Art im Grossen datiren aus dem Jahre 1861, und die aus Derbyshirer Schlackenblei auf der Hütte von Rawson, Barker u. Comp. erhaltenen Producte, welche auf der Ausstellung von 1862 sichtbar waren, hatten die beistehenden procentischen Gehalte:

1. Das Schlackenblei.
2. Dasselbe, nach dem Abheben der Zinklegirung.
3. Nach der Oxydation des Zinks.
4. Das geschmolzene Product aus der Zinklegirung.
5. Nach dem Abdestilliren des Zinks.

	1.	2.	3.	4.	5.
Kupfer	0.0642	0.0083	0.0071	0.0948	0.2097
Zink		0.376		0.337	
Silber	?	Spur	?	0.007	0.0268

Auch in Deutschland hat man Erfahrungen über das Verhalten des Kupfers und anderer fremden Metalle im Blei bei der Entsilberung desselben gesammelt.

So giebt Illing die Gehaltsveränderung des Bleies nach dem Behandeln mit Zink und dem Entfernen der Zinklegirung folgendermaassen an:

	Rohblei. Proc.	Nach dem		
		ersten	zweiten Zinkzusatz.	dritten
Kupfer . . .	0·161	0·003	0·007	0·008
Zink	0·006	0·227	0·541	0·777
Eisen	0·005	0·006	0·003	0·004
Antimon . . .	0·035	0·034	0·048	0·046
Silber	0·0283	0·021	0·005	0·006

Die Zunahme des Kupfergehalts in den zwei letzten Reihen mag der Analyse zur Last fallen. Im Mittel würde der Kupfergehalt des Bleies auf $\frac{1}{27}$ seines ursprünglichen Betrags reducirt sein, während das Antimon unverändert geblieben zu sein scheint.

III. Das Abtreiben.

Wenn eine Legirung von Silber und Blei geschmolzen und einem Luftstrom ausgesetzt wird, so verwandelt sich nach und nach die Gesamtmenge des Bleies in Bleioxyd (Bleiglätte), so dass zuletzt metallisches Silber zurückbleibt.

Der Ursprung dieses Processes verliert sich ins Alterthum; aber auch heute noch ist er in allgemeiner Anwendung¹⁾.

Sein Gelingen ist dadurch bedingt, dass das Bleioxyd ein schmelzbares Oxyd ist; sich daher am Rand der geschmolzenen Legirung ansammelt, und zum Theil von der porösen Masse der Unterlage eingesogen wird.

Diese Scheidungsmethode des Silbers vom Blei lässt sich im grössten wie im kleinsten Maassstabe gleich vollkommen durchführen. Im ersten Fall erfolgt sie im Flammofen, auf einem Heerd aus Mergel (Thon- und Kalksubstanz), welcher einen Theil der Glätte einsaugt, während der grössere Theil durch eine seitliche Oeffnung abfließt. Dies ist das Abtreiben oder die Treibarbeit im engeren Sinne, und der von einer Haube überspannte Heerd heisst Treibheerd.

Als eine Fortsetzung des Abtreibens ist das Feinbrennen des Silbers auf dem Test zu betrachten, wobei die Unterlage aus Knochenasche besteht.

Im Kleinen dient dasselbe Verfahren zum Probiren des Silbers, d. h. zur Ermittlung des Silbergehalts einer Substanz. Die mit reinem silberfreiem Blei (Probirblei) zusammengeschmolzene Masse, das Werkblei, wird auf der Kapelle unter der Muffel abgetrieben. Die Kapelle

¹⁾ In geschichtlicher Hinsicht mag es nicht ohne Interesse sein, zu bemerken, dass in Hindostan schon vor dreihundert Jahren, zu den Zeiten des Sultan Akbar, das Abtreiben unreinen Silbers mit Blei auf einem Aschenheerd im Gebrauch war.

ist ein aus Knochenasche oder ausgelaugter Holzasche oder einem Gemenge beider geformtes Schälchen mit vertiefter Oberfläche, welches vor dem Gebrauch durchgeglüht (abgeäthmet) wird. In der glühenden Muffel erfolgt die Oxydation des Bleies durch die einströmende Luft, und es ist die Aufgabe des Probirers, das Abtreiben bei der richtigen Temperatur ohne Unterbrechung bis zur Entfernung allen Bleies zu leiten, damit einerseits durch zu schwache Hitze kein Erstarren der Masse (Erfrieren der Probe), andererseits durch zu starke Hitze kein Silberverlust durch Verflüchtigung oder Fortreissen und durch Aufnahme seitens der Glätte entstehe. Da im Laufe des Treibens die silberreichere Legirung eine stärkere Hitze erfordert, so hat der Probirer die Kapelle jederzeit an den richtigen Platz in der Muffel zu bringen. Mit dem Ablicken ist das Abtreiben beendet, und es bedarf dann nur eines langsamen Abkühlens des Silberkorns, damit es nicht spratze. Diese durch ihre Genauigkeit unter allen ausgezeichnete Probirmethode, welche reines, oder goldhaltiges Silber liefert, ist allerdings durch die schneller ausführbare volumetrische Probe an vielen Orten, in Münzwerkstätten und auf Hütten, verdrängt worden, dennoch aber noch immer und insbesondere für Bleierze und Bleilegirungen im Gebrauch.

Plattner hat das Abtreiben mit Hülfe des Löthrohrs im kleinsten Maassstabe ausgeführt¹⁾, und wer sich in den Manipulationen die nöthige Uebung erworben hat, wird auch in diesem Falle sehr genaue Resultate erhalten. Die aus Knochenasche bestehenden Kapellen sind in metallenen Futteren geschlagen, und die Spitze der blauen oxydirenden Löthrohrflamme, welche man auf das Werkblei richtet, vollführt das Abtreiben in der vollkommensten Weise bis zum Blicken des Silbers.

Ueber das Feinbrennen des Silbers auf dem Test wird ein späterer Abschnitt sich speciell verbreiten.

Um silberhaltiges Blei (Werkblei, Werke), sei es durch Verschmelzen silberhaltiger Bleierze, oder durch Concentrationsarbeiten nach Pattinson oder Parkes entstanden, im Grossen zu verarbeiten oder abzutreiben, ist das Verfahren principiell überall das nämliche, allein in Bezug auf die Construction der Oefen und der Arbeit selbst unterscheiden wir die deutsche Treibarbeit von der englischen.

A. Die englische Treibarbeit.

(Refining oder Cupellation.)

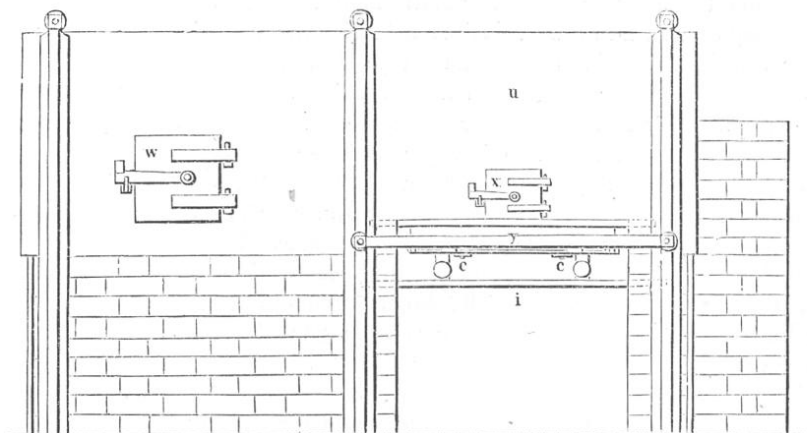
Als Beispiel mag die Anlage auf den Llanelly-Lead-Works gelten, welche Percy speciell beschrieben hat, und durch die Figuren 25 bis 30 (S. 118 bis 120) erläutert ist.

Der Flammofen enthält einen im Vergleich zum Ofen weiten Feuerraum. Der Raum zwischen der Mauer *a* der Feuerbrücke und der des

¹⁾ Siehe Dessen Probirkunst mit dem Löthrohr.

Zuges *h* ist von vorn bis hinten ganz offen, und jene werden durch zwei Eisenstangen *i, i* in ihrer Lage befestigt. Auf eben solchen Stangen *b, b* ruht der ovale Ring von Schmiedeeisen, Compassring genannt, *m, m*,

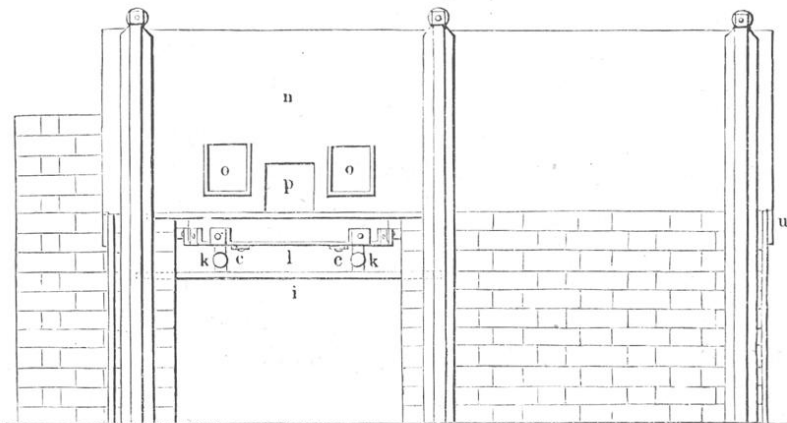
Fig. 25.



Vordere Ansicht.

welcher aus gleichen Stücken besteht, deren jedes zwei vorstehende Theile als Träger oder Stützen hat. Die Enden dieses Ringes werden von den

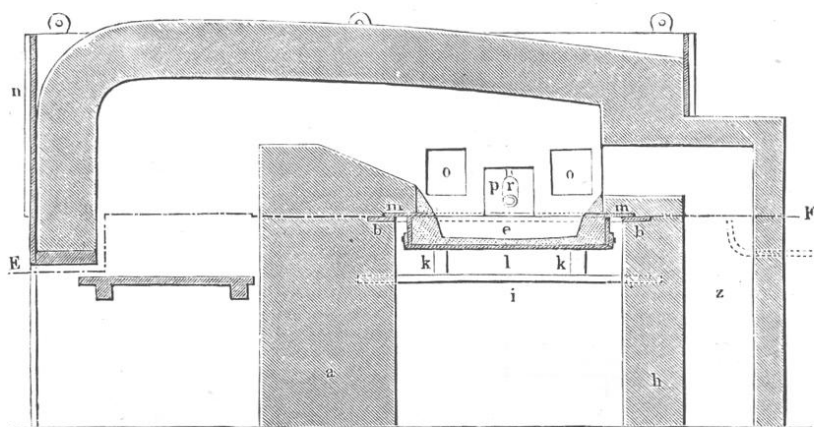
Fig. 26.



Hintere Ansicht.

Stangen *b* getragen; seine Oberfläche ist mit Ziegeln ausgesetzt, und diese sind mit einer Lage feuerfesten Thons überzogen, welcher sich über den Rand des Ringes erhebt und bloss am vorderen Ende eine Oeffnung besitzt. Der Ofen ist mit einem abwärts gerichteten Zug oder Fuchs versehen, welcher (Fig. 29) durch zwei Oeffnungen mit dem Körper des Ofens in Verbindung steht, und durch einen langen unterirdischen Canal zu einer hohen Esse führt. Bei *p* befindet sich eine Formöffnung in der Rückwand des Ofens für das Gebläse, und an ihren beiden Seiten befinden sich die Oeffnungen *o* für das Einsetzen des Bleies, welches in dem Maasse, als es abschmilzt, nachgestossen wird. Alle diese Oeffnungen sind in einer Eisenplatte *n* angebracht, welche die ganze obere Hälfte der Rückwand des Ofens bildet. Auch die vordere Wand besteht

Fig. 27.

Senkrechter Durchschnitt nach *AB* in Fig. 28.

aus einer solchen Platte *n*, mit der Feuerthür *w*, und einer an die Brust des Tests stossenden Thür *x*, aus welcher die flüssige Glätte fliesst, zu welchem Ende unterhalb derselben ein eiserner Kreuzträger *y* (skimming-bar) angebracht ist, welcher dem Gezähe zur Stütze dient.

Der Test besteht aus einer Form von Schmiedeeisen, mit Knochenasche ausgefüllt. Fig. 28 (a. f. S.) zeigt in *d, e, e* seinen Längsdurchschnitt, Fig. 27 seinen Querschnitt, Fig. 29 den Grundriss, und Fig. 30 die untere Seite.

Der eiserne Rahmen des Tests ist ein elliptischer Ring, aus einer flachen Eisenstange von 0.1 M. Breite und 0.013 M. Dicke angefertigt. Sein Boden wird von vier eben solchen querliegenden Stangen *l*, Fig. 30, gebildet, deren Enden im rechten Winkel aufwärts gebogen und an den

Fig. 28.

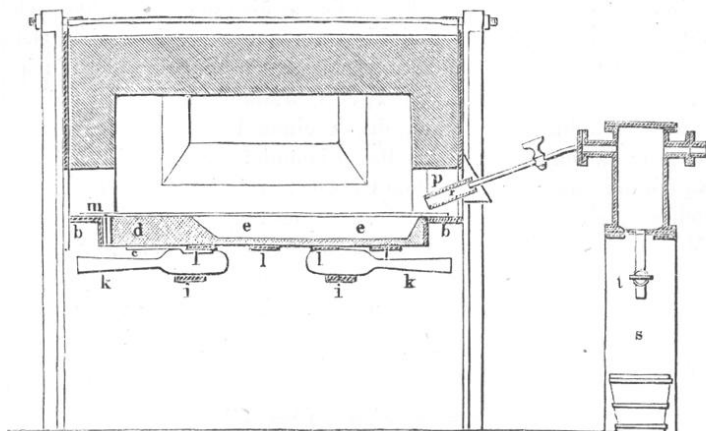
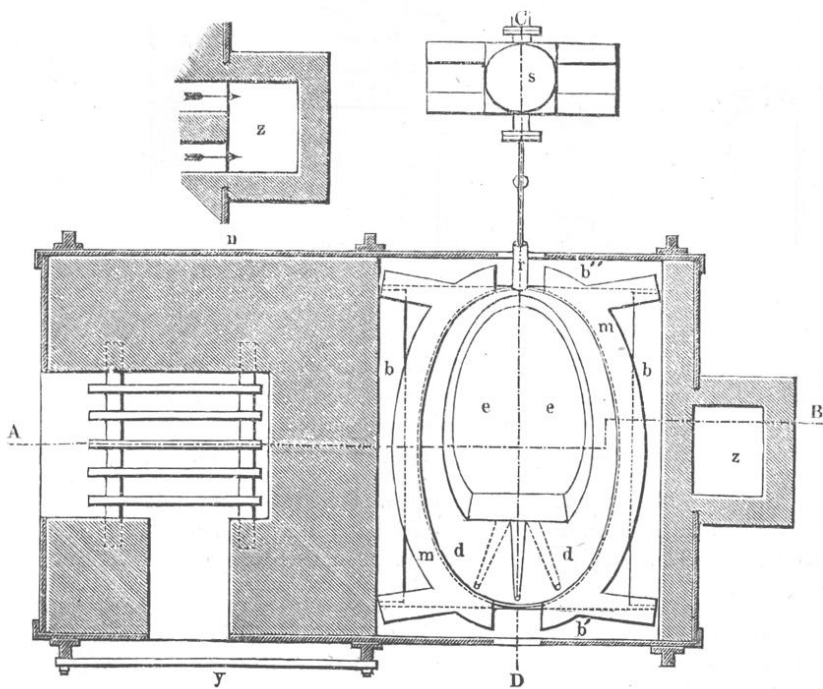
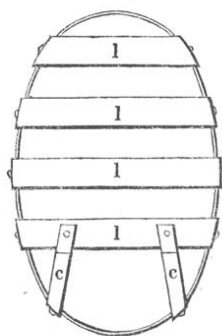
Querschnitt nach *CD* in Fig. 29.

Fig. 29.

Horizontalschnitt nach *EF* in Fig. 27.

Ring genietet sind. Zu grösserer Festigkeit dienen die zwei kürzeren 0·05 M. breiten Stangen *c*, Fig. 30.

Fig. 30.



Die untere Seite des Tests.

Die Füllung des Tests besteht in gepulverter und gesiebter Knochenasche, welche mit Wasser und $2\frac{1}{4}$ Proc. Potasche angeknetet wird. Mittelst eines eisernen Schlägels wird die Masse in dem Testrahmen festgeschlagen und ihr eine ebene Oberfläche gegeben. Hierauf wird eine Höhlung *cc* von der Form und Grösse, wie sie die Figuren zeigen, darin ausgeschnitten, deren Boden sich ein wenig gegen einen zwischen den gegenüberstehenden Seiten des Ringes und der zweiten und dritten Querstange in der Mitte liegenden Punkt neigt, so dass, wenn man hier ein Loch bohrt, alles flüssige Metall vom Test abfließt. Die Entfernung des flachen Endes der Vertiefung im Test und dem Ring an diesem Ende beträgt 0·33 M.,

und es heisst dieser Theil *d* die Brust des Tests. An dem nämlichen Ende des Ringes wurde die Testmasse früher ganz weggeschnitten, so dass ein enger, auf der einen Seite von dem Eisen des Ringes, an der anderen von einem senkrechten Wall von Knochenasche begrenzter Canal blieb, allein man hat neuerlich statt seiner ein rundes Loch angebracht. In die Oberfläche der Brust wird ein Einschnitt gemacht, innen 0·05 M., aussen 0·025 M. breit, und 0·0125 M. tief, welcher sich von der Mitte der Vertiefung des Brustendes bis zu dem Loch an diesem Ende erstreckt, so dass die flüssige Glätte durch dasselbe und dann in ein gusseisernes Gefäss fließen kann. Im Verlauf der Arbeit vertieft sich diese Rinne durch den Angriff des Materials durch die Glätte allzusehr, und muss durch einen Pfropf von Knochenasche verschlossen werden. Dann muss ein ähnlicher zweiter Canal hergestellt werden, und ist dieser allzusehr zerstört, so wird auch er geschlossen, und ein dritter eröffnet. (S. die punktirten Linien in Fig. 27.) Wenn am Schluss der Arbeit das Silber auf dem Test erstarrt ist, so wird er herausgenommen, und das Metall losgelöst, wobei der Testrahmen ganz entleert wird, damit er von Neuem ausgefüllt werden könne. Ein Test von den angegebenen Dimensionen erfordert 127 Kilo Knochenasche und fasst etwa $235\frac{1}{3}$ Kilo Silber, allein die Grösse des Test wechselt auf den Hütten.

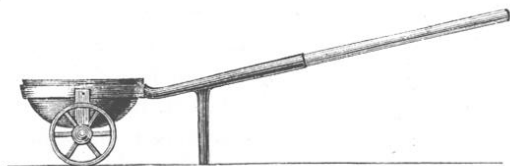
In den kreisförmigen Dampfreulator *s* strömt Dampf von 11·8 Kilo Spannung auf 0·025 Meter und aus ihm durch ein 0·019 Meter weites Rohr, dessen freies Ende auf 0·003 M. verengt ist, in den Apparat. Die Düse *r* hat eine solche Neigung, dass der Strom die Mitte der zweiten Querstange links treffen würde (Fig. 28); sie ist von Eisen, kreisrund, von 0·04 M. Durchmesser und 0·012 Meter Dicke. In ihrem oberen Ende ist das Dampfrohr bis zu 0·012 M. Tiefe eingesenkt, so dass sich zwischen

beiden Röhren ein beträchtlicher Zwischenraum befindet, in welchen die äussere Luft einströmt, sobald der Dampf aus dem inneren bläst. Bei *t* ist ein Hahn zum Ablassen des verdichteten Wassers angebracht.

Nachdem der Test vollständig ausgetrocknet ist, wird er in den Compassring *mm* fest eingesetzt, wobei man die Ränder mit Hülfe eines Teigs aus Knochenasche und Wasser lutirt. In dieser Lage wird er durch vier eiserne Keile befestigt, von denen zwei, *kk* (Fig. 28), sichtbar sind, und welche sich zwischen dem Boden des Testrahmens und den Querstangen *ii* befinden.

Beim Beginn der Arbeit steigert man die Temperatur langsam bis zum vollen Glühen, d. h. bis zu einer solchen, die über dem Schmelzpunkt der Bleiglätte, jedoch unter dem des Silbers liegt. Dann wird in die Höhlung des Tests so viel flüssiges Blei eingelassen, dass sie fast gefüllt ist. Dies vorherige Schmelzen erspart Zeit und Abkühlung des Tests; es geschieht in Kesseln ganz in der Nähe des Ofens. Sobald die Hitze bis zum Schmelzpunkt der Glätte gestiegen ist, wird das Gebläse in Gang gesetzt, das Blei oxydirt sich, und die flüssige Glätte treibt gegen die Brust, wo sie durch eine zuvor angebrachte Oeffnung in den Fig. 31 abgebildeten Kessel fliesst. Inzwischen setzt man frisches Blei

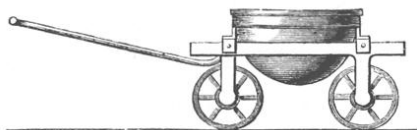
Fig. 31.



durch die Oeffnungen *o, o* der Rückseite nach. Ist der Glätteessel gefüllt, so wird er fortgefahren und durch einen anderen ersetzt. Nach dem Erstarren kommt die Glätte in Form eines Kuchens heraus, allein während des Abkühlens schwillt dieser an, blättert sich auf und zerfällt in Stücke.

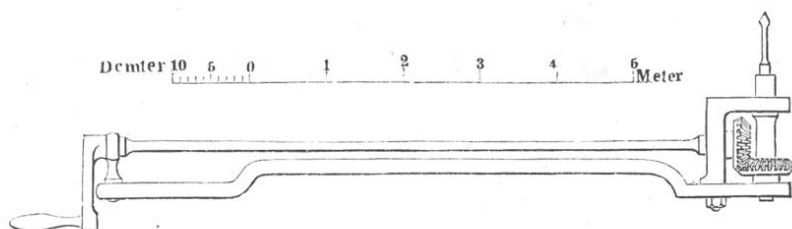
Die Arbeit auf dem Test setzt man bis zu einem gewissen Punkte der Concentration des Silbers im Blei fort, z. B. von 6 bis 7·6 T. Thln. bis zu 92 T. Thln. Dann wird es in einen grösseren Eisenkessel, Fig. 32, abgelassen, indem man, wie vorher angeführt, eine Oeffnung in den Bo-

Fig. 32.



den des Tests bohrt, und zwar vermittelt eines in Fig. 33 gezeichneten Bohrers, und endlich in Mulden gegossen. Die Abflussöffnung verstopft

Fig. 33.



man mit dem Material des Tests, und setzt die Arbeit fort. Das Ablassen des Bleies erfolgt etwa in je 24 Stunden einmal.

Das angereicherte Blei kommt nun auf einen neuen Test, und wird bei allmählig verstärkter Hitze abgetrieben, die hierbei fallende silberreichere Glätte aber für sich gesammelt. Bemerkte man, dass gegen das Ende, wenn das Silber fast fein ist, bei schwächerer Hitze Unreinigkeiten auf seiner Oberfläche zum Vorschein kommen, so werden diese sorgfältig abgezogen; dann wird wieder stärker gefeuert und geprüft, ob bei sinkender Temperatur die Erscheinung sich wiederholt. Es dauert 2 bis 3 Stunden, bis das Silber die Feine erlangt. Bei diesem Process beobachtet man das Blicken nicht, wie es unter anderen Umständen sich zeigt. Während aber die Oberfläche zu erstarren beginnt, bilden sich zahlreiche Oeffnungen, aus welchen Sauerstoffgas entweicht und Silbertheilchen in die Höhe wirft. Da durch dieses Spratzen Verluste entstehen können, so durchstösst man die Metallfläche öfters. Nach genügender Abkühlung wird das Silber (150 bis 200 Kilo) herausgenommen und gereinigt.

Nach Pattinson lassen sich 4267 Kilo Blei auf einem Test, der 1·22 M. lang, 0·76 M. breit und 0·1 M. tief ist, und etwa 76 Kilo Knochenasche enthält, in 16 bis 18 Stunden in Glätte verwandeln, und 25 600 Kilo können sehr leicht in einem Ofen während einer Woche durch drei Mann mit einem Kohlenverbrauch von 36 576 Kilo verarbeitet werden.

Nach einer Mittheilung von Dick treibt man auf einem Test, wie er im Vorherigen beschrieben ist, wöchentlich 20 310 bis 25 388 Kilo Blei ab, wiewohl das Quantum auf manchen Werken nur 12 000 Kilo erreicht. Die Production in einer gegebenen Zeit hängt übrigens weniger von der Grösse des Tests als von dem Gebläse ab, dessen oxydirender Wirkungskreis beschränkt ist.

Der Bleiverlust bei der englischen Treibarbeit wird auf etwa 5 Proc. geschätzt.

Im Verlauf der Arbeit wird die Testmasse von Bleiglätte theilweise vollständig durchdrungen. Diesen Theil bricht man heraus und verschmilzt ihn auf einem Schlackenheerd oder in anderer Art, wobei man sich zweckmässig eines Zuschlags von Flussspath bedient.

Die englische Treibarbeit charakterisirt sich hiernach durch die Anwendung beweglicher Heerde gegenüber der deutschen Methode.

B. Die deutsche Treibarbeit.

Obwohl im Princip gleich, unterscheidet sie sich doch von dem englischen Verfahren sehr wesentlich. Ein fester kreisrunder Treibheerd, eine bewegliche Haube, zum Theil ein anderes Brennmaterial (Holz), eine andere Heerdmasse, eine andere Art der Windführung, die Bildung antimonreicher Glätte (Abzug und Abstrich) in der ersten Periode, und die Beendigung des Processes beim Punkt des Blickens, bevor das Silber die Feine erreicht hat, mithin ein gesondertes Feinbrennen des Metalls — sind wesentlich unterscheidende Punkte.

Der Treibheerd ist ein Gebläse-Flammofen mit kreisförmigem Heerde, welche durch die Feuerbrücke getrennt sind, durch das Flammloch in Verbindung stehen. Die früher allgemeine Holzfeuerung ist jetzt vielfach durch Steinkohle ersetzt. Die Masse des Heerdes darf weder reducirend auf Bleioxyd wirken noch mit demselben leicht zusammenschmelzen; sie muss zugleich porös genug sein, um eine gewisse Menge Bleiglätte aufzunehmen. Früher bediente man sich ausgelaugter und gut ausgeglühter Holzasche, welche man mit etwas gebranntem Kalk vermischte. Jetzt sind Mergelheerde allgemein üblich¹⁾, deren Material entweder ein natürliches ist oder aus 1 Vol. Thon und 3 bis 4 Vol. gepulvertem Kalkstein zusammengesetzt wird. Die feingesiebte Masse wird mit Wasser angemacht, und auf der Steinsohle des Heerdes festgestampft, wobei man im Mittelpunkt der flachen Vertiefung noch eine kleinere (Spur) für die Ansammlung des Silbers anbringt.

In der Regel sind zwei neben einander liegende Formen oder Kannen für das Gebläse vorhanden, mit beweglichen hängenden Klappen versehen, welche der Luftstrom öffnet, und so gegen die Oberfläche des Metalls im Heerde gelenkt wird. Der Feuerbrücke gegenüber liegt die Fuchsöffnung (früher das Schürloch), welche in der Esse (insbesondere bei Steinkohlenfeuerung) ihre Fortsetzung findet. Den Formen fast gegenüber befindet sich eine mit eisernen Platten ausgesetzte Oeffnung in dem Ziegelkranz des Heerdes, das Glättloch, durch welches die Oxyde, Abstrich, Abzug, Glätte entfernt werden oder abfließen.

Der Treibheerd ist von einer niedrigen Kuppel oder Haube, dem

¹⁾ Sie sollen zuerst im J. 1796 zu Tajova bei Neusohl benutzt worden sein.

Treibehut, bedeckt, d. h. einem aus Eisenstangen und Bändern zusammengesetzten Gerippe, welches auf der inneren Seite mit Lehm, Thon oder Chamotte fest und dicht überzogen wird, weshalb die Eisentheile auf der Innenseite zahlreiche Haken (Federn) tragen, welche der Thonmasse Halt gewähren¹⁾. Der Treibehut hängt an einem drehbaren Krahn und wird vor der Arbeit so auf den Heerd niedergelassen, dass er an das Mauerwerk dicht anschliesst, worauf man die Fugen noch mit Lehm ausstreicht. Nach beendigter Arbeit wird er gehoben und zur Seite gedreht. Nur selten findet man statt seiner ein gemauertes Gewölbe über dem Heerd.

In den folgenden Figuren 34 bis 42 bezeichnet:

- a* Hauptabzug im Fundament.
- b* Grundmauer.
- c* Eisenklammern.
- d* Kleine Abzugscanäle.
- e* Ofenkranz oder Hauptkranz, früher aus Sandstein, jetzt aus feuerfestem Thon.
- f* Schlackensole, aus Schlacken von den Bleischmelzprocessen.
- g* Ziegelsole (Steinheerd), in trockner Mauerung, d. h. ohne Mörtel; die Fugen sind mit feinem Mergel ausgeschlagen, um das Eindringen von Metall zu verhindern. Auf ihm ruht der Mergelheerd, in einer Dicke von 0·15 bis 0·18 M.
- h* Eiserner Umfassungsring.
- i* Eiserner Reifen.
- k* Kleiner oder Ziegelkranz.
- l* Ofenbrust, über welche die geschmolzene Glätte fliesst.
- m* Eisenplatte, mit Mergel beschlagen.
- n* Glättloch oder Glättgasse; eine eiserne Thür vor demselben zum Schutz der Arbeiter.
- o* Schürloch für den Abzug der Gase und Dämpfe und zum Nachsetzen der Werke. Seine Sohle ist eine Eisenplatte. Durch Stellung einer Thür kann der Zug regulirt werden.
- p* Feuerbrücke.
- q* Flammloch.
- r* Die Formen oder Kannen.
- s* Rückwand.
- t* Ofen (Windofen), die Feuerung enthaltend.
- u v* Aschenraum.
- w* Rost.
- x* Feuerraum.

Die Heerdmasse. Nach Kersten ist die beste Mischung für den Treibheerd aus 82 Proc. kohlen-saurem Kalk und 18 Proc. Thon zusam-

¹⁾ Hauben aus Thon scheinen sich nicht bewährt zu haben.

mengesetzt. Dunkelblaugraue Farbe und Fettglanz bezeichnen ein Material von guter Beschaffenheit.

Fig. 34.

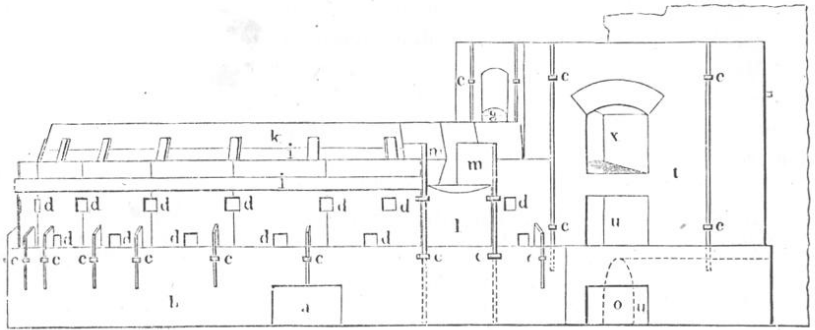
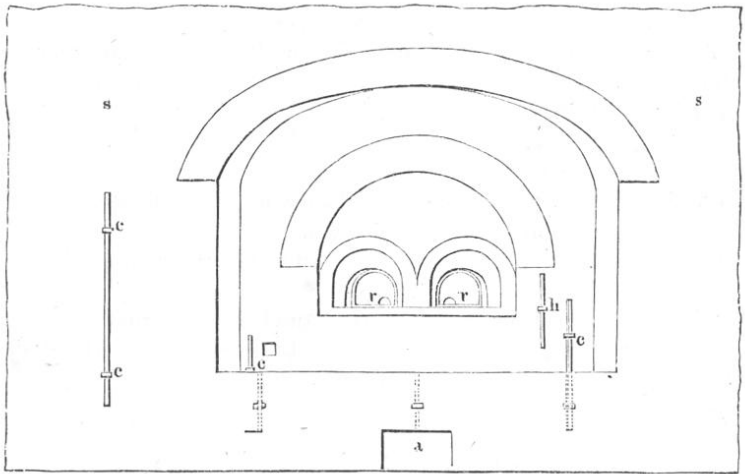


Fig. 35.



Kerl und Wimmer haben¹⁾ die auf den Harzer Hütten gebräuchlichen Treibmergel, sowohl natürlich vorkommende als auch künstlich dargestellte näher untersucht.

I. Natürlicher Mergel. II. Ebensolcher. III. Mischung aus 1 Vol. gepulvertem Thonschiefer (59·77 Proc.⁶ Kieselsäure, 14·77 Thonerde, 10·61 Eisenoxyd, etwas kohlensaurem Kalk, Magnesia, Mangan, Alkali

¹⁾ B. u. H. Ztg. 1853. 241.

und 4·8 Wasser bestehend) und 4·8 Vol. natürlichen Mergels. IV. Mergel, auf Oberharzer Hütten in Anwendung.

Fig. 36.

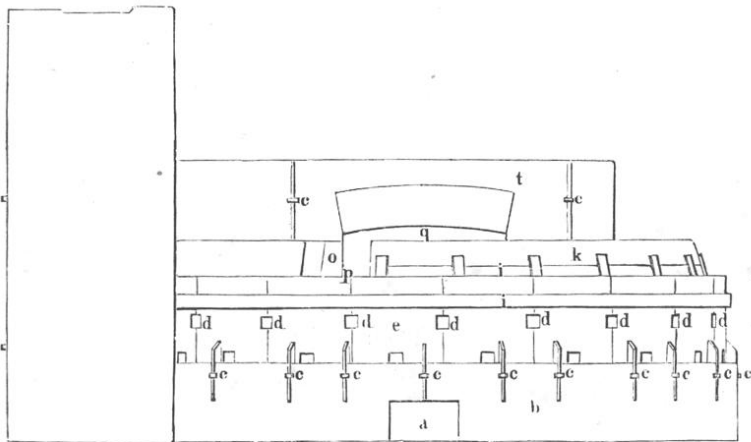
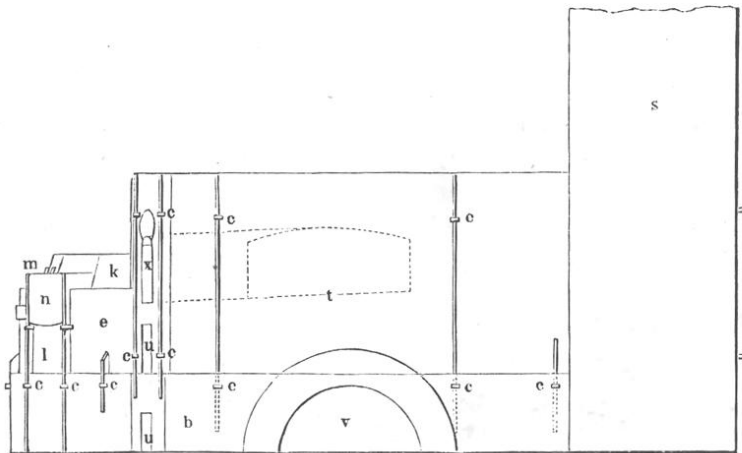


Fig. 37.



	I.	II.	III.	IV.
Kohlensaurer Kalk . . .	77·05	66·14	65·65	62·35 bis 68·28
Kohlensaure Magnesia . . .	2·12	2·22	1·84	0·81 „ 2·22
Kieselsäure	14·34	21·22	22·24	21·39 „ 23·06
Thonerde	3·44	6·41	5·39	5·30 „ 9·17
Eisenoxyd	3·69	4·04	4·88	3·21 „ 3·72
	100·64	100·03	100	

Fig. 38.

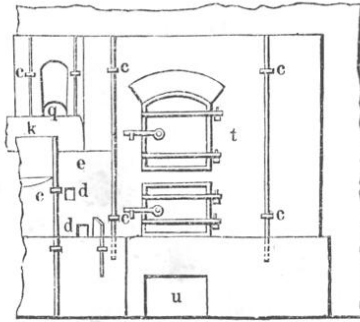


Fig. 39.

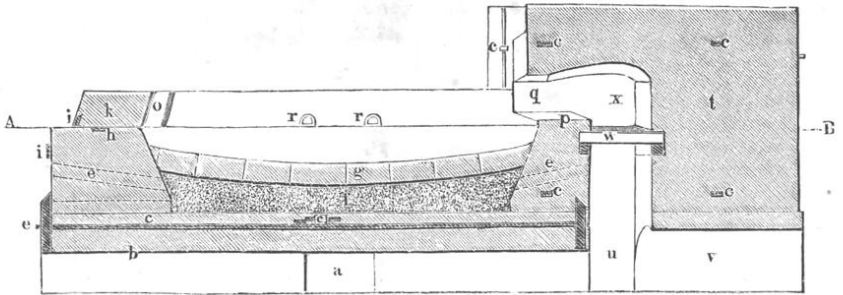
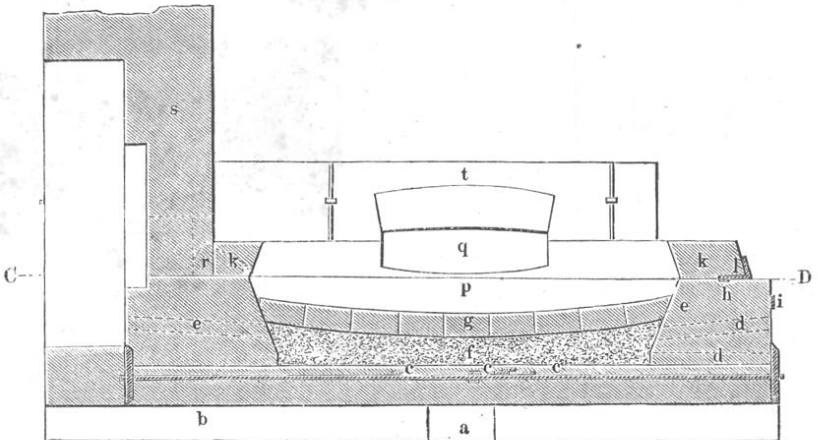
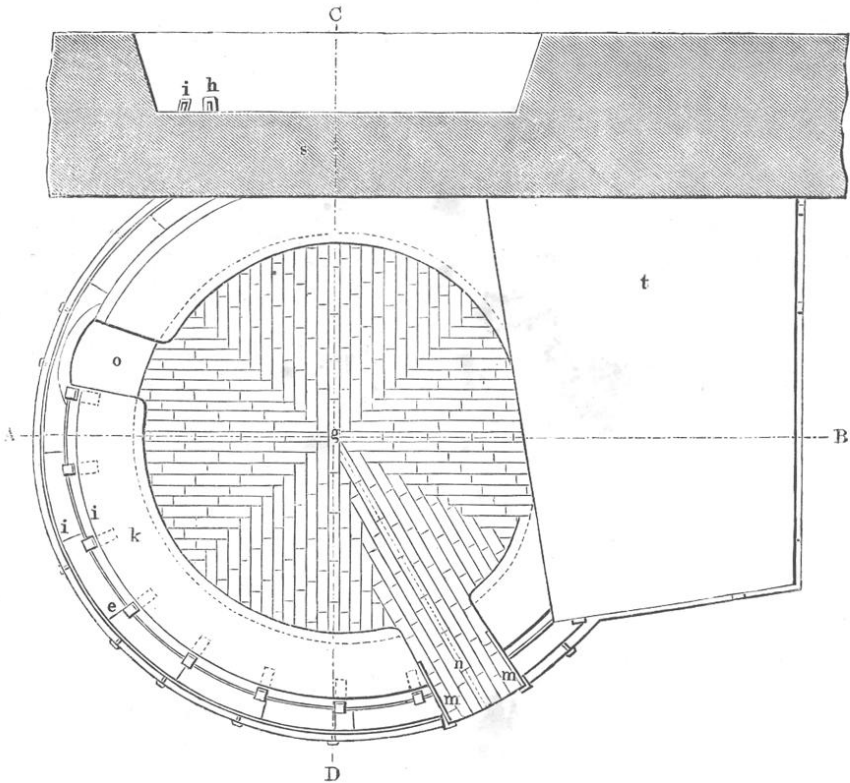


Fig. 40.



Im Ganzen haben also diese Treibmergel dieselbe Zusammensetzung: zwei Drittel kohlen-sauren Kalk und ein Drittel Thon. Ein allzugrosser

Fig. 41.



Thongehalt vermindert die absorbirende Kraft des Heerdes für die Glätte, erschwert überhaupt das Austrocknen, giebt leicht zu Rissen Anlass. Auch ist darauf zu achten, dass die Masse keinen Schwefelkies und keine organischen verbrennlichen Einmengungen enthalte.

Die feingepulverte und gesiebte Masse wird mit Wasser angeknetet, und auf die zuvor befeuchtete Ziegelsohle in der erforderlichen Dicke aufgetragen und festgestampft.

Was die Grösse der Vertiefung des Heerdes betrifft, so gilt bei Vielen die Regel: „Je muldiger der Heerd, um so leichter glättet, um so schwerer blickt es; je flacher der Heerd, um so schwerer glättet, um so leichter blickt es.“

Vor Allem kommt die Festigkeit des Heerdes in Betracht; einzelne Theile dürfen sich nicht lösen; die Heerdmasse darf nicht reissen, aber

Fig. 42.

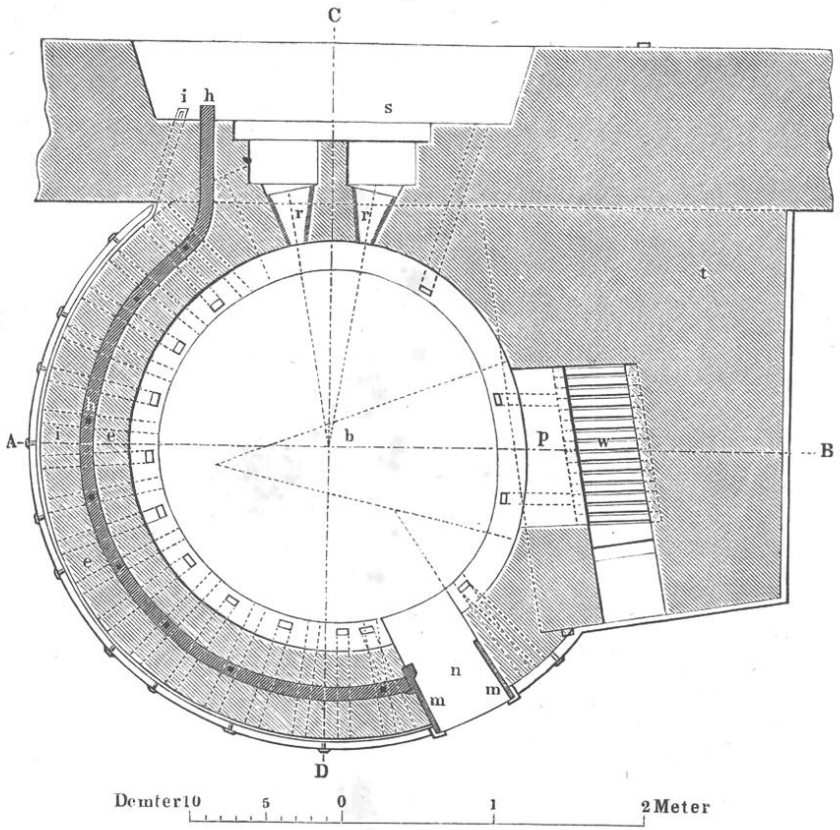
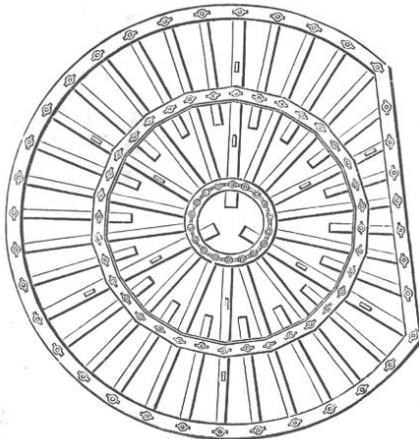


Fig. 43.



auch nicht zu porös sein, weil sie dann zu viel Glätte aufnimmt. In Freiberg ruht der Mergelheerd auf einem Chamotteheerd, welcher aus 1 Thl. Quarz und 3 Thln. Thon, beide in gröberem und feineren Körnern

Fig. 44.



Fig. 45.

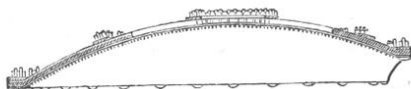


Fig. 46.

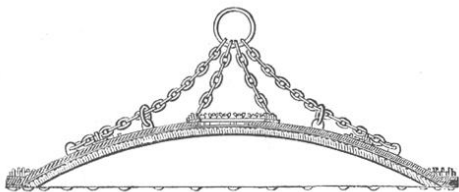
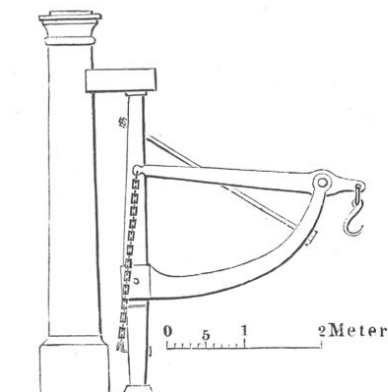


Fig. 47.



geschlagen ist, sich an Stelle des Stein- und Schlackenheerds befindet, und durch eine eiserne Siebplatte und eine lose Steinlage von den Abzügen geschieden ist. Ein solcher Heerd braucht selten erneuert zu werden, und absorbiert die Feuchtigkeit des darüber geschlagenen Mergelheerdes sehr gut.

Endlich ist die Dicke des letzteren in Betracht zu ziehen, welche in der Regel 0,05 M. beträgt.

Die Formen (Kannen), wie schon bemerkt, meist paarweise vorhanden, im Niveau der Feuerbrücke oder wenig tiefer, haben eine solche Lage, dass die beiden Windströme sich in der Mitte des Heerdes schneiden. Statt der schon erwähnten, an Angeln hängenden beweglichen Klappen (Schnepper) werden auch bewegliche Düsen benutzt.

Treibheerde mit Holzfeuerung sind ursprünglich nicht mit einer Esse versehen; die Gase der Feuerung ziehen

durch das der Feuerbrücke gegenüber liegende Schürloch (Blechloch) ab, indessen ist es viel zweckmässiger, die Hitze und den Zug durch Fuchs und Esse mit Schieber zu reguliren. Selbst Condensationsräume setzt man mit dieser Einrichtung in Verbindung.

Das Glättloch muss an seiner Basis im Niveau des flüssigen Metalls auf dem Heerde liegen, damit die Glätte durch dasselbe abfließen könne. Da aber jenes im Verlauf der Arbeit sinkt, so wird mittelst des Glätthakens eine Rinne (Glättgasse) nach Bedürfniss eingeschnitten. Das Glättloch liegt nahe der Feuerbrücke, den Formen nicht gerade gegenüber.

Die Treibarbeit zerfällt in folgende Theile:

1. Das Einsetzen der Werke. 2. Das Einfeuern. 3. Das Weichfeuern (die Abstricharbeit). 4. Die Glättarbeit. 5. Das Blicken.

Das Einsetzen der Werke. Es wird das bestimmte Quantum vorsichtig auf den Heerd gebracht, die Haube aufgesetzt und der Zwischenraum zwischen ihr und dem Heerdkranz verstrichen.

An manchen Orten und bei Anwendung kleinerer Heerde setzt man während des Treibens (durch das Schürloch) Werke nach, erhält dadurch die Metalloberfläche längere Zeit in gleicher Höhe und vermindert die Menge der in den Heerd gehenden Glätte. Allein dieses Verfahren ist nicht anwendbar bei unreineren Werken, welche in der ersten Periode des Treibens eine unreine Glätte, Abzug und Abstrich, liefern.

Das Einfeuern besteht in dem allmäligen Einschmelzen des Bleies, indem der Ofen mit Holz (Aesten, Wasen), oder mit Holz und Torf, oder mit Steinkohlen gefeuert wird. Während die Werke flüssig werden, scheiden sich bei Gegenwart fremder Metalle strengflüssigere Massen ab, Legirungen derselben mit Blei, zum Theil auch Schwefelverbindungen einschliessend, und durch den Zutritt der Luft sich theilweise oxydierend. Diese Massen sammeln sich an der Oberfläche des flüssigen Bleies und werden mittelst eines Holzes durch das Glättloch abgezogen, weshalb sie Abzug heissen. Bei reineren Werken, wo ihre Menge unbedeutend ist, fällt diese Arbeit fort.

Das Weichfeuern. Indem man das Feuer verstärkt, und das Gebläse in Thätigkeit setzt, beginnt die Bildung von Oxyden, aber nur bei sehr reinen Werken würde sich sofort eigentliche Glätte erzeugen, während in allen anderen Fällen die Oxydation der fremden Metalle vorzugsweise in dieser ersten Periode erfolgt, wobei ihre Oxyde mit dem Bleioxyde Verbindungen und Gemenge bilden, welche geschmolzen die Bleioberfläche bedecken und Abstrich genannt werden. Aus den weiterhin anzuführenden Analysen ergibt sich, dass die Oxyde von Blei und Antimon die Hauptbestandtheile sind, wozu Eisen, Zink, Kupfer etc. sich gesellen. Der erste Abstrich ist oft fast schwarz, schaumig oder feinblasig in seiner ganzen Masse, oder auch dunkelbraun, später wird er grau, grüngelb und dicht, d. h. er wird immer reicher an Bleioxyd, ärmer an anderen Metalloxyden und geht unmittelbar in eigentliche Glätte über. Die Temperatur wird in dieser Periode so weit gesteigert, dass die Massen in saigeren Fluss kommen und über die Ofenbrust abfließen. Je grösser der Antimongehalt der Werke, um so länger dehnt sich natürlich die Abstrichperiode aus.

Die Glättearbeit. Es ist die nun folgende längste Periode des Treibens, in welcher die Hauptmasse des Bleies zur Oxydation gelangt. Die Hauptsache ist hierbei die richtige Temperatur. Denn es steht fest, dass die Bleiverluste durch Verflüchtigung um so grösser ausfallen, je stärker die Hitze, und dass hiernit auch grössere Silberverluste verbunden sind. Eine zu geringe Hitze aber verlangsamt den Process, die entstehende Glätte ist weniger flüssig und silberreicher. Dies rührt daher, dass die Oxydation des Bleies nothwendig auch die Bildung einer gewissen Menge Silberoxyd mit sich führt, welches sich im Bleioxyd auflöst. Da wo dieses Gemisch mit metallischem Blei im Heerde in Berührung ist, wird das Silberoxyd durch das Blei reducirt und in dieses zurückgeführt, wogegen das in der abfliessenden und in der sich in den Heerd einziehenden Glätte enthaltene Silberoxyd der Reduction entzogen ist. Je länger also die Bildung von Glätte und Heerd (so heisst die mit Glätte durchdrungene Heerdmasse) dauert, um so mehr oxydirtes Silber wird in diesen Producten enthalten sein. Freilich zieht auch ein zu hitziges Treiben wegen der Dünflüssigkeit des Bleioxyds eine reichlichere Bildung von Heerd nach sich¹⁾.

Durch die hohe Temperatur des flüssigen Metalls wird eine Entwicklung von Wasserdampf und von Kohlensäure aus der Heerdmasse bewirkt, welche in dem Aufsteigen von Blasen sich zu erkennen giebt (der Heerddrang) und erst gegen das Ende hin verschwindet.

Die Windführung ist gleichfalls ein Gegenstand von Wichtigkeit; durch sie gelingt es, das Metall stets von einem mässigen Rand flüssiger Glätte umgeben zu erhalten. In der ersten Periode des Treibens wird stärker geblasen als späterhin, wenn die Menge des zu oxydirenden Bleies sich vermindert.

Auch die Leitung des Abflusses der Glätte aus dem Heerd muss in Betracht gezogen werden, denn wenn man durch tiefes Einschneiden der Glättgasse die Glätte immer rasch vom Heerd entfernt, so vermindert man das Quantum der in die Heerdmasse eintretenden, wenn man umgekehrt die Glättgasse zu flach führt, so häuft man die Glätte auf dem Metall an, verzögert das Treiben und erhält viel Heerd.

Der Strom der Gebläseluft versetzt die Oberfläche des Bleies in dauernde Bewegung, welche für die ununterbrochene Oxydation wesentlich ist.

Es ist leicht einzusehen, dass die chemische und physikalische Beschaffenheit der Glätte im Verlauf des Processes nicht dieselbe ist, und dass dieser Unterschied um so stärker hervortreten muss, je mehr fremde Metalle das Blei enthält. Daher kommt es, dass die ersten Portionen eine dunklere braune oder grünliche Farbe haben, und reicher an Kupferoxydul und Eisenoxyd sind. Die später folgende Glätte bildet nach dem oberflächlichen Erstarren eine gelbe Masse, zerfällt aber bald, wobei die

¹⁾ Vgl. Teichmann: Ztschr. B. H. S. 15, 26 (1867).

festbleibenden Theile ihre Farbe behalten, dazwischen aber feine Blättchen von mehr rother Farbe (rothe Glätte, Goldglätte) sich bilden. Schon früher (S. 9) wurde bemerkt, dass die verschiedenen Farben des Bleioxyds in der Glätte nicht von einer chemischen Verschiedenheit herühren. Nach Leblanc rührt das Zerfallen der Glätte von eingeschlossenem Sauerstoff her, den sie im geschmolzenen Zustande absorhirt hatte, und der beim Erstarren entweicht. Man pflegt das Entstehen der rothen Glätte, welche verkauft wird, wohl dadurch zu begünstigen, dass man die geschmolzene in hohen eisernen Cylindern erkalten lässt. Zuweilen bilden sich sehr dünne tafelartige biegsame Krystalle (Federglätte) und polyedrische Aggregate der Rhombenocäeder, in welchen das Bleioxyd krystallisirt (S. 9).

Die letzten Antheile der Glätte müssen naturgemäss am silberreichsten sein. Man nennt sie Vorschläge oder Scheideglätte und giebt sie wieder in die Schmelzarbeit.

Das Blicken. Die Beendigung des Abtreibens giebt sich dadurch zu erkennen, dass die Glätte sich nach dem Rande zieht, der Metallspiegel frei bleibt und einen hellen Schein ausstrahlt, den man als Silberblick bezeichnet. Es ist dies ein auf der Silberoberfläche entstehendes Farbenspiel, hervorgerufen durch ein dünnes Häutchen Bleioxyd, welches bei der convexen Gestalt jener vom Mittelpunkt nach den Rändern zu verlaufen scheint, und dessen Farben analog den Newton'schen Ringen von der ungleichen Dicke der Schichten bedingt werden. In keinem Fall bezeichnet das Blicken die vollständige Abscheidung des Bleies, das Blicksilber enthält stets mehr oder weniger Blei, und das Eintreten der Erscheinung ist mehr an eine bestimmte Temperatur als an die Zusammensetzung des Blicksilbers geknüpft.

Nach erfolgtem Blicken wird das Gebläse abgestellt und das Silber, nachdem es durch darauf geleitetes, erst heisses, dann kaltes Wasser abgekühlt ist, vom Heerd losgelöst, abgewaschen, getrocknet und gewogen. Den Ofen lässt man kalt werden, prüft den Heerd auf Silberreste und zerschlägt die Masse in Stücke, wobei man die obere, von Glätte durchdrungene feste und harte Schicht, welche bei den Schmelzprocessen benutzt wird, von der unteren trennt, und diese zu einem neuen Heerd mit benutzt.

Ehe das Pattinsoniren die Concentration silberarmer Werke gestattete, geschah dieses durch Abtreiben bis zu einem bestimmten Punkt (Armtreiben), worauf man die Producte von mehreren solcher Armtreiben zu einem Reichtreiben vereinigte.

Chemische Zusammensetzung der bleiischen Producte der Treibarbeit.

Der Abzug. Wie schon gesagt, hätte man in diesem nach dem Einschmelzen der Werke fallenden strengflüssigeren Massen eigentlich

Legirungen von Blei mit anderen Metallen zu sehen. Allein sie werden wie es scheint schon auf dem Herde theilweise oxydirt, und wir besitzen überhaupt nur wenige Untersuchungen über ihre Natur.

I. Von Pontgibaud nach Rivot. Nach Abzug von 5·6 Proc. Kohle.

II. Von Poullaouen nach Berthier. Nach Abzug von 7·3 Proc. Heerd.

	I.	II.
Schwefel	—	7·3
Blei	24·4	34·9
Bleioxyd	56·2	37·9
Zinkoxyd	4·9	5·4
Kupferoxyd	1·2	5·0
Eisenoxyd	5·7	5·8
Antimonsäure	0·5	5·2
Arsensäure	3·2	—
	<u>96·1</u>	<u>101·5</u>

Rivot's Analyse ist allzumangelhaft wegen des grossen Verlustes, aber auch Berthier's ist offenbar unrichtig, schon deswegen, weil die 7·3 Proc. Schwefel weit mehr Blei erfordern (47·2 Proc.) als angeblich vorhanden ist. Fernere Versuche sind also sehr zu wünschen.

Abstrich. In diesem Product haben wir es mit den Oxydationsproducten des Werkbleies zu thun, welche sich in der ersten Periode des Abtreibens bilden, und daher neben Bleioxyd viel von anderen Metalloxyden enthalten. Es treten indessen unter diesen die Oxyde des Arsens und Antimons besonders hervor, welche mit einer gewissen Menge Bleioxyd chemisch verbunden sind, weil sie den Charakter von Säuren besitzen. Der Abstrich ist mithin ein Gemenge von arsensaurem oder antimonsaurem Bleioxyd mit Bleioxyd, und dieses Gemenge nähert sich im Laufe der Arbeit immer mehr dem Bleioxyd oder der Glätte, in welche es allmählig verläuft.

Arsenhaltiger Abstrich.

- I. Freiberg nach Lampadius. II. Katzenthal nach Fournet.
 a. erster, b. letzter, beide nach Abzug von 7·6 resp. 5 Proc. Heerd.
 III. Pontgibaud nach Fournet. Nach Abzug von 4·4 Proc. Heerd.
 IV. Eben daher nach Rivot.

	I.	IIa.	IIb.	III.	IV.
Schwefel	—	0·3	—	—	—
Blei	—	2·0	—	—	—
Bleioxyd	95·5	71·1	93·5	93·3	89·5
Zinkoxyd	1·1	0·2	—	—	1·5
Kupferoxyd	0·5	0·4	—	—	0·2
Eisenoxyd	0·3	4·8	—	0·7	2·6
Arsensäure	2·3	21·3	6·5	6·0	0·7
	99·7	100·1	100	100	94·5

Antimonhaltiger Abstrich.

V. Poullaouen nach Fournet. a. erster (1·6 Proc. Heerd abgezogen), b. letzter. VI. Holzappel nach Fournet. Nach Abzug von 14 Proc. Heerd. VII. Villefort nach Fournet. VIII. Kapnik in Ungarn nach v. Lill. Nach Abzug von 7·98 Proc. Heerd.

	V a.	V b.	VI.	VII.	VIII.
Schwefel	—	—	—	0·4	0·07
Blei	—	—	—	2·6	0·45
Bleioxyd	64·6	84·4	79·1	79·2	53·28
Zinkoxyd	7·1	5·2	—	—	—
Kupferoxyd	—	0·8	—	—	0·05
Eisenoxyd	—	—	4·6	—	0·58
Antimonsäure	29·0	9·0	16·3	17·6	42·90
Arsensäure	—	—	—	—	2·34
	100·7	99·4	100	99·8	99·67

Der arsenikreichste Abstrich (IIa.) stellt ein Bleiarseniat oder vielleicht ein Gemenge von $Pb^3As^2O^8$ und $Pb^1As^2O^9$ dar.

Der antimonreichste (VIII.) würde ein Bleiantimoniat von der Zusammensetzung $Pb^5Sb^3O^{20}$ sein. Er enthielt 0·5 T. Thle. Silber und selbst etwas Gold und war bei dem Abtreiben eines Bleies gefallen, in welchem 5·81 Proc. Antimon, 1·57 Kupfer, 0·021 Eisen, 2·65 T. Thle. Silber und 0·03 T. Thle. Gold enthalten waren.

Zur Ergänzung und Berichtigung älterer unvollständiger Versuche über die Natur des Abstrichs habe ich neuerlich zwei Arten desselben ausführlich untersucht.

I. Von Clausthaler Hütte, vom Abtreiben von Schlichwerken herrührend. Eine dichte braunschwarze, in den oberen Theilen blasige Masse, in welcher metallische Theile nicht enthalten sind. Mit Chlorwasserstoffsäure anhaltend gekocht, löst sich das feine Pulver auf Zusatz von Wasser bis auf etwas Kieselsäure vollständig auf. Erhitzt man das grünlichgraue Pulver an der Luft, so wird es gelb. In Wasserstoffgas erfolgt in Glasgefäßen beim Glühen nur eine geringe Reduction;

der Verlust betrug in einem Versuche nur 2·25 Proc., während die Masse vollkommen geschmolzen war. Dagegen wird die Substanz leicht und vollständig reducirt, wenn man sie mit Cyankalium schmilzt; nach dem Behandeln mit Wasser bleibt Antimonblei in grösseren und kleineren Kugeln und als graues Pulver zurück. Der Versuch gab 86·83 Proc. reducirte Masse, so dass der Sauerstoff = 13·17 Proc. ist. Die weitere Analyse lieferte:

Blei	58·14	= Bleioxyd . . .	62·63
Antimon	22·10	Antimonsäure . .	29·34
Eisenoxyd	3·13		3·13
Unlöslicher Rückstand .	3·86		3·86
			<hr/>
			98·96

Der Sauerstoff im Bleioxyd ist = 5·92

In der Antimonsäure 7·24

Im Eisenoxyd 0·94

14·10

übereinstimmend mit dem Reductionsversuch.

Es ist hiernach erwiesen, dass dieser Abstrich ein Drittel antimonsaures Blei ist,



	Berechnet.	Gefunden.
Bleioxyd	67·37	68·1
Antimonsäure	32·63	31·9
	<hr/> 100.	<hr/> 100.

II. Von Siegen. — Der siegener Abstrich ist dem Oberharzer sehr ähnlich. Ich habe eine Probe schon vor längerer Zeit von Bernouilly untersuchen lassen, eine andere später selbst analysirt.

Mit Cyankalium reducirt, gab er 82·6 Proc. einer Legirung von Blei und Antimon mit wenig Kupfer und Eisen. Die Analyse selbst gab:

	B.	Rg.
Blei	51·72	48·75
Antimon	30·08	32·82
Arsen	0·75	
Eisen	0·34	0·36
Kupfer	—	0·36
Kieselsäure	0·51	3·18
Thonerde	0·44	
Kalk, Magnesia	1·48	
Oder:		
Bleioxyd	55·72	52·52
Antimonsäure	40·00	43·58

Dieser Abstrich ist demnach im Ganzen halb antimonsaures Blei,



	Berechnet.	Gefunden.	
Bleioxyd	58·0	58·2	55·2
Antimonsäure	42·0	41·8	44·8
	100.	100.	100.

Die dunkle, oft schwarze Farbe des Abstrichs rührt offenbar von kleinen Mengen Schwefelmetall her, denn arsensaures und antimonsaures Blei sind weiss, oder als basische Salze gelb, und die Annahme von Dick, der Kupfergehalt sei die Ursache, ist darum nicht zutreffend, weil weit kupferreichere Glätte, wie sie z. B. früher bei dem Saigerprocess in grosser Menge entstand, zwar dunkler, aber nicht schwarz gefärbt war.

Glätte. Zu den fast nie fehlenden Bestandtheilen gehören die Oxyde von Antimon und Kupfer; aber häufig treten die von Arsen, Zink, Eisen und Wismuth hinzu. Kalk, Kieselsäure und Thonerde gehören der Heerdmasse an, und letztere beiden bleiben beim Auflösen der Glätte in verdünnter Salpetersäure oder in Essigsäure zurück. Der Kupfergehalt der Glätte giebt sich in der Regel schon durch Schütteln mit einer Auflösung von kohlsaurem Ammoniak zu erkennen, welche sich blau färbt. An der Luft zieht die Glätte allmählig Kohlensäure und Wasser an, wird weiss und zerfällt zu Pulver.

Ueber die Natur und Menge der Nebenbestandtheile mögen einige Analysen Auskunft geben.

I. Rastofenglätte von Clausthaler Hütte. Brüel. II. Letzte Glätte von Lautenthaler Hütte. Franke.

	I.	II.
	Proc.	Proc.
Antimonige Säure	0·02	1·50
Kupferoxyd	0·04	0·18
Zinkoxyd	—	0·07
Eisenoxyd	—	0·19
Wismuthoxyd	—	0·15
Kieselsäure	—	0·80

III. Gelbe Glätte von Muldener Hütte bei Freiberg. Kersten.
IV. Frischglätte von dort. Plattner. V. Solche von Halsbrückner Hütte. Plattner. VI. Rothe Glätte von Muldener Hütte. VII. Schwarze Glätte von dort. Beide in meinem Laboratorium untersucht.

	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Arsenige und } Säure	1·21	0·14	1·56	—	—
Antimonige }					
Kupferoxyd	0·82	0·76	0·95	1·35	0·59
Zinkoxyd	1·31	—	—	—	—
Eisenoxyd	0·41	—	—	0·66	0·59
Kieselsäure	—	—	—	0·45	0·59
Kalk	—	—	—	0·49	—

In neuerer Zeit ist man darauf aufmerksam geworden, dass der Wismuthgehalt der Werke sich erst in der letzten Periode des Abtreibens, vor dem Blicken, oxydirt und in die Glätte geht. Eine solche letzte Glätte vom Abtreiben von Saigerwerken auf Okerhütte enthielt nach Ulrich¹⁾:

Bleioxyd	58·12
Wismuthoxyd	35·25
Kupferoxyd	0·28
Silberoxyd	0·70
Kieselsäure	3·75
	98·10

Ein Theil des Wismuths bleibt im Blicksilber und wird beim Feinbrennen oxydirt. So enthalten in Freiberg Glätte und Heerd bei diesem Process 8 bis 20 Proc. Wismuth, und man macht sie auf nassem Wege durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure, Fällung von basischem Wismuthchlorid durch Wasser und Reduction desselben zu Gute. Man producirt dort jährlich gegen 2500 Kilogramm Wismuth.

Berthier hatte aus seinen Versuchen den Schluss gezogen, dass Bleioxyd von metallischem Wismuth in der Hitze theilweise reducirt werde. Aus dem Verhalten wismuthhaltiger Werke beim Abtreiben scheint dagegen zu folgen, dass das Wismuth eine geringere Anziehung zum Sauerstoff habe als das Blei.

Sturm und Mrazek haben auf der Hütte von Kapnik in Ungarn Versuche über das Verhältniss von Antimon, Kupfer und Eisen in den Producten des Abtreibens angestellt²⁾, und den Procentgehalt an diesen Metallen folgendermaassen gefunden:

	Antimon.	Kupfer.	Eisen.
In dem Rohblei	0·37	0·93	Spur
Blei nach dem Ausschöpfen	Spur	0·13	„
Nach dem ersten Polen	—	0·47	„
Nach dem zweiten Polen (Kaufblei)	—	0·05 ³⁾	0·01
Abstrich	12·00	3·54	0·16
Schwarze Glätte	7·08	0·56	0·24
Desgleichen	4·80	0·20	0·12
Glätte	Spur	1·42	0·51
Glätte vom ersten Polen	Spur	1·02	0·32
Glätte vom zweiten Polen	—	0·15	0·42

Ueber den Silbergehalt der Glätte im Verlauf des Abtreibens hat Rivot zu Pontgibaud Versuche angestellt, woraus sich ergibt, dass derselbe zu Anfang und zu Ende der Arbeit ziemlich derselbe war

¹⁾ B. H. Ztg. 1854, 112. ²⁾ B. u. H. Jahrbuch 1864, 49. ³⁾ A. a. O. steht, wahrscheinlich irrthümlich, 0·518 Proc.

(0·06 T. Thle.) und während des Processes öfter sank (bis auf 0·04 T. Thle.), ebenso oft aber auch stieg (bis auf 0·08 T. Thle.), während der Silbergehalt des Bleies von 6 T. Thln. bis auf 119·2 T. Thle. gestiegen war.

Das Abtreiben bei Steinkohlenfeuerung.

Als Beispiel dient der Process auf Friedrichshütte bei Tarnowitz in Oberschlesien, welcher von Teichmann beschrieben ist¹⁾.

Vor Einführung des Pattinsonirens concentrirte man den Silbergehalt durch Armtreiben bis zu etwa 1 Proc., thut dies jetzt aber nur dann noch, wenn es sich um die Production von Kaufglätte handelt.

Fig. 48 bis 51 stellen einen der beiden Treiböfen der Hütte dar²⁾.

Fig. 48.

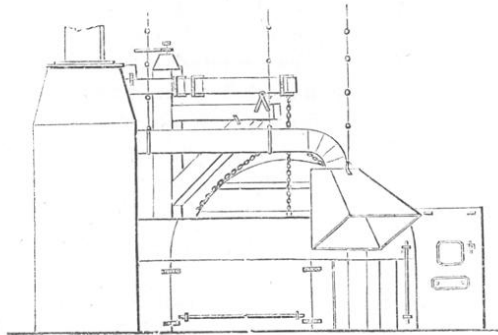
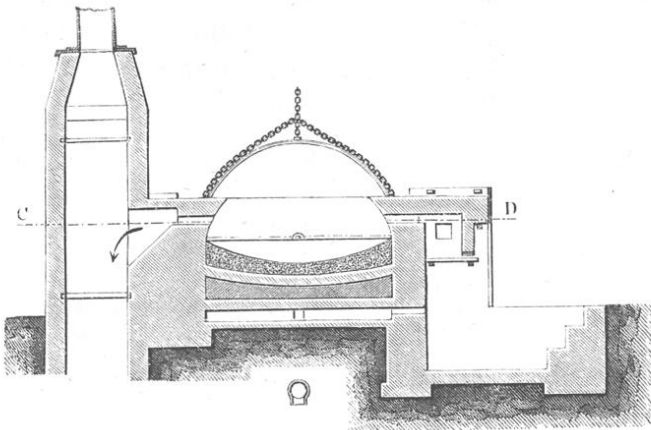


Fig. 49.



¹⁾ Ztschr. B. H. S. 15, 61 (1867). ²⁾ Fig. 48 Vorderansicht. Fig. 49 Profil nach *A B*. Der Pfeil deutet die Richtung nach den Condensationskammern an. Fig. 50 Profil nach *F G*. Fig. 51 Grundriss nach *C D*.

Der Wärmofen und der untere mit Abzügen für die Feuchtigkeit versehene Theil des Ofens bis zum Kranze sind mit eisernen, durch Anker und Splinte befestigten Platten stark armirt. Die inneren Theile des

Fig. 50.

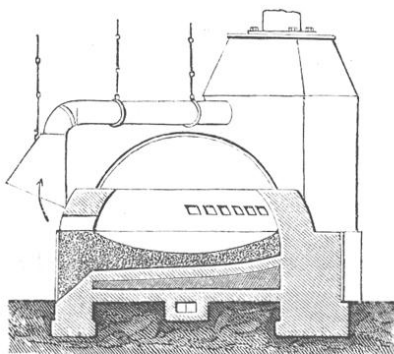
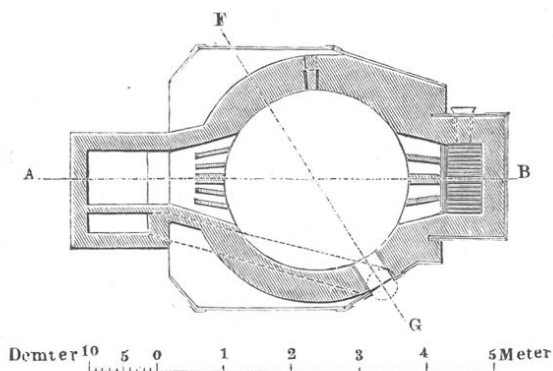


Fig. 51.



Wärmofens, die Feuerbrücke und der Fuchs bestehen aus feuerfesten, das übrige Mauerwerk aus gewöhnlichen Ziegeln. Die zur Auführung des Kranzes dienenden Ziegel sind 0·31 M. lang, keilförmig gestaltet, und wegen der Concentration des Kranzes nach oben hin an der nach Innen gekehrten schmalsten Seite abgeschragt. Der Kranz allein wird jährlich einmal erneuert.

Die Mittellinie des Wärmofens, der Feuerbrücke und des Fuchses ist zugleich die Längenaxe des Ofens; aus den Zeichnungen folgt die Lage und Richtung der mit einem halbirkelförmigen Auge versehenen Form (Kanne) und des in der Ofenbrust befindlichen und mit gusseiser-

nen Platten eingefassten Glättlochs gegen einander, gegen die Feuerbrücke und den Fuchs und gegen den Mittelpunkt des Heerdes.

Die an dem Hebel eines Krahns befestigte bewegliche Haube ist ein aus eisernen Stäben zusammengenietetes Gerüst, mit Eisendraht durchflochten, und innen wie aussen mit einer im Ganzen 0·08 Meter dicken thonreichen Lehmschicht überzogen. Sie erleidet bei Steinkohlenfeuer eine weit stärkere Hitze als bei Holz.

Der Fuchs führt zur Esse und den unter der Hüttensohle liegenden Condensationskammern, und sind diese Canäle mit gusseisernen Schiebern versehen. Während des Einschmelzens communicirt der Ofen nur mit der Esse, während des Treibens aber werden die Gase, weil sie Bleidämpfe mit sich führen, durch eine Saugesse gezwungen, durch die Rauchcanäle in jene Kammern einzutreten, und auch die aus dem Glättloch entweichenden Dämpfe können durch ein Blechrohr ihren Weg hierher finden.

Der Treibheerd wird aus Dolomit (des Muschelkalks) mit 16 bis 20 Proc. feuerfestem Thon (von Ruda) geschlagen; sein Rand reicht bis zur Oberkante des armirten Ofenuntertheils. Der Dolomit enthält 50 Proc. kohlen-sauren Kalk, 38 Proc. kohlen-saure Magnesia, 6 bis 8 Proc. Kieselsäure, 1 bis 2 Proc. Thonerde und 2 bis 3 Proc. Eisenhydroxyd, aber nur der kieselsäureärmere eignet sich besonders als Heerdmasse. Er wird gepocht, durch ein Sieb mit 0·003 M. weiten Maschen geschlagen, mit dem gleichfalls gepochten Thon gleichmässig gemengt, und nach dem Anfeuchten, so dass er sich ballen lässt, mit Stossfäusteln lagenweise festgeschlagen.

Für Armtreiben erhält der (einen Kugelabschnitt bildende) Heerd eine grössere Tiefe, entsprechend 8250 Kilo Armblei, als beim Reichtreiben, zu welchem nur 6500 Kilo kommen. Diese verschiedenen Mengen nimmt man deshalb, weil mit dem grösseren Silbergehalt die Legirung strengflüssiger wird, das Reichtreiben also, und namentlich gegen das Ende, eine stärkere Hitze erfordert.

Der für das Gebläse erforderliche Wind wird von dem Regulator der Gebläsemaschine her in einer 0·235 M. weiten Röhrentour zu dem mit einem Sperrkegel versehenen Windständer und von diesem mittelst eines Lederschlauchs und einer im Auge 0·046 bis 0·05 M. weiten Düse mit einer Pressung von 0·25 Kilo durch die Form in den Heerd geführt. Die Düse passt genau in die Form, vor welche die an einem eisernen Stiel von aussen zu dirigirende bewegliche Klappe (Flutter) gehängt werden kann, um den Windstrom gleichmässiger über die Oberfläche des Bleies zu vertheilen.

Die schüsselförmig gestalteten Werkbleistücke werden mit Vorsicht auf den Heerd gesetzt, und zwar ein Theil quer vor die Feuerbrücke, ein anderer quer vor den Fuchs, so dass in der Mitte, in der Richtung von der Form nach dem Glättloch ein leerer Raum bleibt. Dann wird das Glättloch mit Ziegeln lose versetzt, die mit Lehm überzogene Flutter

wird vor das Auge der Form gebracht, die Haube wird aufgesetzt, die Fugen zwischen ihr und dem Ofenkranz werden mit trockner Heerdmasse ausgefüllt, und es wird auf dem Rost ein mässiges Feuer unterhalten, um den Heerd auszutrocknen. Nach 4 bis 5 Stunden wird die geringe Menge Abstrich mit einem an den Treiberhaken befestigten Stück Rundholz durch das Glättloch abgezogen, worauf dieses wieder versetzt und das Einfeuern begonnen wird, so dass das Bleibad nach etwa einer Stunde rothglühend erscheint. Tritt Heerddrang ein, d. h. geräth das Blei durch Dämpfe, welche sich aus dem Heerd entwickeln, in kochende Bewegung, so muss die Temperatur ermässigt werden. Es fängt nun die Oxydation des Bleies und die Bildung von Dämpfen an; man stellt daher die Communication mit den Condensationsräumen her, öffnet das Glättloch, arbeitet die Heerdmasse mit Spiess und Haken fast bis zum Niveau des Bleies fort, bildet die Glättgasse oder Spur mit passender Neigung, legt die Düse in die Form, und öffnet den Sperrkegel so weit, dass etwa 3·1 bis 3·7 K. M. Wind pro Minute ausströmen.

In dem nun fortdauernden Treiben ist darauf zu sehen, dass die Glätteschicht auf dem Blei nicht zu dick werde, aber auch, dass die Oberfläche nicht davon entblösst werde, weil in beiden Fällen die Metallverluste wachsen. Im ersten Fall bildet sich, wie schon früher bemerkt, viel Heerd, im letzten ist das Metall dem Verdampfen sehr ausgesetzt, und die Glätte fällt, aus gleichfalls schon erörterten Gründen, silberreicher aus. Der Gang der Arbeit ist als normal zu bezeichnen, wenn die Glätteschicht auf dem Blei 0·003 M. dick, die Temperatur aber so hoch ist, dass die Glätte hellroth in einem continuirlichen dünnen Strom abfließt. Es kommt dabei sehr viel darauf an, dass der Treiber den Damm zwischen der Glättgasse und dem Bleibade mit dem Treiberhaken weder zu hoch noch zu tief, sondern nur so tief einschneidet, dass die Glätte beim Abstellen des Windes nicht mehr abfließt.

Mit der Abnahme des Bleies im Heerde wird eine Verstärkung des Feuers und die Zuführung eines grösseren Windquantums erforderlich. Die Arbeit dauert 16 bis 18 Stunden. Nach dem Blicken wird das Silber noch kurze Zeit angefeint, worauf man die Glättgasse mit feuchter Heerdmasse zudämmt und das Blickstück durch Wasser abschreckt. Hat man Reichblei (concentrirte Werke) dargestellt, so zapft man dasselbe durch Vertiefen des Dammes in einen Sumpf ab, und giesst es in Formen.

Das Reichtreiben liefert reiche Glätte zum Verfrischen, das Armtreiben Kaufglätte, beide geben überdies Abstrich, Vorschläge, Heerd und Bleiasche. Letztere kommen gleichfalls zum Verfrischen.

Die Kaufglätte fliesst unmittelbar in gusseiserne kegelförmige Töpfe von 125 Kilo Inhalt. Nach dem Erstarren des Inhalts stülpt man sie um; die Glätte zerfällt dann, und zeigt unter einer festen Schale eine Masse von rothen Krystallschuppen. Die zum Frischen bestimmte Glätte lässt

man auf eine eiserne Platte fließen, begießt sie mit Wasser, und erhält feste flache Stücke (Schwarten).

Es enthielt Glätte

	vom Armtreiben.	vom Reichtreiben.
Zinkoxyd	0·19 Proc.	0·12 Proc.
Eisenoxyd	0·32 "	0·31 "
Silber	0·012 T. Thle.	0·015 T. Thle.

Der Umfang der Arbeit im Jahre 1865 ergibt sich aus folgender Zusammenstellung:

Eingang an		Ausgang an	
Blei	Silber	Blei	Silber
1213907 K.	5100·5645 K.	1183654·5 K.	5096·35 K.
Mithin Abgang an			
Blei		Silber	
30252·5 K.		4·2145 K.	
= 2·49 Proc.		= 0·08 Proc.	

5000 Kilo vertriebenes Werkblei

lieferten:

Glätten aller Art	4537·5 Kilo
Heerd, Vorschläge, Abstrich, Bleiasche	. . . 993 "

erforderten:

Mergelkalk	1920 "
Thon	370 "
Stück- und Würfelkohlen	1182 "
Unterzündeholz	0·1 K. M.

Das Feinbrennen des Blicksilbers.

Das Abtreiben auf dem Heerd wird nicht bis zur vollständigen Entfernung des Bleies fortgesetzt, weil man die dabei möglichen Verluste fürchtet; man erreicht diesen Zweck, indem man die Arbeit in einem kleineren Raum zu Ende führt, und insofern ist das Feinbrennen vom Abtreiben principiell nicht verschieden. Die Glätte, welche sich hierbei noch bildet, wird von dem Heerdmaterial aufgenommen.

Auch das Feinbrennen wird auf beweglichen oder unbeweglichen Heerden vorgenommen.

Die beweglichen Heerde oder Teste werden entweder einem Gebläse ausgesetzt, oder unter eine Muffel oder in einen Flammofen gebracht.

Der Silberfeinbrennheerd ist ein unter einer Mantelesse stehender gemauerter Heerd mit einer an der Formwand liegenden Heerdgrube, in welche die Testschüssel eingesetzt wird. Diese ist entweder eine eiserne Schale (Testschale) oder ein eiserner Ring (Testring) mit Querschienen, welche mit feuerfestem porösem Thon oder ausgelaugter Asche ausgeschlagen sind, deren Oberfläche häufig mit feiner Knochenasche bestreut und vollkommen geglättet sind. Die Düse hat eine solche Lage, dass der Luftstrom die Oberfläche des Tests zweckmässig trifft. Man setzt das Silber (10 bis 15 Kilo) auf, stellt um den Test einen Blechkranz, legt einige glühende Kohlen vor die Düse, füllt den Kranz mit Kohlen und setzt das Gebläse in Gang. Ist das Silber geschmolzen, so entfernt man Kranz und Kohlen und schiebt einige dünne trockene Holzscheite zwischen Düse und Test, so dass die Flamme über die Silberfläche schlägt. Das Silber umgibt sich mit einem Glätteband; man taucht von Zeit zu Zeit den Probhaken ein, und beurtheilt eine mit demselben herausgenommene Probe. Ist die Farbe rein, so hört man auf zu blasen, lässt das Silber etwas abkühlen, und befördert dies durch vorsichtiges Aufgiessen von Wasser¹⁾. Dann hebt man Test und Schüssel aus dem Heerde, reinigt die Oberfläche des Silbers mit Bürste und Wasser und giebt ihm wohl auch unter dem Hammer eine bestimmte Form.

Gegen diese Methode, welche sich mehr für unreine Blicksilber eignet, wird der Einwand erhoben, dass sie nur bei grosser Erfahrung und Geschicklichkeit vor Silberverlusten bewahre.

Das Feinbrennen auf dem Test unter einer Muffel erfordert einen besonderen Schachtofen, in welchen der Test mit einer Muffel, die mit Zugöffnungen versehen ist, bedeckt wird.

Man setzt den Test aber auch wohl in einen Flammofen ein, verfährt also analog dem englischen Abtreiben. Auf diese Art erfolgt das Silberfeinbrennen z. B. auf der Friedrichshütte bei Tarnowitz²⁾, und zwar in einem kleinen, aus feuerfesten Ziegeln gemauerten, mit gusseisernen Platten armirten und scharf ziehenden Flammofen bei Steinkohlenfeuerung auf einem Test von Knochenasche mit geringem Zusatz von feuerfestem Thon.

Die gusseiserne Bodenplatte des Ofens liegt unten in der Länge von 0·7 M. frei, und besitzt an dieser Stelle eine ovale Oeffnung, welche durch den auf dem Plateau eines kleinen eisernen Wagens ruhenden Test geschlossen werden kann. Die 0·5 M. lange Längsaxe dieser Oeffnung liegt parallel mit der Feuerbrücke, und trifft mit dem Mittel der an der entgegengesetzten Seite des Schürlochs befindlichen Arbeitsöffnung zu-

1) Aeltere Silberbrenner gaben Seifenwasser oder Bier den Vorzug, weil das Silber dann ein schöneres Ansehen gewinnen soll. Der Grund liegt vielleicht in der Wirkung der organischen sich verkohlenden Stoffe, welche ein dünnes Häutchen von Bleioxyd auf dem Silber reduciren. 2) Teichmann, Ztschr. f. B. H. S. 15, 68.

sammen; die kurze Axe ist 0·366 M. lang. Das Plateau des Testwagens besteht aus einer ovalen, auf einer vertical stehenden starken Schraubenspindel befestigten schmiedeeisernen Platte, die sich vermittelt einer an dem Gerüst des Wagens befindlichen einfachen Vorrichtung mit Kurbel leicht heben und senken lässt. Die untere Seite der Arbeitsöffnung liegt 0·13 M. höher als die Heerdplatte, so dass beim Oeffnen derselben die in den Ofen strömende kalte Luft das eingeschmolzene Silber nicht unmittelbar treffen und abkühlen kann. Der Feinbrennofen ist also ein Flambbrennofen mit beweglichem Heerd.

Zur Regulirung der Temperatur ist in dem Fuchs ein Schieber und in der dicht schliessenden Arbeitsthür ein Schauloch angebracht. Der Fussboden ist durchweg mit eisernen Platten belegt.

Die mässig angefeuchtete Testmasse wird in den an der Unterseite mit Querschienen versehenen 0·13 M. hohen ovalen Testring fest eingestampft, an der Oberfläche geebnet; dann wird der Test in einem Trockenofen vorsichtig, so dass er keine Risse erhält, ausgetrocknet. Nun schneidet man in der Masse eine muldenförmige 0·44 M. lange und 0·31 M. breite ovale Vertiefung, in der Mitte 0·078 M. tief, ein, glättet dieselbe, stellt den Test auf dem Plateau des Wagens genau horizontal auf, setzt das in Stücke zertheilte Blicksilber auf, rollt den Wagen unter den Heerd des Ofens, stellt ihn fest, und hebt das Plateau durch Drehen der Kurbel, so dass die Oeffnung in der Heerdplatte, also der Ofen selbst, geschlossen ist. Dann schliesst man die Fuge mit Testmasse und giebt auf dem Rost ein lebhaftes Feuer, welches verstärkt wird, wenn das Silber rothglüht. Ist letzteres geschmolzen, so wird es mit einem eisernen Haken, dessen Spitze rund gebogen ist, gut durchgerührt. Es bildet sich eine einer Fetthaut ähnliche dünne Glätteschicht auf dem Metall, die sich nach dem Rande zieht, und von der Testmasse eingesogen wird. Bei bleireicherem Blicksilber pflegt man wohl Stücke schon gebrauchten Tests auf das Silber zu legen, um die Absorption der Glätte zu beschleunigen. Unter wiederholtem Umrühren, wobei das Feuer stark und gleichförmig unterhalten wird, um den Process möglichst abzukürzen, zieht sich die Glätte zu einzelnen Augen zusammen, die man an den Rand schiebt, und nach 5 bis 6 Stunden ist das Silber brandfein, es spiegelt in ausgezeichneter Art, und selbst kleine Parthien am Haken spratzen. Jetzt stellt man das Feuer ein, öffnet Schürloch und Arbeitsthür und senkt, sobald die Oberfläche des Silbers erstarrt ist, den Test, worauf man den Wagen hervorzieht. Dabei muss aber die erstarrende Metalloberfläche durch den Haken an mehreren Stellen offen erhalten werden, bis das Spratzen in vollem Gange ist. Lässt man die Oberfläche nämlich erstarren, so durchbricht das Sauerstoffgas diese Decke gewaltsam, wodurch Theile des Silbers fortgeschleudert werden. Endlich hebt man das Brandstück aus dem Test, lässt es abkühlen, und putzt und wäscht es ab.

Der Heerd des Tests fasst 50 Kilo Brandsilber, welche aus 50·5 bis 51·5 Kilo Blicksilber resultiren.

Im Jahre 1865 wurden 4977·05 Kilo Blicksilber in 4783·4575 Kilo Brandsilber verwandelt, welches fast chemisch rein ist, nur eine Spur Eisen enthält¹⁾. Das Blicksilber enthielt 971·008 T. Thle. Silber; es wurden 961·103 T. Thle. ausgebracht; der Verlust (1·2 Proc.) findet sich grösstentheils in der Testmasse, welche zum Heerdfrischen gelangt.

Aehnlich ist das Verfahren in Kongsberg²⁾.

Das Feinbrennen auf unbeweglichen Heerden geschieht in Flammöfen, welche mit Holz, Steinkohlen oder Gasen betrieben werden. Das Gewölbe ist öfter, wie bei den Treibheerden, beweglich. In dieser Art verfährt man in Freiberg, wo man Steinkohlen benutzt. Zu beiden Seiten der Feuerbrücke kann Gebläseluft eingeführt werden. Das Quantum Blicksilber, 1000 bis 1200 Kilo, wird nach und nach eingesetzt; nach erfolgtem Einschmelzen wird ein schwacher Luftstrom auf das Metall geleitet, welches von Zeit zu Zeit umgerührt wird. Der vollkommene Spiegel und der atlasartige Glanz auf dem Bruch deuten die Feine an, welche 996 bis 998 T. Thle. beträgt; dann wird das Silber in gusseiserne Pfannen, welche 9 bis 10 Kilo fassen, ausgegossen. Der Abgang macht 3 bis 3·5 Proc. aus, und 1000 Kilo erfordern 10 bis 12 Stunden. Der an Wismuthoxyd reiche Heerd wird, wie S. 138 bemerkt ist, auf Wismuth verarbeitet.

Plattner giebt dem Feinbrennen im Flammofen vor dem unter der Muffel den Vorzug, welches zwar reinlich, aber mit einem grösseren Verbrauch an Brennmaterial verbunden und bei unreinerem Blicksilber nicht zweckmässig sei.

Einen anderen Zweck als das Feinbrennen hat das Umschmelzen und Raffiniren des Silbers in Tiegeln, welches bei dem von der Amalgamation oder Extraction stammenden gebräuchlich ist, und wobei durch Aufstreuen von Knochenasche oder Borax und Salpeter die Oxyde der fremden Metalle beseitigt werden.

¹⁾ Sein Feingehalt wird = 999 T. Thle. genommen. ²⁾ B. H. Ztg. 1855, 106.

Die Bleihüttenprocesse.

Allgemeine Bemerkungen.

Aus dem, was über die Natur der Bleierze gesagt wurde, geht hervor, dass fast ausschliesslich der Bleiglanz das Material für die Bleigewinnung bildet, und dass die aus ihm entstandenen Oxydationsproducte: Weissbleierz, Vitriolbleierz, die Phosphate und Arseniate u. s. w. von untergeordneter Bedeutung sind. Die Bleihüttenprocesse haben mithin die Darstellung des Bleies aus dem Schwefelblei zum Zweck.

Bei der Gewinnung des Bleies ist in sehr vielen Fällen die Gegenwart anderer Metalle von wesentlichem Einfluss. Der Bleiglanz ist immer silberhaltig (S. 60), das Silber wird mit dem Blei ausgebracht, und seines hohen Werthes wegen von letzterem durch eine besondere Arbeit, das Abtreiben, geschieden. Und während früher silberarme Bleie dieser Scheidung nicht unterworfen wurden, weil die Kosten zu gross waren, besitzen wir jetzt in dem Krystallisiren und der Zinkentsilberung (Patinson's und Parkes's Processen) sehr sinnreiche Mittel, die kleinsten Silbergehalte im Blei bis zu dem Grade zu concentriren, dass sie durch Abtreiben mit Vortheil zu gewinnen sind.

Abgesehen aber von diesen mit der Bleigewinnung aus Bleiglanz verbundenen Processen führt das Vorkommen des letzteren wiederum zu einer verschiedenen Behandlung des Erzes. Der Bleiglanz findet sich entweder in Sedimentärgesteinen, Kalkstein und Sandstein, auf besonderen Lagerstätten, auf Lagern, Nestern, auch, wie im Sandstein, fein eingesprengt in der ganzen Masse des Gesteins, oder aber er kommt auf Gängen in den älteren krystallinischen Gesteinen, den krystallinischen Schiefen und paläozoischen Bildungen vor. In den jüngeren Sedimentärgesteinen ist der Bleiglanz oft ganz allein anzutreffen, oft begleiten ihn Zinkerze (Galmei), Eisenerze (Brauneisenstein) oder Manganerze

(Braunstein), welche dann an gewissen Punkten herrschend werden oder ausschliesslich auftreten. Diese begleitenden Erze, denen sich seltener etwas Zinkblende beigesellt, sind sämmtlich oxydirte Verbindungen, sie lassen sich durch vorgängige Aufbereitung von dem viel schwereren Bleiglanz trennen, ihre Menge ist im Verhältniss nicht gross, und selbst derjenige Antheil von ihnen, welcher mit dem Bleiglanz zum Verschmelzen kommt, bedingt nur gewisse Modificationen der Arbeit, von denen später die Rede sein wird.

Auf den Gängen aber, welche Bleiglanz führen, herrscht nicht selten eine grosse Mannichfaltigkeit des Erzvorkommens. Silber- und Kupfererze, Schwefelkies, Arsenikkies und Zinkblende, sämmtlich Schwefelverbindungen, werden gleichzeitig mit dem Bleiglanz aus den Gruben gefördert. Durch einfache Handscheidung sucht man, wo dies thunlich ist, den wesentlich aus Bleiglanz bestehenden Theil des Haufwerks (bleiische Erze) für sich zu erhalten. Aber in allen Fällen tritt hier neben dem Blei und Silber das Kupfer hervor, und macht andere Hüttenprocesse erforderlich, welchen dann besondere Kupferarbeiten zur Gewinnung auch dieses Metalls sich anschliessen.

Von allen Reactionen, durch welche der Bleiglanz zersetzt und das Blei abgeschieden wird, sind nur zwei einer Verwendung im Grossen fähig, nämlich 1. die theilweise Oxydation durch Rösten und die darauf folgende Einwirkung des oxydirten Theils auf den unveränderten, und 2. die Zerlegung durch Eisen, welche freilich auch keine vollständige ist.

Das Princip des ersten Verfahrens, des Röstprocesses an der Luft, welches S. 39 erörtert wurde, ist beim Blei nicht weniger wichtig als beim Kupfer, denn die Sulfurete von Blei und von Kupfer sind dadurch ausgezeichnet, dass sie in der Glühhitze von den betreffenden Oxyden zersetzt werden, wogegen bekanntlich die Sulfurete von Zink, von Mangan, von Antimon diese Eigenschaft nicht besitzen, sondern sich mit den entsprechenden Oxyden zu sogenannten Oxysulfureten verbinden.

Keine Methode kann einfacher sein, als ein solcher Röst- und Schmelzprocess, denn ausser metallischem Blei können sich nur Rückstände bilden, entweder wesentlich aus Oxyd und Sulfat bestehend, wenn die Röstperiode zu lange gedauert hatte, oder aus unzersetztem Bleiglanz, wenn das Gegentheil der Fall war. Weiterhin werden wir sehen, wie solche Rückstände zu Gute gemacht werden. Allein zum Gelingen ist reiner Bleiglanz erforderlich; die Gegenwart anderer Erze und die von Kieselsäure machen diese Art der Bleigewinnung unmöglich, weil die Masse schon beim Rösten schmilzt und weil sich bei der grossen Verwandtschaft der Kieselsäure zum Bleioxyd schnell bleireiche Schlacken bilden.

An vielen Orten wird Bleiglanz verhüttet, welcher mit bedeutenden Mengen anderer Schwefelmetalle, besonders mit Schwefelkies, Arsenikkies, auch Zinkblende gemengt ist. Auch in diesem Fall wird das Erz, und zwar in Haufen, geröstet, um einen Theil Schwefel und Arsen zu

entfernen. Auch hier ist die Röstung, da das Erz in Form von Stücken angewandt wird, nur eine theilweise, mehr äusserliche. Wenn alsdann die geröstete Masse mit Schlackenzuschlägen, welche im Stande sind, das oxydirte Eisen aufzunehmen, geschmolzen werden, so resultirt auch hier metallisches Blei aus der gegenseitigen Wirkung geschwefelter und oxydirter Theile, gleichwie aus derjenigen der reducirenden Ofengase, allein dann entsteht allemal auch ein Bleistein, in welchem der Rest des Schwefelbleies und Schwefeleisens nebst dem Schwefelkupfer und andern Sulfureten sich ansammelt. Wir wollen dieses Verfahren im Allgemeinen als den Röst- und Reductionsprocess bezeichnen.

Die Zersetzung des Bleiglanzes durch metallisches Eisen oder die Niederschlagsarbeit ist in theoretischer Hinsicht schon früher erläutert worden (S. 34). Hier sei nur bemerkt, dass man unter Umständen auch in diesem Fall das Erz aus den oben angeführten Gründen vorher röstet. Grosse Bleiverluste, durch Verflüchtigung und Verschlackung, welche bei dieser Arbeit unvermeidlich sind, sowie der höchst ansehnliche Eisenverbrauch haben in neuester Zeit auf dem Oberharz dazu geführt, anstatt des Eisens sehr eisenreiche Schlacken, oder gerösteten Bleistein anzuwenden, wovon in dem betreffenden Abschnitt speciell die Rede sein wird.

Wir haben mithin drei principiell verschiedene Methoden für die Bleigewinnung:

- I. Den Röst- und Schmelzprocess.
- II. Den Röst- und Reductionsprocess.
- III. Den Eisen-Reductionsprocess (die Niederschlagsarbeit).

I. Der Röst- und Schmelzprocess.

Er wird theils in Flammöfen, theils in offenen Heerden ausgeführt. Der Flammöfen giebt es folgende:

1. Den Flintshire-Ofen.
2. Den spanischen Ofen.

Das Blei sammelt sich in diesen Oefen an und wird abgestochen. Die Rückstände sind gewöhnlich teigig, seltener geschmolzen.

3. Den Schmelzofen (flowing furnace).

Das Erz wird in einem besonderen Ofen geröstet. Das reducirte Blei wird aus dem Heerd abgestochen. Der Rückstand ist geschmolzen.

4. Den Bleiberger Ofen.

Das Blei fiesst in dem Maasse, als es sich reducirt, aus dem Ofen. Der Rückstand ist teigig.

Von Oefen mit Gebläse wendet man an

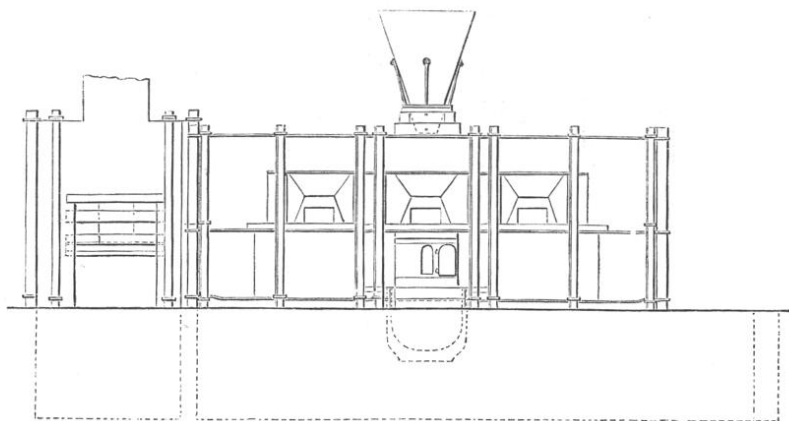
5. den Bleiheerd.

Das Rösten und die Reduction erfolgen neben einander. Die Rückstände sind halb geschmolzen.

Die Bleiarbeit im Flintshire-Ofen.

Beschreibung des Ofens. Ein Bogengewölbe, das Luftgewölbe genannt, dehnt sich der Länge nach unter dem Ofenbett aus, und steht an der Seite der Feuerbrücke in offener Verbindung mit der äusseren Luft. (S. Fig. 52 bis 63.)

Fig. 52.



Ansicht der Vorder- oder Schöpflochseite.

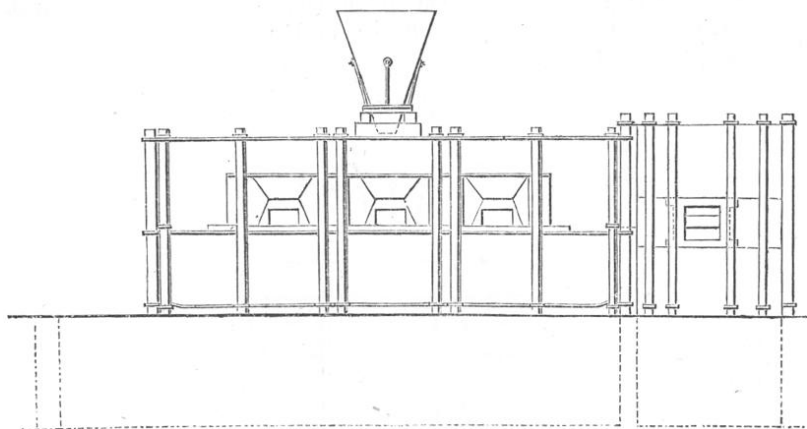
Auf dem Scheitel dieses Bogens ruht, nach rechts und links sich ausbreitend, eine flache Lage von Mauerwerk (crampcourse; Fig. 55, 57) und auf dieser liegen eiserne Klammern, welche die unteren Enden senkrechter schmiedeeiserner Träger halten (Fig. 52, 53, 54, 57, 61). Auf jenem Mauerwerk ist ein festes concaves Bett von gewöhnlichen Ziegeln mit Kalkmörtel aufgeführt, welches von hinten sowohl als von beiden Seiten nach dem Schöpfloch vorn abfällt. Die Kanten der Steine nach der Vertiefung hin lässt man scharf, und legt die Steine so, dass sie gleichsam Stufen bilden (Fig. 55, 57).

An der Vorder- und Rückseite befinden sich drei Oeffnungen in gleichen Abständen und von gleicher Grösse (Fig. 52, 53, 55, 57, 58), von starken gusseisernen Rahmen gebildet, deren Obertheil gegen das Innere des Ofens, die untere Seite aber so abgeschrägt ist, dass die Rahmen fest mit einer leichten Neigung nach innen stehen (Fig. 55, 62 *a, a'*). In der Front beider Reihen und in einem Niveau mit dem Boden der Oeffnungen liegt eine horizontale Platte von Gusseisen, 2·133 M. lang, 0·178 M. breit und 0·05 M. dick. Auf dem abgeschrägten Obertheil der Rahmen ruht ebenfalls eine starke derartige Platte, welche der Decke des Ofens an beiden Seiten zur Stütze dient (Fig. 57).

Vor jeder Reihe von Thürrahmen stehen verticale gusseiserne Plat-

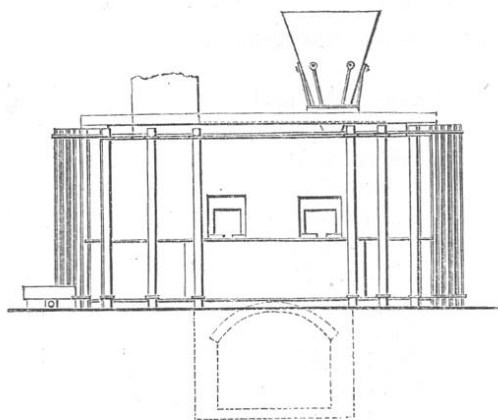
ten oder Pfosten von etwa 0'02 M. Dicke. Es sind ihrer vier für jede Reihe, und die an den Enden, rechts und links, sind verschieden von

Fig. 53.



Ansicht der Rückseite.

Fig. 54.



Ansicht der Seite der Esse.

denen der Mittelthür auf beiden Seiten (Fig. 62, *b*, *c*, *d*). Auf den schrägen Kanten dieser Pfosten ruht die schon erwähnte geneigte Eisenplatte (Fig. 52, 53, 57). Auf diese Art ist jeder Rahmen isolirt. Vor dem Ofen liegt unter dem Mittelrahmen eine Eisenplatte, die Schöpflochplatte, welche durch eine hervortretende Längschiene befestigt ist. In ihrer Mitte befindet sich eine fast verticale

mit einer Klappenthür, und darunter das Schöpfloch (Fig. 52, 57). Unmittelbar unter der Platte steht ein kreisrunder gusseiserner Topf, der Bleitopf (leadpot, leadpan, leadkettle).

Der Heerd wird von einem niedrigen flachen Gewölbe überspannt, welches von der Seitenmauer des Feuerraums bis zu der Essenmauer des Ofens reicht. Unmittelbar oberhalb einer Linie, welche von der Mitte des dem Feuerraum nächsten Rahmens nach der des gegenüber-

liegenden der Rückseite gezogen wird, bildet das Gewölbe einen sehr stumpfen Winkel, auf welchen man bei der Construction grosses Gewicht

Fig. 55.

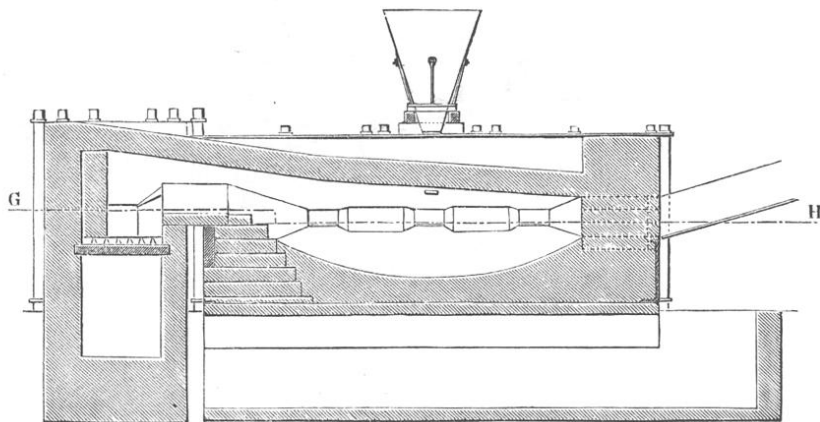
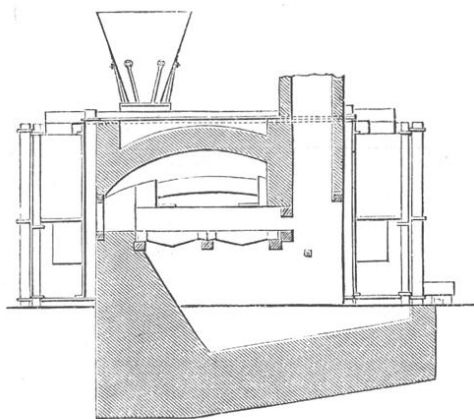
Senkrechter Durchschnitt nach *AB* in Fig. 58.

Fig. 56.

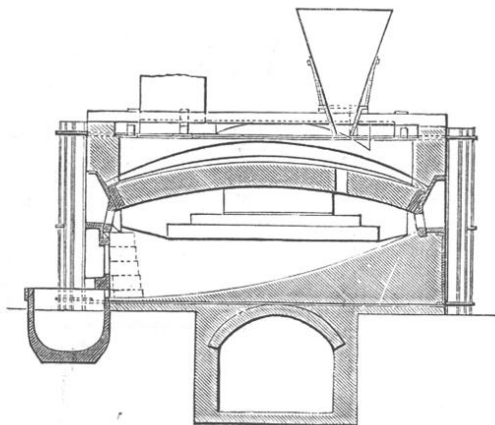
Senkrechter Durchschnitt nach *EF* in Fig. 58, durch den Feuerraum.

legt. Die Entfernung von der Mitte jener Linie bis zur unteren Fläche des Gewölbes soll 0·43 M. betragen. Der Abstand von der Mitte einer ähnlichen, welche man von dem Thürrahmen zunächst der Esse nach dem gegenüberliegenden zieht, bis zum Gewölbe soll 0·33 M. sein; und von der Mitte der Höhe der Feuerbrücke bis zu dem senkrecht darüber liegenden Punkt des Gewölbes rechnet man 0·482 M. (Fig. 55, 57).

In dem Deckengewölbe ist gegenüber den mittleren Thürrahmen, aber zunächst denen der Vorderseite, eine Oeffnung zum Eintragen der Charge angebracht (Fig. 55, 57). Das Feuerloch befindet sich auf der Rückseite (Fig. 53), und der Rost wird an der Vorderseite von Schlacken befreit (Fig. 52, 56). Vor dem Aschenfall liegt ein kurzer Zugcanal

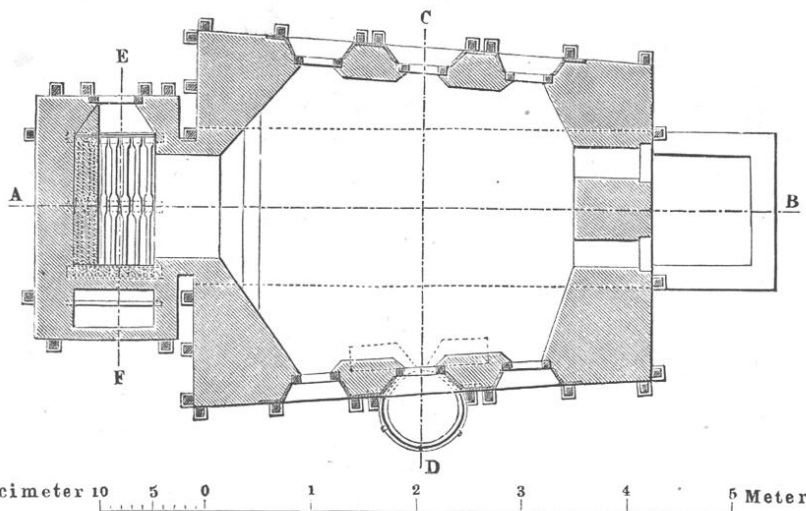
zur Ableitung von dort etwa ausströmenden Dämpfen, für die freie Circulation der Luft zwischen der Innenmauer des Feuerraums und der an-

Fig. 57.

Senkrechter Durchschnitt nach *CD* in Fig. 58.

stossenden Schlussmauer des Heerdes ist ein offener Raum gelassen. Der obere Theil dieser Heerdmauer unterhalb der Feuerbrücke wird von

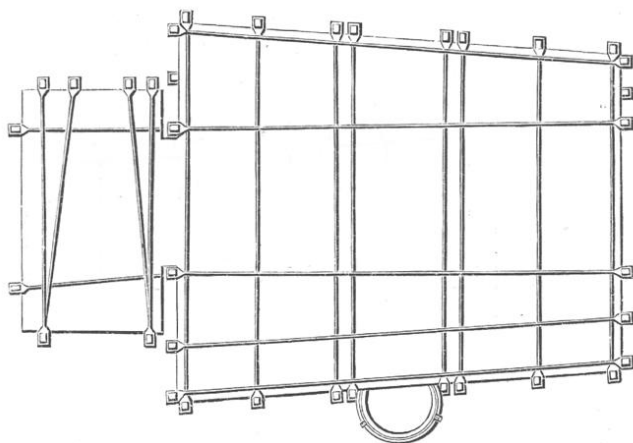
Fig. 58.

Horizontalschnitt nach *GH* in Fig. 55. Der Maasstab gilt für die Fig. 52 bis 61.

einer starken Eisenplatte (bridgeplate) gestützt (Fig. 55). Am anderen Ende des Ofens befinden sich zwei rechtwinklige Züge, von welchen der

an der Rückseite der grössere ist (Fig. 54, 55, 58). Man bezweckt hiermit, die Flamme mehr über den höchsten Theil des Heerdes, welcher

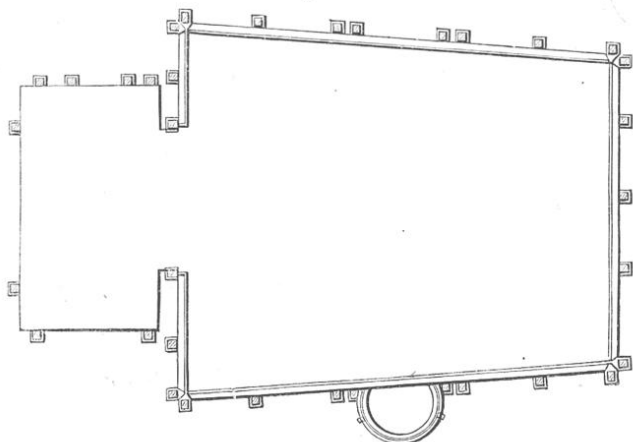
Fig. 59.



Ansicht der Decke des Ofens, die Verankerung derselben darstellend.

an diesen Zug anstösst, zu leiten. Beide Züge treten in einen gemeinsamen, welcher in eine hohe Esse mündet, auf welcher ein Dämpfer angebracht ist. Den beiden Zugcanälen entsprechen Oeffnungen in der Aussenwand, welche für gewöhnlich mit Ziegeln verschlossen sind.

Fig. 60.

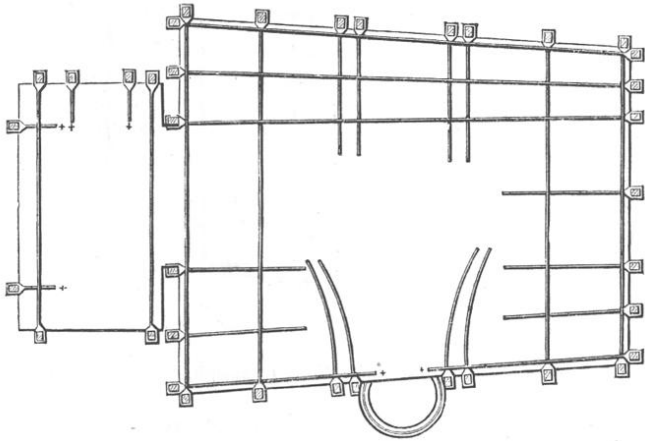


Horizontaldurchschnitt dicht unter den Arbeitsthüren.

Der Ofen wird von schmiedeeisernen Trägern und Schienen fest zusammengehalten. Zu beiden Seiten der Schöpfflochplatte befindet sich

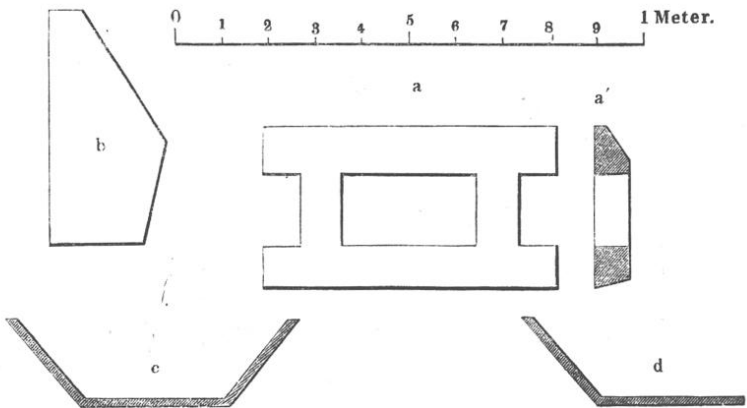
eine solche von Gusseisen (Fig. 52), und an der Rückseite eine zweite, von 1'22 und 0'685 M. Grösse, unter der mittleren Oeffnung, dazu bestimmt, die Mauerung vor den grauen teigigen Schlacken zu schützen, welche durch diese Oeffnung herausgezogen werden, und auf der Sohle darunter liegt gleichfalls eine derartige Platte.

Fig. 61.



Ansicht des Systems der Verankerung; die dem Schöpfloch benachbarten mit †† bezeichneten Enden sind 0'23 M. abwärts gebogen, die übrigen ebenso bezeichneten dagegen 0'15 M. aufwärts.

Fig. 62.



a ein Thürrahmen. *a'* Durchschnitt desselben. *b* Pfosten links vor der ersten Thür der Vorderseite. *c* Pfosten zwischen der ersten und zweiten (oder der zweiten und dritten) Thür. *d* Pfosten rechts nach der dritten Thür der Vorderseite.

Viele Oefen sind von guss- oder schmiedeeisernen Platten vollständig umschlossen. Der Zwischenraum über der Decke zwischen den umgebenden senkrechten Mauern wird mit Asche oder Sand mehr oder weniger ausgefüllt.

Für alle Theile des Ofens — die Fundamente, die Aussenmauern, Decke des Luftgewölbes u. s. w., welche keiner sehr hohen Temperatur ausgesetzt sind — mag gewöhnliches Ziegelmaterial benutzt werden, jedoch in allen übrigen Theilen sind die Bleiflammöfen von Nordwales durchgängig aus feuerfesten Steinen construirt, welche von Buckley in Flintshire stammen, und diese Steine werden mit dem Thon, aus welchem sie verfertigt sind, zusammengefügt. Obwohl weniger feuerfest als manche andere, bewähren sie sich doch bei den Bleiöfen durch längere Dauer.

Der eigentliche Heerd der Oefen wird gewöhnlich aus den grauen Schlacken, welche sie produciren, hergestellt. In Stücke zerbrochen, wird die Schlacke in den rothglühenden Ofen geworfen, über die Mauerbettung ausgebreitet und dann eingeschmolzen, wozu etwa 5 Tonnen erforderlich sind. Auf einen guten Heerd kommt es für die Arbeit ganz besonders an, und jede Beschädigung desselben wird nach dem Ablassen einer Charge durch Schlacke wieder ausgebessert. Die Dicke eines solchen Schlackenheerdes variirt von 0·15 bis 0·3 M. und ist am grössten gegen das Zapfloch hin, am geringsten an den höheren Stellen. Obzwar Schlacken verschiedener Art tauglich sind, so zieht man doch die sogenannte „graue Schlacke“ vor.

Nach Verlauf von einem oder zwei Jahren ist ein Flintshire-Ofen in seinen einzelnen Theilen mehr oder weniger verändert, kann aber doch noch befriedigende Dienste leisten.

Die Bleiarbeit im Flintshire-Ofen zu Bagillt bei Holywell, Flintshire. (1859.)

Die nachfolgende allgemeine Schilderung des Bleihüttenprocesses in Nord-Wales beruht auf Mittheilungen von Mr. Keates und Mr. John Henry an Percy.

Die gewöhnliche Charge für einen Ofen von den oben angegebenen Dimensionen ist 1066·8 Kilo Erz mit einem berechneten Zuschlag wegen der Feuchtigkeit. Sie wird durch die Oeffnung im Gewölbe in den von der vorhergehenden Arbeit noch rothglühenden Ofen gebracht, sorgfältig über den Heerd ausgebreitet, und während zwei Stunden häufig durchgekrählt und gewendet. Hierbei wird die Temperatur durch den Dämpfer regulirt und die Thüren stehen offen, ganz oder theilweise, damit die nöthige Menge Luft in den Ofen trete. Beständiges Durchkrählen und die stärkste Hitze, welche ohne Erweichen und Zusammenballen möglich ist, sind die Hauptbedingungen in dieser Periode. Ist die Temperatur zu niedrig, so wird die Röstung verzögert; steigt sie zu hoch, so tritt zu früh Schmelzung ein. Nach Ablauf von zwei Stunden wird

der Rost von den Schlacken (clinker) gereinigt und mit Kohlen beworfen, das Feuer aber so weit verstärkt, dass die Charge halbfüssig wird, wobei man einzelne Theile, welche gegen das Zapfloch hinabgeflossen sind, zu dem Uebrigen nach den höheren Stellen des Heerdes hinaufzieht. Nun wird die Feuerthür geöffnet und die Hitze gemässigt, so dass die Charge die Consistenz eines steifen Teigs annimmt, während man die Masse gegen die Feuerbrücke und nach hinten zuschiebt. Hierauf schliesst man die Feuerthür, und schmilzt die Masse so rasch wie möglich ein, während man gelöschten Kalk darauf wirft, und über die ganze Fläche gleichmässig ausbreitet. Die Schlacke und der nicht reducirte Theil des Erzes, welche hierdurch hinlänglich steif werden, bricht man wieder auf und wirft sie auf den geneigten Theil des Heerdes, wo sie abkühlen, um nachher wieder geschmolzen zu werden. Ein zweiter Kalkzuschlag folgt hierauf; die Schlacke wird vom Blei zurückgeschoben, welches man ausschöpft, und dann die Schlacke in Form teigiger Klumpen aus dem Ofen zieht. Sie heisst graue Schlacke (grey slag).

Besondere Erzbeschaffenheit führt Abweichungen in der Temperatur und der Manipulation mit sich.

Eine Charge wird in fünf Stunden verarbeitet, unter ungünstigen Umständen, durch das Brennmaterial und den Zug im Ofen herbeigeführt, kann sie sechs Stunden erfordern.

Durch rasches Einschmelzen wird der Bleiverlust (durch Verflüchtigung) vermindert. Deshalb kommt viel auf die Kohle und auf die Verhältnisse eines Ofens an, der ein rasches Erhitzen und Abkühlen erlaubt. Je genügender der Röstprocess in der ersten Periode erfolgte, um so grösser ist die Productionskraft des Ofens, und um so näher kommt das Ausbringen dem Resultat der Erzprobe. Die Wirkung des Kalks ist lediglich die des Abkühlens und Erstarrens, eine Folge der sich entwickelnden Wasserdämpfe.

Für jede Charge (1066·8 K.) verbraucht man 6096 bis 8128 K. Kohlen, je nach ihrer Qualität.

Zu jedem Ofen gehören zwei Schmelzer und ein Hülfсарbeiter.

Eine Charge = 1066·8 K. guten Flintshirer Bleierzes giebt etwa 7366 K. Blei oder 69 Proc., nämlich 62·8 direct und den Rest aus den Schlacken und dem Bleirauch. Dieselben Erze sollen aber der Probe zufolge 75 bis 80 Proc. Blei enthalten, woraus dann folgen würde, dass 8 bis 14 Proc. Blei durch Verflüchtigung u. s. w. verloren gehen.

Mit der vorhergehenden Darstellung mag man die folgende eines praktischen und zugleich theoretisch wohl unterrichteten Bleihüttenmanns vergleichen.

Die Dauer der Röstperiode der Charge von 1066·8 K. beträgt andert-halb Stunden. Dann wird frisch gefeuert, der Dämpfer etwas geöffnet, und die Masse so etwa eine Stunde stärker erhitzt. Jetzt wird das Feuer verstärkt, die Thüren werden geschlossen, bis die Masse geschmolzen ist, wozu etwa eine halbe Stunde gehört. Dann öffnet man die Thüren,

wirft einige Schaufeln Kalk in den Ofen, um die nicht reducirten Antheile erstarren zu machen, welche man seitlich aufhäuft, abkühlen lässt, sodann gut durcharbeitet, um sie möglichst zu zertheilen, und sie eine Stunde lang röstet. Dann folgt ein abermaliges Feuern, Oeffnen des Dämpfers und Schliessen der Thüren, bis die Charge abermals in Fluss gekommen ist, die Arbeit einer Viertelstunde. Dann ein zweiter Kalkzusatz, Durcharbeiten und Rösten, jedoch nur eine halbe Stunde lang. Endlich nochmaliges Feuern, während die Thüren geschlossen sind, bis alles vollkommen geschmolzen ist, wozu eine halbe Stunde oder etwas mehr gehört. Man öffnet zuletzt die Thüren, verdickt die Schlacke mittelst Kalk und lässt das Blei ab. Die Schlacken werden mit Wasser abgeschreckt und fortgefahren.

Inzwischen bringt man eine neue Charge auf den Heerd, welche denselben Wechsel der Behandlung erleidet.

Die Oberfläche des Bleies in dem Topf ist mit einem aus Schwefelblei bestehenden Schaum bedeckt, welcher viel Blei mechanisch einschliesst. Der Arbeiter taucht eine Schaufel in das Blei, rührt es stark um, wirft einige Steinkohlenschlacken auf, und setzt das Durchrühren fort. Durch eine Schaufel heisser Cinder entzündet er die sich entwickelnden Gase, und bringt dann die Schlacke in den Ofen zurück.

Von 16 Chargen Erz = 17068·8 K. wurden bei einem Versuche 11424·5 K. Blei und 2031 K. Schlacke mit einem Bleigehalt von etwa 55 Proc., bei einem Verbrauch von 508 K. Kohlen pro Charge erhalten. Der Gesamtverlust an Blei mag 5 Proc. betragen, und es ist darin der vom Schmelzen der Schlacken enthalten, nicht aber der Bleigehalt des Rauchs, welcher höchstens 1 Proc. der Metallmenge ausmacht.

Nach anderweitigen Mittheilungen betrug der Bleigehalt der Schlacken der Probe zufolge 55·5 Proc. — Ein Bleiglanz mit 77·5 Proc. Blei lieferte pro Charge 122 K. Schlacken mit 53·75 Proc. Blei.

Die graue Schlacke wurde früher in kleinen Schachtöfen (Schlackenheerden) zu Gute gemacht; jetzt dient hierzu der Schmelz-Flammofen (flowing furnace), daher bei ihm von dieser Arbeit die Rede sein wird.

Percy beschreibt seine eigenen Wahrnehmungen an einem Flintshire-Ofen bei Holywell, in welchem sehr reiner Bleiglanz von 81 Proc. in Chargen von 1066·8 K. (oder vielmehr 1092·2 K. wegen der Feuchtigkeit) verhüttet werden, folgendermaassen:

Um 3^h 40': Aufbringen der Charge auf den Heerd. Alle Seitenthüren und die Feuerthür offen.

5^h 10': Beendigung der Röstperiode. Theilweiser Schluss der Thüren. Verstärkung des Feuers.

6^h 35': Neues Anfeuern. Ausfliessen von Blei beobachtet.

7^h 8': Schluss aller Thüren; Oeffnen des Dämpfers. Lebhaftes Aufschäumen mit einem eigenen Geräusch; reichliches Ausfliessen von Blei.

7^h 50': Oeffnen aller Thüren; Durcharbeiten; die Charge schmilzt vollständig.

7^h 54': Aufwerfen und Einrühren einer Schaufel gelöschten Kalks.

8^h: Die seitwärts feststehenden Massen werden mit der Schaufel losgestossen und nahe der Feuerbrücke angehäuft.

8^h 18': Der Dämpfer wird heruntergelassen, die Feuerthür geschlossen; die beiden nächsten seitlichen Thüren bleiben offen.

8^h 47': Der Dämpfer wird geöffnet, das Feuer verstärkt; alle Thüren verschlossen.

8^h 54': Lebhaftes Aufschäumen und Kochen.

9^h 12': Zwei Schaufeln Kalk werden eingerührt. Die Schlacke wird von der Metallfläche zurückgeschoben.

9^h 17': Oeffnen des Zapflochs, Abfliessen des Bleies; die Schlacken werden herausgezogen und fallen auf eine Eisenplatte. Der Dämpfer steht offen, und der Ofen kühlt sich für die neue Charge ab.

9^h 25': Einbringen der letzteren.

9^h 29': Das abgelassene Blei wird im Topf mittelst durchlöcherter flacher Eisenschaufel geschäumt. Kohlschlacke und glühende Kohlen werden aufgeworfen.

9^h 32': Das Schäumen ist beendet. Die Stichöffnung wird durch einen Pfropf von Kalkmörtel geschlossen.

Analytische Data für die Bleiarbeit im Flintshire-Ofen.

Percy hat das Erz und die Producte seiner Verarbeitung im Ofen, wie sie soeben geschildert wurde, näher untersucht.

Zusammensetzung des Erzes:

Schwefelblei	89.95
Schwefelzink	0.99
Bleioxyd	5.15
Kalk	0.65
Eisenoxyd	0.29
Thonerde	0.13
Kohlensäure	1.62
Unlösliches	0.85

99.63

entsprechend 82.71 Blei.

Das Unlösliche besteht grösstentheils aus Quarz.

Zusammensetzung der Charge:

I. Anderthalb Stunden nach Beginn der Arbeit. II. Zwei Stunden später. III. Nach dreiviertel Stunden. IV. Nach einer halben Stunde. V. Zusammensetzung der grauen Schlacke nach dem Abstechen.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Schwefel	8.57	7.16	3.32	0.58	0.12
Schwefelsäure	1.00	1.26	1.83	3.70	2.60
Blei	55.25	46.16	21.44	3.77	0.78
Bleioxyd	29.67	35.01	48.23	57.82	56.12
Zinkoxyd	1.25	3.00	5.02	5.72	7.52
Kalk	1.32	2.14	7.38	11.51	12.68
Thonerde	0.37	0.58	1.38	1.97	3.01
Eisenoxyd	0.51	0.96	1.57	2.28	2.86
Kieselsäure ¹⁾	—	—	8.32	11.04	12.52
Unlösliches	1.60	3.99	1.12	0.80	1.45
	99.54	100.26	99.61	99.19	99.66
Oder					
Schwefelblei	63.82	53.32	24.76	4.35	0.90
Bleioxyd	27.25	31.49	43.12	47.50	48.87
Bleisulfat	3.42	4.78	6.94	14.02	9.85
Oder					
Blei	84.92	78.65	66.22	47.86	52.88

Den Proben II., III., IV. war etwas metallisches Blei beigemischt, welches vor der Analyse sich nicht absondern liess. Die letztere lässt natürlich nicht erkennen ob Schwefel und Schwefelsäure ausschliesslich mit Blei verbunden seien, wie angenommen ist.

Es folgt aus diesen Versuchen, dass das Schwefelblei im Laufe der Arbeit fast ganz verschwindet, wogegen die Menge des Bleioxyds und des Bleisulfats stetig zunimmt.

Bemerkenswerth ist; dass in Nro. II., d. h. der Masse, welche nach der Röstperiode bei stärkerer Hitze geschmolzen ist, so viel Sulfuret neben Sulfat und Oxyd bestehen soll, was übrigens auch im minderen Grade von Nr. III. gilt. Percy vermuthet, dies sei möglich, weil das Schwefelblei mit dem reducirten Blei zusammenschmelze, und so der zersetzenden Einwirkung der oxydirten Verbindungen entzogen werde²⁾.

Die mechanische Wirkung des Kalks durch Abkühlung und Verdicken der Masse ist zweifellos. Es könnte aber die Frage sein, ob er auch eine chemische Wirkung ausübt. Aus Berthier's Versuchen ist bekannt, dass Schwefelblei durch Kalk im Kohlentiegel in starker Hitze nur sehr unvollkommen unter Bildung von Schwefelcalcium zersetzt wird, während bei Luftzutritt schwefelsaurer Kalk entsteht (S. 37). Man hat auch vermuthet, der Kalk zerlege Bleisulfat, dessen Menge in der Schlacke wesentlich geringer ist als in dem Product Nro. IV., aus welchem sie

¹⁾ Als gelatinirendes Silicat vorhanden. ²⁾ Nach Dick kann die Charge nach dem Schmelzen nicht lange genug zu einer vollständigen Reaction in der Stichöffnung erhalten werden, weil der Heerd sonst schmelzen würde. Deshalb ist es nöthig, die rückständigen Oxyde und Schwefelmetalle mittelst Kalk zu verdicken.

entstand. Da keine Rede von Sulfaten von Eisen, Zink oder Thonerde unter den vorliegenden Umständen sein kann, so muss die Schwefelsäure in Nro. IV. und V. mit Blei oder mit Kalk oder mit beiden verbunden sein. Wäre ausschliesslich Kalksulfat vorhanden, so liesse sich dessen Verminderung in V. gegen IV. nicht erklären, falls man nicht annimmt, dass die Kieselsäure wirksam war, insofern diese in der Hitze zerlegend auf schwefelsauren Kalk wirkt. Bei der Gegenwart einer so grossen Menge Bleioxyd jedoch, dessen Affinität zur Kieselsäure bekannt ist, lässt sich nicht voraussetzen, dass die Verminderung der Schwefelsäure von der Zersetzung schwefelsauren Kalks herrühre; es muss also Bleisulfat durch Schwefelblei zerlegt sein. Die Differenz des letzteren in IV. und V. ist 3·49, welche zu ihrer Zersetzung 4·4 Bleisulfat erfordert; ist es nun ein blosser Zufall, dass $14\cdot02 - 9\cdot85 = 4\cdot17$ dieser Menge fast genau entspricht? Doch wohl nicht. Dann aber dürfte von einer chemischen Wirkung des Kalks nicht die Rede sein. Weitere Untersuchungen sind aber immerhin sehr wünschenswerth.

In den Producten III. bis V. tritt chemisch gebundene Kieselsäure auf, und zwar in steigender Menge, während auch der Gehalt an Thonerde wächst. Die Ursache kann nur die aufschliessende Wirkung des Bleioxyds auf das Thonerdesilicat der Ziegel sein; welcher Art aber das Silicat sein mag, lässt sich nicht ersehen, da die graue Schlacke ein Gemenge ist, wenigstens was den Kalk betrifft.

Dick hat beobachtet, dass nach dem ersten Zusatz von Kalk eine Art von Verglimmen eintritt, welches von einem Ende der Masse sich über die ganze Oberfläche bis zum anderen fortpflanzt. Spricht dies für eine chemische Wirkung des Kalks?

Nach dieser Einsicht in die chemischen Aenderungen der Charge lässt sich der ganze Process in vier Perioden theilen:

I. Rösten bei verhältnissmässig niedriger Temperatur.

II. Schmelzen der gerösteten Masse bei stärkerer Hitze, und dabei stattfindende beträchtliche Reduction von Blei.

III. Durcharbeiten mit Kalk; vervollständigte Zersetzung des noch übrigen Schwefelbleies unter Bildung einer grossen Menge oxydirter Producte.

IV. Abstechen des Bleies und Ausziehen der Schlacke.

In fast allen metallurgischen Werken, welche die Verhüttung des Bleiglanzes in Flammöfen beschreiben, ist von der Bildung von Bleisub-sulfuret die Rede. Es wurde jedoch schon früher (S. 28) gezeigt, dass die Existenz niederer Schwefelungsstufen des Bleies noch gar nicht erwiesen ist¹⁾.

An die mitgetheilten Analysen reihen sich folgende von Weston

¹⁾ Percy erklärt sich auch gegen die Annahme eines Oxysulfurets. Das Verhalten des Bleies macht ja aber die Existenz eines solchen überhaupt unannehmbar.

ausgeführte, welche die Producte von Bagillt bei Holywell vom Jahre 1859 betreffen.

I. Nach zweistündigem Verweilen im Ofen. II. Nach drei Stunden. III. Graue Schlacke.

	I.	II.	III.
Schwefel	7·22	7·33	—
Schwefelsäure	0·75	2·03	4·93
Blei	46·57	47·23	—
Bleioxyd	38·96	32·82	51·88
Zinkoxyd	2·65	5·19	12·00
Kalk	1·63	1·96	13·50
Thonerde	—	—	0·71
Eisenoxydul	0·90	1·33	3·89
Kieselsäure	1·10	1·85	12·32
	99·78	99·74	99·23

Oder

Schwefelblei	53·79	54·56	—
Bleioxyd	36·87	27·18	38·08
Bleisulfat	2·84	7·67	18·73

Die Bleiarbeit zu Alport, Derbyshire.

Die dortigen Oefen sind kleiner als die zu Holywell und haben zwei Stichöffnungen, je eine für das Blei und die Schlacken. Die Länge des Heerdes ist 3·05 M., die Breite an den Thüren zunächst der Feuerbrücke 2·44 M., an denen zunächst den Zügen 2·25 M. — Der Rost ist 1·3 M. lang und 0·61 M. breit, die Feuerbrücke 0·76 M. breit. Ihr Abstand vom Gewölbe 0·43 M. — Die sechs Seitenthüren sind jede 0·28 M. breit und 0·178 M. hoch. Der Bleitopf misst 0·56 M. im Lichten.

Man verarbeitet Bleierze, deren Gehalt nach der Probe 76 bis 77 Proc. ist, in Chargen von 812·8 Kilo in 4½ bis 5 Stunden, und gewinnt 71 bis 72 Proc. Blei. Die Schlacke wird abgelassen und beträgt 165·1 K. pro Charge; sie soll nur 6 bis 8 Proc. Blei enthalten. Das Blei wird nach der Schlacke abgestochen, welche mithin flüssig sein muss.

Auch hier wird Kalk zugeschlagen und bei Erzen, welche Schwerspath enthalten, Flussspath. Den Bleiverlust schätzt man zu 5 Proc.

Die Schlacke wird auf einem spanischen Schlackenheerd zu Gute gemacht, wie weiterhin gezeigt werden wird.

Das Verfahren ist im Wesentlichen wie zu Holywell, nur wird, wie aus dem Mitgetheilten folgt, die Schlacke im Ofen geschmolzen und flüssig abgelassen. Die Ursache liegt in den Gangarten der Derbyshirer Erze, welche häufig aus Schwerspath oder Flussspath bestehen. Bekanntlich schmilzt aber ein Gemenge dieser beiden Mineralien leicht zu einer

dünnflüssigen Masse. Die Stichschlacke (run-slag, im Gegensatz zur Zugschlacke, drawn-slag) ist dicht, erdig im Bruch, gelblich oder bräunlichgrau von Farbe. Sie hiess früher „macaroni-slag“ und diente zur Wegebesserung.

Es scheinen keine neueren Analysen solcher Schlacken zu existiren. Berthier¹⁾ untersuchte solche von der Leahütte bei Matlock, wo theils reiner Bleiglanz, theils ein Gemenge desselben mit Weissbleierz und Schwerspath verhüttet wird. Eine Probe der letzten Art enthielt 55 Proc. Bleiglanz, 23 Weissbleierz, 19 Schwerspath, 3 Thon. Beide Arten wurden zu gleichen Theilen gemischt in Chargen von 812·8 K. verarbeitet, und zwar unter Zuschlag eines aus $\frac{3}{4}$ Flussspath und $\frac{1}{4}$ Kalkspath bestehenden Flusses. Dabei bildeten sich Stichschlacke und strengflüssigere Zugschlacke, welche vom Heerd abgezogen wurde. Beide Arten waren hellgelblich grau, körnig, mit Bleikörnern gemengt, aber ihre Masse selbst war ein Gemenge einer hellgrauen porösen Substanz mit weissen erdigen Theilen und blättrigen, wie Bleiglanz glänzenden Partikeln.

Berthier berechnete je zwei Analysen beider Schlackenarten in folgender Art:

	Stichschlacke.		Zugschlacke.	
	1.	2.	1.	2.
Fluorcalcium	16·0	13·6	7·2	8·5
Schwefelsaurer Baryt	25·0	30·0	22·0	24·4
Schwefelsaurer Kalk	22·5	33·0	1·6	5·6
Schwefelsaures Blei	22·0	9·0	12·0	30·0
Bleiglanz	—	—	17·6	2·0
Eisenoxyd }	4·5	2·0	15·4	5·6
Zinkoxyd }		2·0	7·2	8·0
Kalk	8·0	8·8	14·0	14·7
Kohlensäure und Verlust	2·0	1·6	3·0	1·2
	100	100	100	100

Die Bleiarbeit im Flintshire-Ofen zu Tarnowitz in Oberschlesien.

In einem späteren Abschnitt, welcher die Geschichte der Tarnowitzer Hütte und den Umfang der dortigen Arbeit behandelt, werden wir sehen, dass der Flammofenbetrieb dort seit dem Jahre 1862 eingeführt wurde. Die Oefen, deren Heerd 3·76 M. lang und 3·45 M. breit ist, unterscheiden sich von den Flintshire-Oefen nur darin, dass die Stich-

¹⁾ Voyage métall. en Angleterre. 2. Ed. 1839, 2, 662.

öffnung unter der Thür zunächst den Zügen liegt. Das auf einem Quetschwerk zerkleinerte und gesiebte Erz wird ganz ähnlich wie in England behandelt, und die Charge, anfänglich 1000 Kilo, wurde später auf das Doppelte erhöht. Die Röstperiode dauert 3 bis 4 Stunden, die ganze Arbeit etwa 7 Stunden, und das Blei wird in verschiedenen Intervallen abgestochen. Die Rückstände, entsprechend der grauen Schlacke, werden herausgezogen und in Schachtöfen zu Gute gemacht. Ihre Zusammensetzung wird angegeben zu:

Bleioxyd	33·18	} = Blei 39·86
Bleisulfat	13·27	
Zinkoxyd	22·86	
Eisenoxyd	8·96	
Kalk	11·19	
Kieselsäure	3·56	
Schwefeleisen	1·82	
Kohle	4·82	
	<hr/>	
	99·66	

Mit einem Silbergehalt von 0·15 T. Thln.

Es wurde dieser letztere auch in dem Blei, und zwar in jedem Abstich bestimmt.

	Menge Kilo	Silber in T. Thln.
Erster Abstich	440	1·445
Zweiter „	368·5	1·210
Dritter „	261	1·095
Vierter „	133	0·995
Fünfter „	106·5	1·035
	<hr/>	<hr/>
Total 1309		Mittel 1·230

In den Rückständen kommen auf 1000 Thle. Blei nur 0·376 Silber oder etwa der dritte Theil jenes Mittels.

Die folgende Tabelle zeigt die Betriebsresultate in den Jahren 1863, 1864, 1865.

	Erzgehalt		Im Ofen ausgebrachtes Blei	
	Blei in Proc.	Silber in T. Thln.	Kilo	Silbergehalt in T. Thln.
1863	69·81	0·7640	2549	1·37
1864	71·01	0·7341	3050	1·16
1865	72·97	0·7461	3192	1·13

Aus 5000 Kilo Erz wurden erhalten:

	Rückstände			Hüttenrauch		
	Kilo	enthaltend Blei in Proc.	Silber in T. Thln.	Kilo	enthaltend Blei in Proc.	Silber in T. Thln.
1863	1587·5	47·5	0·180	53	50	0·12
1864	1032	45·3	0·111	70		0·05
1865	796	38·8	0·135	137·5		0·09

	Verlust an		Von 100 Thln. in der Charge ent- haltenen Metalls wurden ausgebracht	
	Blei in Proc.	Silber in T. Thln.	Blei	Silber
1863	3·22	0·077	73·03	91·8554
1864	2·96	0·003	82·43	96·3919
1865	1·65	0·0008	87·49	99·9156

Der Rest der Metalle bleibt in den Zwischenproducten.

Bretagner Ofen. Als Procédé bréton bezeichnet man ein Verfahren, welches früher zu Poullaouen in der Bretagne und bei Albertville in Savoyen¹⁾ ausgeübt wurde, und, Gruner zufolge²⁾, noch jetzt für gewisse Erze bei Marseille, Nantes und Holzappel (Nassau) üblich ist. Die Arbeit ist im Wesentlichen die im Flintshire-Ofen, und der Ofen weicht von diesem nur in einzelnen Verhältnissen ab. Der Heerd, welcher zu Poullaouen aus Thon bestand, wurde bald sehr hart und hielt sich lange Zeit. Die Charge von 1300 Kilo bestand aus Bleiglanz, welcher 12 bis 13 Proc. Schwefelkies, Zinkblende und 4 bis 5 Proc. Quarz enthielt. Man röstete so langsam, dass die Masse erst nach 5 Stunden rothglühend war, und steigerte dann die Hitze bis zum Weichwerden, worauf die Masse heftig durchgearbeitet wurde. Nach wiederholtem zweistündigen Rösten in stärkerer Hitze wurde das Blei abgestochen, während die Rückstände im Ofen einem gleichen Wechsel der Behandlung bei steigender Temperatur und in immer kürzeren Perioden unterworfen wurden. Nach Ablauf von 13 Stunden, während der Ofen hellroth glühend und der Inhalt flüssig war, warf man Holzstücke und Kohlenschlacke darauf und arbeitete alles durcheinander, wodurch eine grössere Menge Blei zum Vorschein kam. Diese Operation wiederholte man nochmals.

Rivot führt an, dass auf diese Weise von Erzen mit 66 Proc. Blei, 47 Metalle und 32·4 Rückstände = 12·5 Blei erhalten wurden, so dass also der Bleiverlust 10 Proc. der Gesamtmenge desselben betragen hätte.

¹⁾ Remplat in den Ann. Mines (3) 18, 161 und (4) 4, 331.
(6) 13, 335 (1868).

²⁾ Ebend.

Der belgische Flintshire-Ofen mit zweifachem Feuerraum. In Belgien hat man Versuche mit solchen Oefen gemacht, welche an beiden Enden einen Feuerraum haben. An jeder der Seiten waren drei Thüren, unter den mittleren die Abstichöffnungen. Gegen diese neigte sich der Heerd von allen Seiten mit 0·2 M. auf 1 M. — Er war 4·7 M. lang und 2·9 breit. Jeder Feuerraum war 2 M. lang und 0·5 breit.

Die Resultate vergleichendér Versuche in diesen und den ursprünglichen englischen Oefen hat Cahen in einer Preisschrift mitgetheilt¹⁾, allein man ersieht daraus, dass der Flintshire-Ofen in manchen Stücken von dem englischen Original abwich; bei Anwendung von Bleiglanz mit 79 Proc. Blei waren die Extreme, auf Chargen von 1000 und 2000 Kilo berechnet:

	1000 Kilo.	2000 Kilo.
Dauer der Arbeit:	9 bis 12 Stunden.	12 bis 16 Stunden.
Ausgebrachtes Blei	477 bis 830 K.	1036 bis 1304·4 K.
Rückstände	153 „ 354 „	310 „ 744 „
Blei in denselben	35 „ 74 Proc.	30 „ 62 Proc.
Gesamtausbringen	68·75 „ 74 „	70 „ 74·8 „
Verlust auf 100 Thle. Metall	6·5 „ 13 „	5·2 „ 11·4 „

Der Bleiverlust im günstigsten Fall (5 Proc.), ist ungefähr gleich dem in England, der Kohlenverbrauch geringer; ein directer Vergleich mit denselben Erzen und Kohlen ist jedoch nicht gegeben, da der dazu benutzte Ofen, wie schon bemerkt, nicht die erforderliche Beschaffenheit hatte.

Die Bleiarbeit im spanischen Flammofen.

Die nachfolgenden Angaben sind hauptsächlich einer werthvollen Abhandlung von Petitgand entlehnt²⁾, so wie Mittheilungen von Joseph Lee Thomas, welcher längere Zeit den Betrieb zu Linares geleitet hat.

Der spanische Bleiofen³⁾ hat fast immer die Form eines rechtwinkligen Prismas, an den Ecken durch Strebepfeiler gestützt. Seine Masse besteht aus Gestübbe, mit Erde oder Thon als Bindemittel. Innen ist er mit einer dicken Ziegelschicht gefuttert, während der Heerd aus einem durch Verwitterung von Talkschiefer entstandenen und *laja* oder *laguena* genannten feuerfesten Thon besteht, der aus

¹⁾ Revue universelle (1863). 13, 1. ²⁾ Exploitation et traitement des plombs dans le midi de l'Espagne. Revue universelle (1861). 111. Vgl. ferner: A. Paillette: Ann. Mines (3) 19, 239. Hausmann: Stud. d. Götting. V. bergm. Freunde 5, 221 (1849). ³⁾ Horno reverbero oder boliche.

Kieselsäure	39·88
Thonerde	15·22
Eisenoxyd	25·53
Kalk	3·61
Wasser u. bit. Substanz . .	15·47
	99·71

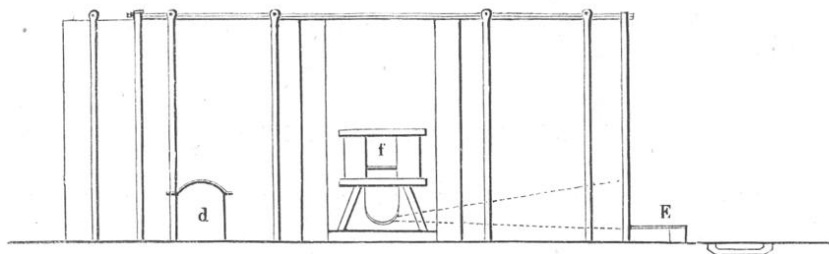
zusammengesetzt ist. Trotz dieses hohen Eisengehalts liefert er feuerfeste Steine.

Einer der wichtigsten Punkte des bleireichen Spaniens ist Linares in der Provinz Jaen, wo der Bleiglanz im Granit vorkommt, und die jährliche Förderung nach Thomas in der letzten Zeit folgende erhebliche Steigerung erfahren hat:

1861	18 Millionen Kilo.
1862	25 „ und 90 000 K.
1863	27 „ „ 39 000 „
1866	38 „ „ 353 000 K.

Bis vor kurzem wurden sämtliche Erze in Oefen von folgender Construction behandelt, welche zuerst auf der Hütte von Arrayañez eingeführt waren. Als Brennmaterial diente Unterholz aus der Nähe (Ilex, Cistus), wovon man im frisch geschlagenen Zustande 90 Proc. des Erzes, dem Gewichte nach, verbrauchte.

Fig. 63.



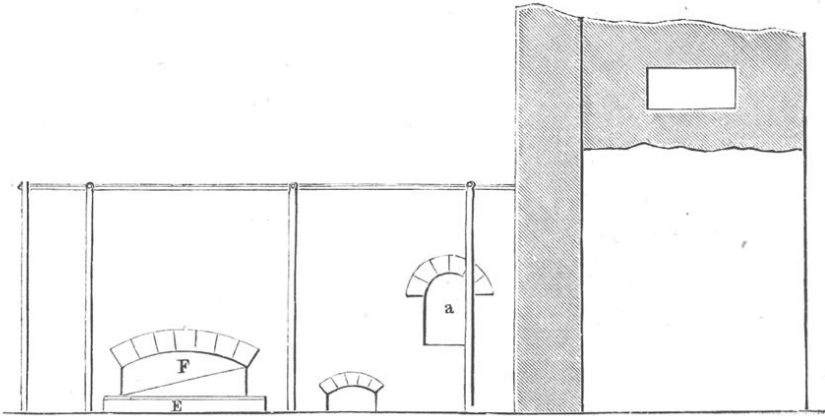
Vorderansicht.

Der Ofen besteht im Wesentlichen aus zwei gewölbten Räumen, einem Röstraum *A* und einem zweiten Raum *B*, welcher, wie man annimmt, den Zug im Ofen zu mässigen bestimmt ist. Beide sind durch eine Brücke getrennt, in welcher zwei Oeffnungen oder Durchlässe *b, b* sich befinden. Ausserdem gelangt man durch die Oeffnungen *a, a* in *B* wenn dies nöthig ist, um sie zu reinigen oder die Züge *b* wieder herzustellen. *C* ist der etwa 9 M. hohe Schornstein; jedoch hat man in letzter Zeit auch lange Condensationskanäle angebracht.

D ist der Feuerraum, 0·66 M. breit und 1·67 M. lang, ohne Rost;

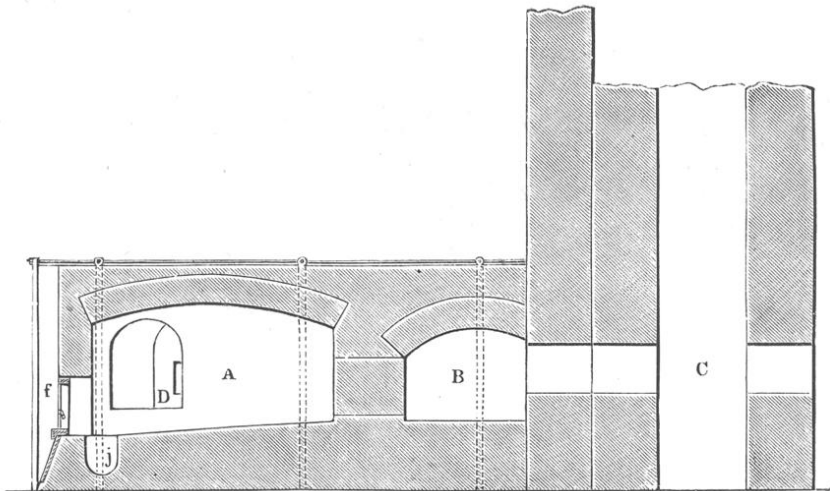
die Luft tritt durch die Oeffnungen *c*, besonders aber durch *d* ein, das Brennmaterial wird durch erstere, welche mit einem eisernen Rahmen

Fig. 64.



Ansicht der linken Seite.

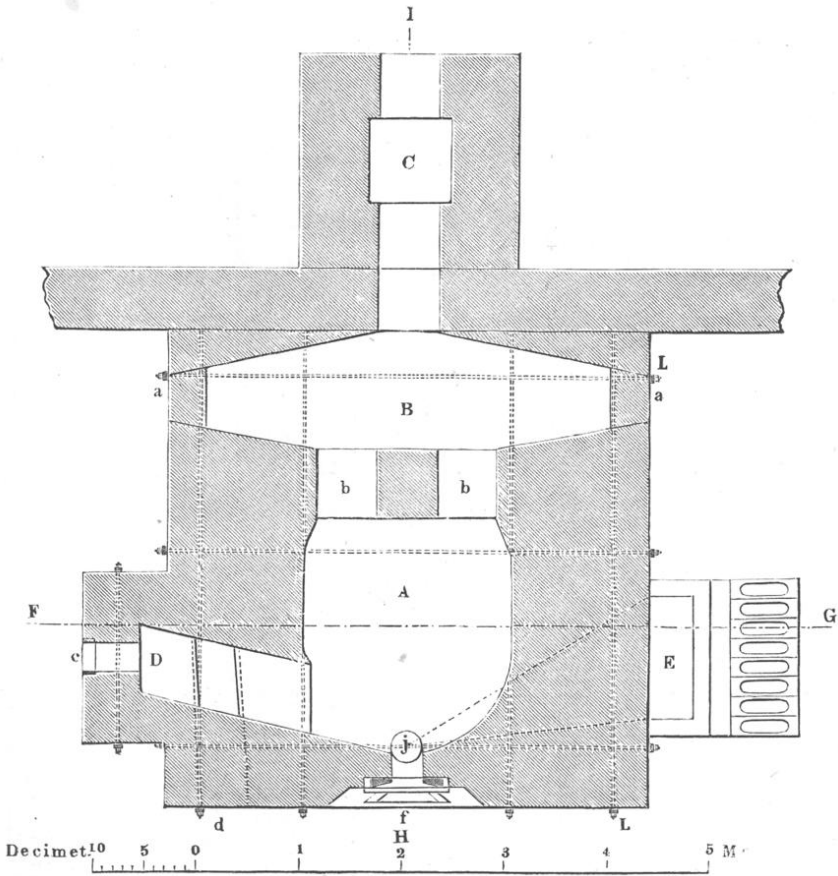
Fig. 65,



Durchschnitt nach *III* in Fig. 66.

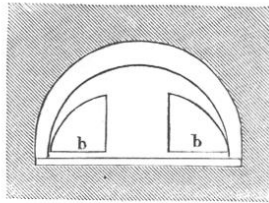
eingefasst ist, in den Ofen gebracht. An diesem Ofen ist nur eine einzige Arbeitsthür *f* vorhanden, deren Details Fig. 68 zeigt. Eine runde Eisen- oder Stahlstange ruht beweglich in Vertiefungen der seitlichen

Fig. 66.



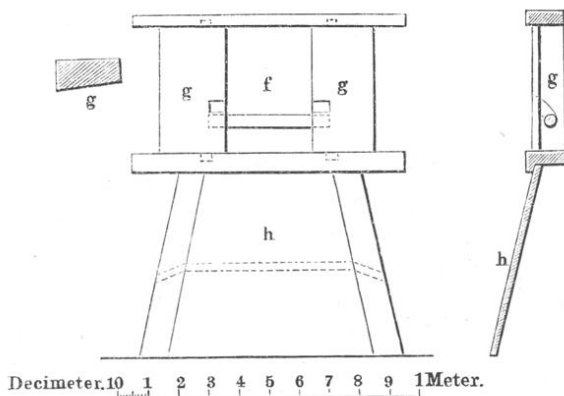
Horizontaldurchschnitt durch den Heerd.

Fig. 67.

Senkrechter Durchschnitt nach $F'G'$ in Fig. 66.

Gussplatten *g*, *g*, und dreht sich beim Umkrählen der Charge. *h* ist eine Eisenplatte, über welche die Schlacke aus *f* herausgezogen wird.

Fig. 68.



Details der Arbeitsthür.

Der Röstraum *A* steigt von vorn nach hinten allmähig an; an dem tiefsten Punkt, d. h. unter der Arbeitsöffnung *f* hat der Heerd eine kreisrunde Vertiefung *j*, von 0·355 M. Durchmesser zur Ansammlung des Metalls, und diese steht mit einem Reservoir *E* in Verbindung, aus welchem das Blei in die als Gussformen dienenden Mulden abgestochen wird.

Der hier beschriebene Ofen ist ganz aus feuerfestem Sandstein aus der Nähe der Gruben gebaut, und mit eisernen Ankern versehen. Der Heerd besteht aus einem feuerfesten rothen Thon, welcher mit einer gewissen Menge Bleiglanz gemengt wird.

Die Charge ist 60 arobas = etwa 665 Kilo; sie wird in sechs Stunden verarbeitet, wozu zwei Arbeiter erforderlich sind. Sie wird mittelst einer an beiden Seiten mit Handgriffen versehenen Schaufel eingebracht, deren sich die Arbeiter sehr geschickt bedienen. Das Rösten erfordert ungefähr eine Stunde und 20 Minuten; nach drei und einer halben Stunde beginnt das Niederschmelzen; die Rückstände werden nicht durch Kalk, sondern durch kleine Kohlenstücke (piccon) steif gemacht, welche in den Aschenraum fallen. Das Blei wird in *E* mit trocknen Zweigen umgerührt, wodurch ein lebhaftes Aufkochen entsteht, und Schlicker sich ansammeln, welche abgezogen werden, bevor man es in Mulden giesst.

Bei einem Bleigehalt der Erze von 77·5 Proc. nach der Probe, bringt man unter günstigen Umständen d. h. bei trockenem Sommerwetter 80·5 Proc. dieses Quantums, durch die erste Arbeit aus, also 2 Proc. weniger als in englischen Oefen bei Kohlen.

Die Menge der Rückstände beträgt 15 bis 17 Proc. der Erzcharge;

ihr Bleigehalt ist = 46 bis 50 Proc. — Sie werden in einem Schacht-ofen zu Gute gemacht.

Nach den Mittheilungen von Dick zerfällt die achtstündige Arbeit in einem boliche zu La Fortuna bei Linares in drei Proceduren:

1. Caldeo, d. h. Rösten 1 bis 1½ Stunden.
2. Blandeo 4½ bis 5 Stunden.
3. Corrida, d. h. Abstechen.

Vor dem letzteren wird die Oberfläche des Bleies durch kohlenhaltige Asche gereinigt und die Rückstände dadurch zugleich angesteift.

In einem boliche werden drei Chargen, jede von 86 arrobas bei Reisholzfeuerung (ihrem gleichen Gewicht) in 24 Stunden verhüttet. Während des Abstechens füllt man die Arbeitsöffnung mit brennendem Holz.

In einem anderen benutzte man Steinkohle, und verarbeitete Chargen von 90 arrobas.

Auch von einem englischen Ofen mit Steinkohlenfeuerung berichtet Dick; hier wurden drei Chargen à 100 arrobas in 24 Stunden verarbeitet, und zwar bei 50 arrobas Kohle. Jede derselben soll 65 arrobas Blei liefern. Die Rückstände enthielten angeblich nur 25 Proc.

Man scheint auf den zweiten Ofenraum (*B*) und seine Verbindung mit dem Arbeitsraum grosses Gewicht zu legen. Wie aber bei Mangel an Schieber- und Dämpfervorrichtungen der Zug im Ofen dadurch regulirt werde, ist nicht wohl einzusehen. Auch werden die Oeffnungen des Feuer- und Arbeitsraums nur zeitweilig mit Brennmaterial gefüllt, wenn der Zug vermindert werden soll.

Der Heerd ist zu zwei Drittel seiner Oberfläche mehr oder weniger kreisrund, und endigt dann in der Richtung einer Diagonale, welche auf die Arbeitsöffnung stösst. Zufolge dieser Einrichtung ist die Temperatur, nach Petitgand, in dem oberen Theile des Ofens stets höher, und da die Gase nicht mit Gewalt abwärts gelenkt werden, so hat man wenig Bleidämpfe zu fürchten.

Petitgand fasst das Eigenthümliche und die Vorzüge des spanischen Flammofens in Folgendem zusammen: Ausser dem Mangel eines Rosts, der durch die Natur des Brennmaterials bedingt ist, tritt die Construction der Heerde und ihre Verbindung hervor. Die Verbrennungsgase werden gezwungen, in dem Ofen zu verweilen, und hier ihre Wirkung auszuüben, ehe sie durch die beiden Oeffnungen in den zweiten Raum entweichen, in welchem zugleich die mechanisch fortgerissenen Theile sich absetzen. Im Gegensatz zu allen sonstigen Flammöfen sind die rohen spanischen Oefen nur mit zwei Oeffnungen versehen, und dennoch verbreitet sich, Dank der inneren Theilung, die Hitze gleichmässig und die Wirkung des Brennmaterials ist vollständig.

Percy ist nicht geneigt, den Lobsprüchen zu Gunsten dieser Oefen unbedingt beizupflichten, und bemerkt, dass die Erfahrung, wenn sie auch ein sicherer Führer sei, doch der Erkenntniss der Mängel und den Verbesserungen in der Praxis hinderlich werden könne, wobei er die

anerkannte Geschicklichkeit der spanischen Hüttenleute nicht entfernt bezweifeln wolle.

Nach Petitgand kostet ein boliche 390 bis 520 Francs, und mit allem erforderlichem Zubehör nicht über 1500 Francs.

Für eine Charge von 60 arrobas = 666 Kilo, mit Einschluss von etwas reichen, metallisches Blei enthaltenden Rückständen und Bleischaum werden 7 bis 800 Kilo Brennmaterial verbraucht.

Petitgand behauptet, dass das in Spanien in Flintshire-Oefen producirte Blei minder rein sei als das in boliches, und letzteres wird deshalb etwas besser bezahlt. Wenn auch im Kostenpunkt der Flintshire-Ofen keinen entschiedenen Vorzug vor dem spanischen Ofen besitzt, so ist doch klar, dass die Kosten des von allerhand holzigen Gesträuchern entnommenen Brennstoffs sich mit der Entfernung immer steigern müssen, ja dass schliesslich, da sie nicht im Verhältniss nachwachsen, der Betrieb unmöglich werden kann.

Ueber den Vorgang im spanischen Flammofen ist nichts Besonderes zu sagen. Die Einmischung kohligter Substanz ist eine sehr oberflächliche; die dadurch bewirkte reducirende Wirkung auf das Oxyd und Sulfat also jedenfalls sehr beschränkt. Die Kohle und die Asche verdicken die Masse, wie es der Kalk in England thut.

Bleiarbeit im Schmelz-Flammofen (flowing furnace).

(Cornwaller Process.)

Dieses Verfahren findet seine Anwendung zu Par und Point am Truro in Cornwall, und war auch bei Falmouth üblich, so lange dort Bleierze verhüttet wurden. Das Wesentliche ist die Anwendung von zwei Oefen; einem (the calciner) für das Rösten des Erzes, und einem zweiten (the flowing or melting furnace) für das Schmelzen.

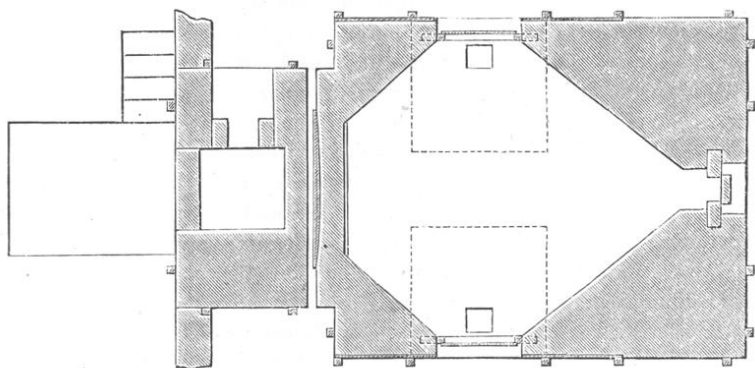
Das Erz ist unreiner Bleiglanz; die Bleireduction erfolgt theils durch die Einwirkung des Oxyds und Sulfats auf jenen, theils durch *culm* (Anthracit), also Kohle und Eisen.

Der Röstofen (calciner). — Man wendet Röstöfen von zweierlei Dimensionen an: solche für Chargen von 2 Tonnen = 2133·6 Kilo und von 1¼ Tonnen = 1333·5 Kilo. — Einer der letzten Art ist in Fig. 69 und 70 (a. f. S.) dargestellt.

In Fig. 70 ist er theilweise im Aufriss, theilweise im senkrechten Durchschnitt nach der Mittellinie wiedergegeben. Er hat drei Thüren, zwei seitliche gegenüberliegende und eine am Ende nahe dem Schornstein. In dem Heerde sind zunächst den Seitenöffnungen zwei quadratische Oeffnungen angebracht, durch welche das geröstete Erz in den unteren gewölbten Raum gezogen wird, den die punktirten Linien in Fig. 69 andeuten. Die Feuerbrücke ist für den freien Luftzutritt durchbrochen. Die Charge wird durch eine Oeffnung im Gewölbe eingeführt.

Das Innere besteht aus einer 0.23 M. dicken Lage feuerfester Steine und die Fassung der Arbeitsöffnungen bilden Gusseisenplatten oder Granitblöcke.

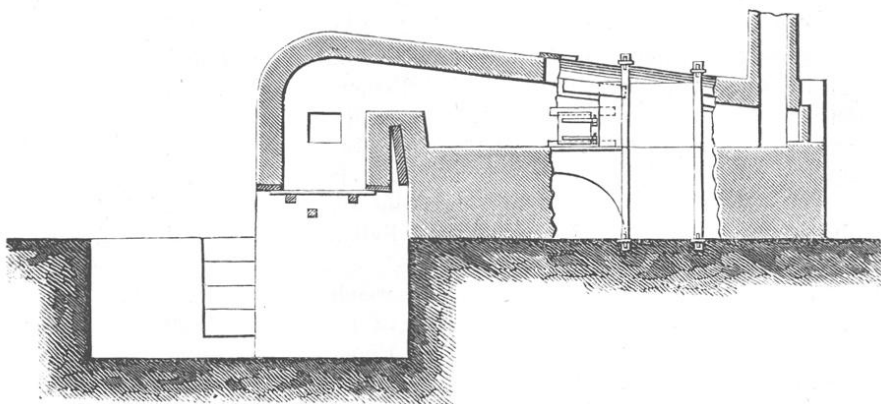
Fig. 69.



Horizontaldurchschnitt in der Ebene des Bodens der Feuerthür.

Der Schmelzofen. Dieser Ofen ist eine Modification des Flintshire-Ofens. An jeder Seite hat er nur zwei Arbeitsöffnungen. Der

Fig. 70.

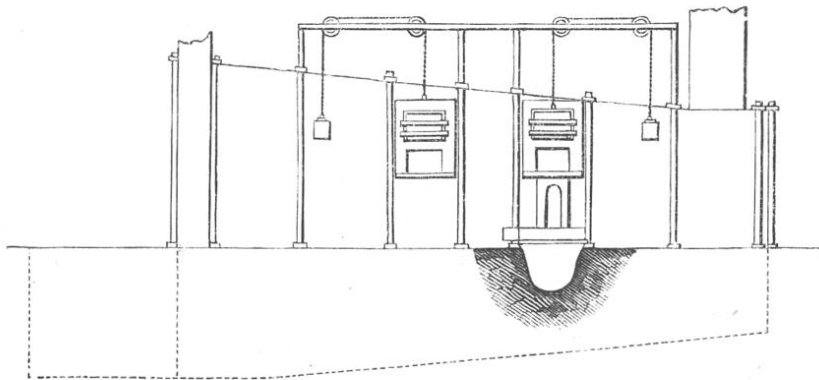


Längsdurchschnitt.

Heerd ruht auf Eisenschienen, welche in ihrer Lage der Form des Heerdes im Grossen und Ganzen entsprechen. Ein Vortiegel oder Sumpf *a* (Fig. 73) nimmt das aus dem Bleikessel überfliessende Metall auf, und eine grosse Grube *b* ausserhalb des Hüttenraumes dient für die Schlacken

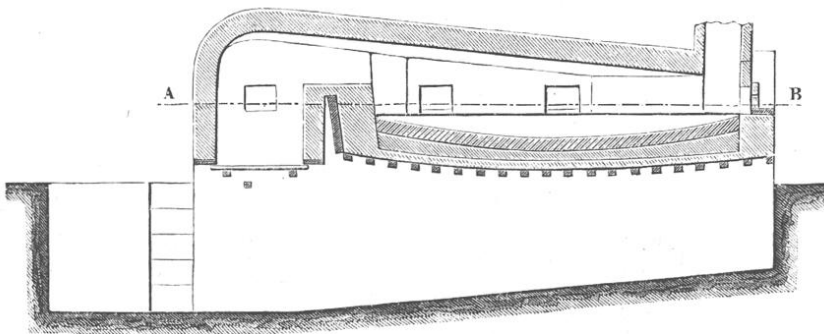
oder Rückstände, welche in einer Rinne aus dem Bleikessel abfließen. Das Innere des Ofens bildet eine 0·23 M. dicke Schicht feuerfester Steine,

Fig. 71.



Ansicht der Stichlochseite.

Fig. 72.

Senkrechter Durchschnitt nach *CD* in Fig. 73.

seine Aussenseite ist mit Granitplatten belegt. Der eigentliche Heerd wird aus Arbeitsschlacke hergestellt.

Man gattirt die reicheren und ärmeren Erze, so dass sie im Durchschnitt 65 bis 70 Proc. Blei enthalten.

Eine Charge für den Röstofen ist = 1333·5 Kilo. Sie wird von einem Schmelzer und einem Arbeiter besorgt, während ein grösserer Röstofen, wie er vorher beschrieben wurde, von zwei Schmelzern bedient wird. Das auf dem Ofen getrocknete Erz stürzt man durch eine Oeffnung auf den Heerd, und röstet es 15 bis 20 Stunden auf demselben, wobei es in Zwischenräumen von einer Stunde durchgekrählt wird. Ab und zu

wirft man Kalk auf, um das Zusammenballen zu verhindern. Man verbraucht auf 1000 Kilo Erz 285·7 K. Kohlen.

Fig. 73.

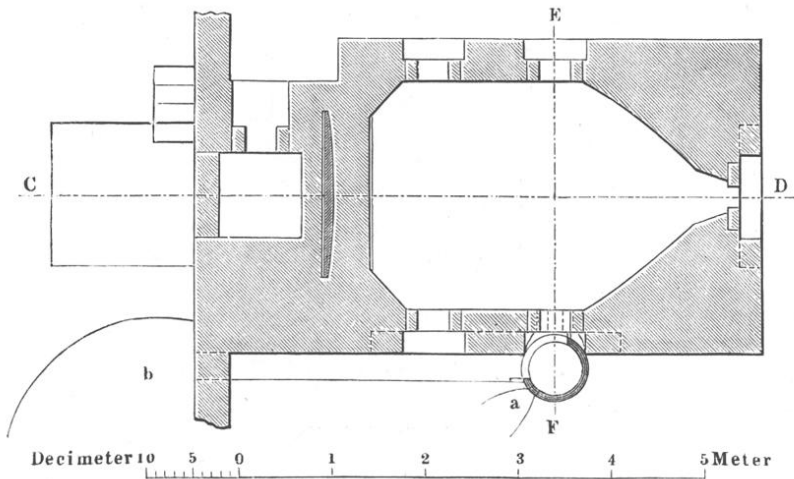
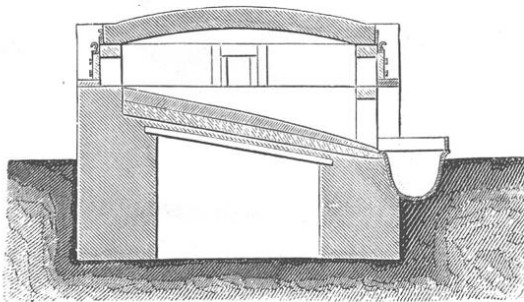
Horizontaldurchschnitt nach *AB* in Fig. 72.

Fig. 74.

Senkrechter Querschnitt nach *EF* in Fig. 73.

In den Schmelzofen bringt man Chargen von 2133·6 K. geröstetes Erz durch die Arbeitsthüren der Rückseite, breitet sie gleichmässig über dem geneigten Heerde aus, schliesst die Thüren fest, und verstärkt das Feuer. In 2 bis 3 Stunden ist die Masse geschmolzen, und aus reichen Erzen wird alsdann schon Blei abgestochen. Man rührt nun Kalk und „culm“ in die flüssige Masse ein, und breitet sie dann wieder über die Heerdsohle aus. Hierauf bringt man 50 bis 100 K. Eisenabfälle vor die Stichöffnung in den Ofen, schliesst die Thüren, schmilzt alles ein, und

sticht dann ab. Neben dem Blei fliesst der durch die Wirkung des Eisens entstandene Stein aus, welcher sich in dem Vortiegel sammelt. Wenn die Schlacken auszuffliessen anfangen, wird die Stichöffnung erweitert und der Rand des Bleikessels mit Asche bedeckt.

Die Schmelzperiode dauert in der Regel 8 Stunden. Sie wird von zwei Schmelzern in jeder Schicht und einem Arbeiter geleitet, und erfordert 380 bis 430 K. Kohlen für 1000 K. Erz.

Die Schlacken sollen nur 0.5 bis 1 Proc. Blei enthalten, und werden über die Halde gestürzt.

In dem Stein findet sich der grössere Theil des Kupfers der Erze; er wird geröstet und geschmolzen, und liefert neben Blei einen zweiten Stein mit 8 bis 15 Proc. Kupfer, der an die Kupferhütten verkauft wird.

Das Blei ist hart, weil es neben etwas Kupfer Antimon enthält, und muss durch Erhitzen an der Luft bei Rothgluth weich gemacht werden, bevor es pattinsonirt wird. In dem zu diesem Zweck bestimmten Ofen, dem beschriebenen ähnlich, und mit einem Schlackenheerd versehen, werden 4267 Kilo in etwa 4 Stunden raffinirt.

In Falmouth hatte man ursprünglich die Absicht, Erzschild von 79 Proc. im Flintshire-Ofen zu schmelzen, und die Rückstände mit armen Erzen gemeinschaftlich in Schachtöfen zu verhütten. Man fand es jedoch unmöglich, die reichen Cornwaller Erze mit gleicher Leichtigkeit wie die von Wales zu verschmelzen, und da das Gemenge von Schlacken und armen Erzen 50 bis 55 Proc. Blei enthielt, so hielt man dies für zu viel für den Schachtöfen, zu wenig vortheilhaft für den Schmelzflammofen. Der Plan wurde daher aufgegeben, und die Cornwaller Arbeit mit gutem Erfolg eingeführt.

Der Schmelzflammofen und der Flintshire-Ofen sind in Nordwales und anderwärts im Gebrauch, und ihre Construction sowohl wie ihr Betrieb sind im Wesentlichen dieselben wie in Cornwall. Der erstere wird für die Verhüttung der reichen grauen (Zug-) Schlacke aus dem Flintshire-Ofen benutzt, indem man die Reduction durch Zuschlag von Eisen und culm befördert, und arme Schlacken erzeugt. In diesen Ofen werden auch Bleirückstände aller Art, südamerikanische Silbererze, Gekrätz von Gold- und Silberarbeitern mit Zusatz reicher Bleischlacken und jener reducirenden Mittel und flussbefördernden Zuschlägen verschmolzen.

Die Bleigewinnung zu Bleiberg in Kärnten.

Westlich von Villach, in dem Zuge der südlichen Kalkalpen, welcher die Thäler der Drau und der Gail scheidet und in der Villacher Alpe oder dem Dobratsch endigt, liegt in einem engen und steil ansteigenden Seitenthale der Berg- und Hüttenort Bleiberg, etwa 750 M. über

dem Meere. Ein Querrücken durchsetzt das Thal; ostwärts fliesst der Bleiberger Bach zur Drau hinab, westwärts und dann nach Süden umbiegend, eilt der Nötschbach dem Gailthal zu, während der tiefe Erlachgraben die erste Richtung beibehält.

Die Gruben liegen in dem nördlich aufragenden Erzberg (1800 M. über dem Meere) in dem Kalkstein, welcher die herrschende Gebirgsart ist. Es sind zahlreiche Bleiglanz führende Gänge, welche besonders da ihren Erzreichthum entwickeln, wo Klüfte des Kalksteins sie treffen. Von anderweitigen Erzen ist nur Zinkblende, sowie Kieselzinkerz, Willemit und Weissbleierz, sowie das molybdänsaure Blei oder Gelbbleierz zu nennen, dessen schöne Krystalle Bleiberg in der Mineralogie einen grossen Ruf verschafft haben.

Die Zahl der Gruben, der Pochwerke und Hütten ist sehr ansehnlich; sie sind theils Eigenthum des Aearars, theils einzelner Gewerke¹⁾. Die Industrie dieses Punktes reicht in frühe Jahrhunderte zurück, und scheint im Anfang des jetzigen ihre grösste Höhe gehabt zu haben (2 Mill. 125000 Kilogr. Blei jährlich)²⁾. Das geförderte Erz wird theils durch Handscheidung, theils durch Pochen und Waschen von Blende und Gangart getrennt, und gelangt als Kernschlich und Schlammshlich, jeener mit 72 bis 75, dieser mit 67 bis 73 Proc. Blei zur Verhüttung.

Auch in Bleiberg sind in neuerer Zeit Aenderungen im Verfahren, namentlich in der Wahl der Oefen eingetreten. Das Nachfolgende sammt den erläuternden Figuren ist den Mittheilungen P. Tunner's zu Leoben an Percy entnommen.

Der Flammofen. Diese Figuren beziehen sich speciell auf den Ofen Nro. 3 der Spitaler Hütte (Seb. Ebner); er war seit 1859 bis jetzt (1868) in ungestörter Thätigkeit.

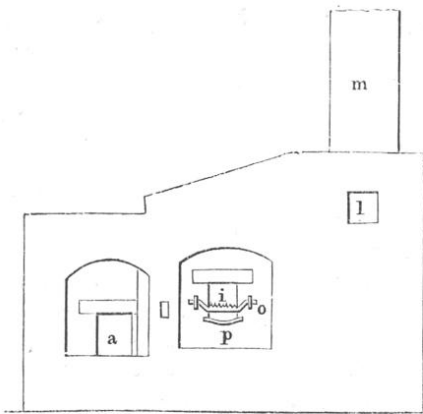
Der Heerd des Ofens neigt sich vom einen Ende gegen das andere und zugleich von den Seiten nach der Mitte. Das Brennmaterial ist Holz, ausgenommen einzelne Fälle.

Der Feuerraum *a* liegt parallel der Längenaxe des Heerdes *b*. Der Rost besteht aus Stein mit 4 bis 5 Queröffnungen *c c c*, jede 0'06 M. weit, für den Zutritt der Luft; er ist vorn 0'39 M. breit und verengt sich nach hinten auf 0'366 M. Seine wirksame Oberfläche ist = 0'083 bis 0'124 Q.-M. Die Steigung in der ganzen Länge des Feuerraums beträgt 0'79 M. — Das Brennmaterial kommt bloss auf den hinteren höheren Theil zu liegen. Die Flamme schlägt durch einen engen Schlitz

¹⁾ Heitere Jugenderinnerungen knüpfen sich noch jetzt, nach 30 Jahren, an einen Besuch Bleibergs und an den Namen Hohenia, einen der dortigen Gewerke. Ich habe Kärnthen mehrfach vom Gressglockner bis zum Lavantthal durchwandert. Rg. ²⁾ Im Jahre 1840 veranschlagte man die gesammte Bleiproduktion Kärnthens (Bleiberg, Raibl, Kappel, Windisch-Bleiberg und Schwarzenbach) auf 2 Mill. 856000 Kilo.

de in den Ofen, welcher 1·1 M. lang und 0·17 M. hoch ist. Die obere Kante der Feuerbrücke *f* ist 0·144 M. breit und liegt 0·366 M. über dem Steinrost.

Fig. 75.

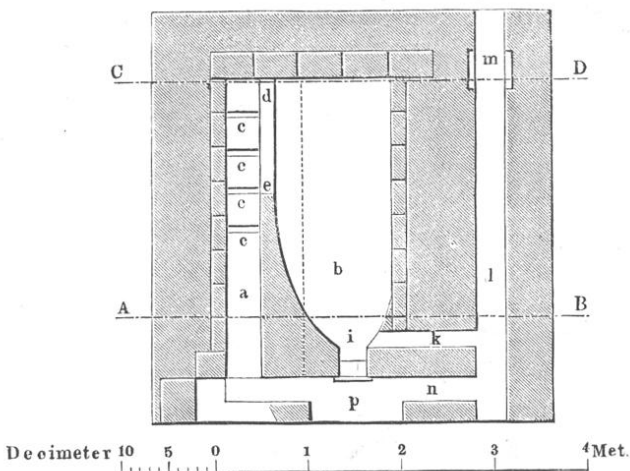


Vorderansicht.

0·25 M. auf einer Grundlinie von 0·84 M. sich über dieselbe erhebt:

Die Länge des Heerdes, nach seinem Ansteigen gemessen, ist 3·27 M. und hat von dem hinteren Ende *CD* (Fig. 76) bis zu dem vorderen tiefsten Punkt *e* des Flammcanals gleiche Breite, nämlich mit Einschluss der Feuerbrücke 1·53 M. — Allein von hier ab verengt er sich allmähig bis zur Arbeitstür *i*, welche 0·316 M. im Quadrat hat. Die Spannung des Gewölbes ist der Art, dass es bei einer Steigung von

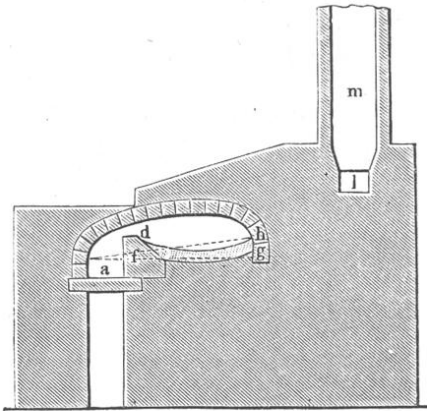
Fig. 76.



Horizontaldurchschnitt.

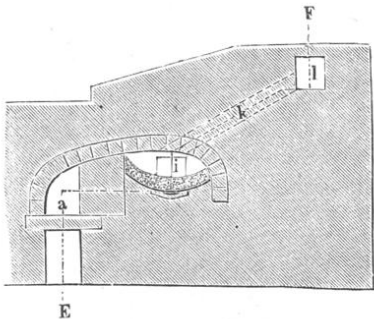
bei	0·05 M.	zu	0·128 M.
"	0·08 "	"	0·204 "
"	0·105 "	"	0·257 "
"	0·132 "	"	0·303 "
"	0·184 "	"	0·346 "

Fig. 77.

Senkrechter Durchschnitt nach *CD* in Fig. 76.

k in den Zugcanal *l* und die Esse *m*, deren jener 0·3 M. weit und 0·4 M. hoch ist, während diese 0·47 M. im Lichten weit, und von *l* ab 0·55 M. hoch ist. Ein Dämpfer regulirt den Zug.

Fig. 78.

Senkrechter Durchschnitt nach *AB* in Fig. 76

Unter den Abänderungen, welche man an dem Bleiberger Ofen bemerkt, ist hervorzuheben, dass der Hauptzugcanal *l* rund um den Ofen

auf weitere 0·47 M. diese Höhe beibehält und jenseits in nahe gleicher Weise sich wieder senkt.

Die Neigung des Heerdes ist um etwas geringer als die des Feuer-raums; sie muss so sein, dass wohl das flüssige Blei, nicht aber die teigige Masse hinabfließen kann, und die rinnenartige Gestalt zwingt das Metall, nach der Arbeits-thür sich zu bewegen.

Die Gase entweichen durch die 0·24 M. im Quadrat grosse Oeffnung

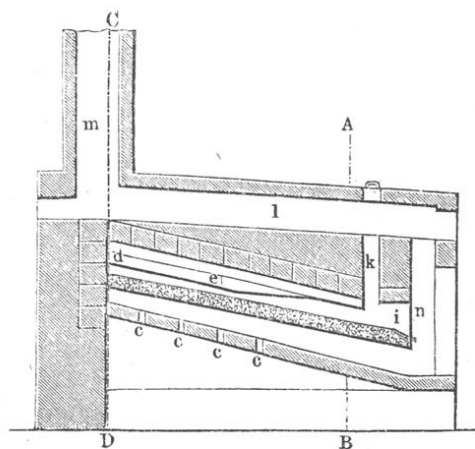
Vor dem Ofen (der Arbeitsseite) liegt ein Zug *n*, der gleichfalls in *l* mündet, und den Arbeitern Schutz vor den Dämpfen gewährt.

Das Ofenmaterial sind theils Ziegel, theils ein rother Sandstein. Der 0·158 M. dicke Heerd besteht gewöhnlich aus einem Gemisch von Thon, armen Schlacken, und aufbereitetem Ge-krätz, welches festge-

schlagen und durch die Hitze zu einer cohärenten Masse gefrittet ist.

geführt ist, um die Wärme zu benutzen und Abkühlung des Ofens zu verhüten. — Bei Braunkohlenfeuerung sind eiserne Roste nöthig; dann

Fig. 79.



Längsschnitt nach EF in Fig. 78.

befindet sich in der Hinterwand häufig eine kleine Oeffnung für den Luftzutritt. — Doppelöfen mit zwei übereinander liegenden Heerden waren lange Zeit in Anwendung, weil sie Brennstoff ersparten, allein man hat sie wieder aufgegeben, theils weil sie öftere Reparaturen erforderten, theils weil die Arbeit in ihnen nicht mit gleicher Präcision zu leiten war, wie in den einfachen. Rivot drückt hierüber sein Erstaunen aus, denn zur Zeit seines Besuches

in Bleiberg (1844) seien die Doppelöfen als eine wesentliche Verbesserung betrachtet worden. Allein eine längere Erfahrung muss doch wohl zu ihren Ungunsten entschieden haben, wie denn überhaupt ähnliche Ofenconstructions auch in anderen Fällen sich nicht bewährt haben.

Die Bleiarbeit. Wenn der Heerd glühend, wird die Charge von 168·4 Kilo (300 Pfd. öster.) durch die Arbeitsthür *i* eingeworfen und auf dem Heerd ausgebreitet, und unter Zutritt von Luft so geröstet, dass die Masse nicht erweicht oder am Gezähe haftet. Unter acht- bis neunmaligem Durchkrählen ist die erste Periode in 3 bis 3½ Stunden beendigt, in welcher die Bildung von Bleioxyd und Sulfat vor sich geht.

Man verstärkt jetzt das Feuer, um die Reaction der oxydirten Theile auf das Schwefelblei herbeizuführen. Diese zweite Periode heisst das Bleirühren, und dauert 3½ bis 4 Stunden. Die Masse wird fortdauernd durcheinander gearbeitet, und in Folge dessen beginnt das dauernde Abfließen von Blei in einen auf *p* stehenden gusseisernen Kessel. Dieses Blei, als das reinste, führte früher die Bezeichnung Jungferblei, und wurde so, wie es aus dem Ofen floss, in den Handel gebracht, was indessen jetzt nicht mehr geschieht. Zuletzt hört das Abfließen des Metalls auf. Die Menge des Bleies beträgt 56 bis 73 Kilo.

Nun folgt die dritte Periode der Arbeit, das Bleipressen. Allein da das Quantum der Rückstände im Verhältniss zum Heerd klein ist, so wiederholt man der Brennmaterialersparniss halber die Arbeit mit einer

neuen Charge, nachdem Kohle, Asche und Schlackentheile herausgezogen sind, und fasst mithin die Rückstände von zweien zusammen. Dann wirft man Kohlenklein auf den Heerd, verstärkt das Feuer und sucht auf jede Art eine Atmosphäre reducirender Ofengase zu erhalten. Dies dauert 7 bis 8 Stunden, wobei 67·3 bis 101 Kilo Blei abfließen.

Um also 336·8 K. Erz zu verarbeiten sind 21 bis 23 Stunden nöthig, und die Bleiausbeute beträgt 207·7 bis 213·3 Kilo (61·7 bis 63·3 Proc. des Erzes).

Die Rückstände, das Gekrätz, machen 50·5 bis 56 Kilo aus. Sie enthalten 3 Proc. Blei. Durch Pochen und Waschen werden sie so weit aufbereitet, dass ihr Bleigehalt 50 bis 60 Proc. beträgt, und dann entweder mit den Chargen aufgegeben oder für sich einem wiederholten Pressen unterworfen.

Durch das langsame Abfließen vom Heerde ist das Blei mechanisch verunreinigt. Man bringt es daher während einer ersten Periode auf die vorderste Stelle des Heerdes und lässt es nochmals schmelzen.

Auf Seb. Ebners Hütte wurden im Jahre 1866 innerhalb fünf Wochen in dem zuvor beschriebenen Ofen 12966 Kilo Erz von 67·4 Proc. Bleigehalt verhüttet, und 8406·6 Kilo Blei ausgebracht, d. h. 64·8 Proc. und dazu 520·7 Cub.-M. Holz verbraucht.

Der Bleiverlust betrug also 3·8 Proc. der in den Ofen gebrachten Menge.

In neuester Zeit hat man die Chargen auf 196·5 Kilo erhöht.

Das in Bleiberg gewonnene Blei ist im Handel längst als „Villacher Blei“ bekannt und wegen seiner Güte sehr geschätzt. Es ist in der That eines der reinsten. Streng fand in einer Probe:

Antimon	0·026 Proc.
Zink	0·004 „
Eisen	0·004 „
Kupfer	Spur

Es ist zu bedauern, dass neue zuverlässige Analysen der Zwischenproducte fehlen.

Im Gegensatz zu dem übrigen Flammofenbetrieb zeichnet sich der Bleiberg durch die geringe Grösse der Chargen aus, wie folgende Uebersicht erweist:

	Kilo.	K.
Bleiberg	168·4 = 1	oder 196·5 = 1
Spanien	665	4
Alport	812·8	5
Holywell	1066·8	6
Tarnowitz	1000	6 „ 2000 = 10

Offenbar lässt sich der Process in kleineren Oefen mit kleineren Massen gleichförmiger leiten und besser übersehen, wiewohl Zeit und Brennmaterial dadurch verloren gehen, die Kosten mithin steigen.

Schon vor langer Zeit hat Karsten¹⁾ darauf aufmerksam gemacht, dass zur vollkommenen Leitung des Bleiberger Processes die genaue Kenntniss der Heizkraft der Oefen und der Schmelzbarkeit der Erze gehört, welche sich nur durch Erfahrung gewinnen lässt. Je reiner das Erz, um so leichter schmilzt es; die fremden Beimengungen (Kalk insbesondere) machen es strengflüssiger. Erze von geringerem Gehalt vertragen daher stärkere Hitze als reiche Erze. Ueberhaupt ist das Verfahren wegen der Zeit und Kosten nur für letztere geeignet.

Rivot²⁾ nimmt an, die Bleiberger Arbeit sei nur unter gewissen Bedingungen ausführbar, nämlich: die Erze müssen fast rein sein; die Gangart muss aus Kalk, Schwerspath oder Blende bestehen, der Silbergehalt darf nicht in Betracht kommen; Holz ist unerlässlich und die Kosten müssen niedrig sein. Bei grösserem Silbergehalt müssten die Krätzen einer besonderen Arbeit unterzogen werden. Allein diese Behauptungen sind wenig zutreffend, und Percy bemerkt mit Recht, dass Erze mit 67 Proc. Blei (vergl. S. 17) doch nicht zu den reinen und reichen gehören; ja man verhüttet in Bleiberg solche mit 58 Proc. Blei. Ferner würden die Beimengungen derselben auch in anderen, z. B. den englischen Flammöfen in gleicher Weise zur Geltung kommen. Und was den Silbergehalt betrifft, so ist Rivot's Ansicht noch seltsamer, da doch auch an anderen Orten in anderen Flammöfen höchst silberarmes Blei producirt wird, und silberhaltige Rückstände müssten in allen Fällen weiter verhüttet werden.

Es ist wahr, die Bleiberger Krätzen sind nicht immer so arm (3 Proc. Blei) wie oben angeführt wurde. Sie enthalten oft 8 bis 9 Proc., und werden aufbereitet und über niedrigen Schachtöfen zu Gute gemacht, wodurch man Krätzblei gewinnt.

Für die Kenntniss des Bleiberger Hüttenprocesses sind die älteren Mittheilungen Karsten's, Plattner's³⁾ und Anderer auch jetzt noch wichtig. Plattner fand seiner Zeit für die Verhüttung des Kernschlichs amerikanische Heerde im Gebrauch. Die Charge von Schlamm-schlich für die Flammöfen giebt er zu 207 Kilo an, die Bleiausbeute durch Rühren zu 140 bis 150 K., und die aus zwei Chargen durch Pressen zu 130 bis 140 K. — Aus 414 K. Erz resultirten 56 K. Schlacken oder Gekrätz, und die jährliche Leistung eines Ofens wird (aus 149000 Kilo Erz) auf 99000 K. Blei berechnet.

Auch die schon erwähnten, später wieder abgeworfenen Doppelöfen hat Plattner näher beschrieben⁴⁾. Auf dem oberen Heerde fand das Rösten, auf dem unteren das Rühren und Pressen statt. Die ungleiche Zeitdauer der Operationen auf beiden war wohl ein Haupthinderniss

¹⁾ System der Metallurgie 5, 103. ²⁾ Principes Généraux. 314. ³⁾ B. H. Ztg. 1854. Vergl. ferner Boulanger: Ann. Mines (3) 7, 167. Phillips: Ebendas. (4) 8, 239. ⁴⁾ S. auch: Allgem. Hüttenkunde 2, 55.

für den ungestörten Betrieb, denn das Ausbringen war grösser, die Kosten um 15 Proc. geringer.

Die Bleihüttenprocesse in Peru.

Die Kenntniss des südamerikanischen Bleihüttenwesens hat, wenn sie auch für unsere Verhältnisse kaum mehr als ein allgemeines historisches Interesse besitzt, doch ihren Werth, und zuverlässige sachkundige Nachrichten, wie sie Percy von Ratcliffe, einem Zögling der Royal School of Mines erhielt, sind in jedem Fall sehr willkommen.

In der Provinz Conchucos Altos findet man Flammöfen aus Luftziegeln (adobes) an die Gehänge des Gebirges angebaut. Die Plaza oder der Heerd besteht aus Thon und Asche, der Rost ist von Stein, der Aschenfall 2'1 M. tief, und eine Oeffnung am Fusse liefert die Luft. Auch das Gewölbe besteht aus jenen Ziegeln, deren Zwischenraum mit Asche und Schlamm ausgefüllt ist. Die Esse hat eine geneigte Lage; ihre Weite und Höhe ist von der Natur der Erze abhängig. Das Feuermaterial ist Holz.

Man verhüttet Erze mit 58 Proc. Bleigehalt, welche 13·3 T. Thle. Silber führen. Sie werden in Stücke von Eigrösse zerstampft in Chargen von 243 spanischen Pfunden eingebracht, und zwar an den Rändern des Heerdes, bevor das Gewölbe aufgesetzt wird, denn dieses wie der Heerd werden für jede Arbeit neu hergestellt. Drei Stunden nach dem Anfeuern beginnt das Erz zu schmelzen; nach 10 Stunden ist der Process zu Ende, in dessen Verlauf man öfter Salz in den Ofen wirft. Das Metall findet sich nach dem Abkühlen unter einer glätteähnlichen Schlacke, aber auch feinzerteilt in derselben. Dabei dringt viel Schlacke in den Heerd ein, dessen obere Schicht nach Ratcliffe 2·9 T. Thle. Silber enthielt.

In ähnlichen kleineren Oefen wurde das Abtreiben vorgenommen. Die Verluste an Blei und Silber waren sehr bedeutend (von letzterem 25 Proc.).

Der anerkannt grosse Metallreichthum jener Länder ist wegen der fehlenden Wege und ihrer politischen Zerrüttung für jetzt noch unaufgeschlossen.

Nach den Untersuchungen Ratcliffe's ist der Silbergehalt peruanischen Bleiglanzes:

Grube Chuquiral	5·1 T. Thle.
„ La Virgen	8·3 „
„ La Concepcion	13·3 „
„ La Fortuna ,	15·2 „
„ La Providencia	34·1 „

Das Blei der letzten soll 0·015 T. Thle. Gold enthalten.

Percy theilt Nachrichten mit, welche ihm aus den peruanischen

Cordillern zugegangen sind, wonach alle Versuche, in Flammöfen Blei zu gewinnen, vergeblich waren. Es wird behauptet, in einer Meereshöhe von 3658 M. (12000 engl. Fuss) sei dies unmöglich. Auch Ratcliffe hält dies gleichfalls für nicht unbegründet, und führt aus eigener Erfahrung (er war Probirer in Peru) an, dass das Cupelliren in einer solchen Höhe sehr schwer und mit Aufwand vielen Brennmaterials erfolge, dass dazu dreimal so viel Zeit gehöre als an der Küste. Er glaubt, der Mangel an Oxydationskraft der Luft in jenen Höhen sei nicht bloss eine Folge ihrer geringeren Dichtigkeit¹⁾.

Die Bleigewinnung in den Cordillern beschränkt sich also auf die oben erwähnten kleinen Oefen, in welchen jedoch nur 3 bis 5 Proc. Blei ausgebracht werden, weil man eigentlich bloss das darin enthaltene Silber zu gewinnen sucht.

D. Forbes, welcher Kobalterze bei San Baldomero in Bolivia in 4267 M. Höhe verhüttete, sagt, es habe keine Schwierigkeit, sie in Haufen mit Holz zu rösten, aber es sei sehr schwer, in Flammöfen die nöthige Schmelzhitze zu erzeugen, wobei freilich der Brennstoff (Holz) sehr schlecht war. Bei Unduavi aber (3353 M.) sollen silberhaltige Bleierze in Flammöfen geschmolzen werden, und bei Corocoro und an anderen Punkten des bolivianischen Hochlandes in 3- bis 4000 M. Höhe verschmilzt man Kupfererze in Flammöfen mit je zwei Essen, bloss mit Lamadünger als Brennstoff auf Treppenrosten. Auch bemerkte Forbes nicht, wie Ratcliffe, eine Verzögerung des Cupellirens an solchen Orten.

Percy ist der Ansicht, man könne Flammöfen in diesen hohen Gegenden selbst bei schlechterem Brennmaterial verwenden, hält jedoch die Frage des Kostenpunkts für noch unerledigt. Dennoch glaubt er, kleine Schachtöfen seien dort für die Bleierze vorzuziehen, und namentlich sollte der Bleiherd, in welchem Torf mit Kohle gebrannt werden kann, versucht werden, vorausgesetzt, dass erfahrene Leute solche Versuche ausführen.

Vergleichende Bemerkungen über die Bleigewinnung in Flammöfen.

Da die chemischen Processe, welche der Bildung des metallischen Bleies aus dem Bleiglanz zum Grunde liegen, für jede Art von Flammöfen dieselben sind, und da der Theorie nach die Zersetzung des Bleiglanzes eine vollständige sein kann, so muss man erstaunt sein zu

¹⁾ Percy erinnert daran, dass nach Versuchen von Tyndall auf dem Montblanc die Menge des verbrannten Stearins fast dieselbe war wie in Chamonix in gleicher Zeit, während die Lichtstärke sich sehr vermindert zeigte, was Tyndall durch die grössere Beweglichkeit der in die Flamme dringenden Sauerstoffmoleküle erklärt. (Tyndall, die Wärme, eine Art von Bewegung. Deutsch durch Helmholtz und Wiedemann. Braunschweig, F. Vieweg und Sohn.

sehen, dass dies in Wirklichkeit fast nie der Fall ist. Dies erhellt aus den Bleimengen, welche im Ofen ausgebracht werden. Von 100 Thln. Blei der Charge bringt man aus

80·5 Proc.	im spanischen Ofen.	Linares.
81 bis 86 Proc.	im Flintshire-Ofen.	Bagillt.
87·5 Proc.	„	„ Tarnowitz.
96 Proc.	im Bleiberger Ofen.	Bleiberg.

Wir haben aber auch gesehen, dass in England (Bagillt) die Oxydation auf dem Heerde eine sehr kräftige ist. Gegen das Ende der Arbeit befindet sich neben dem Blei eine Masse (IV.) von etwa folgender Zusammensetzung:



Man kann fragen, weshalb vollendet sich die Reaction nicht? Warum ist noch jetzt ein Quantum Schwefelblei vorhanden, welches die Hälfte des Sulfats oder ein Fünftel des Oxyds fortnehmen könnte?

Ist endlich alles Blei abgestochen, so ist allerdings kaum 1 Proc. Schwefelblei noch in den Rückständen, aber diese sind wesentlich:



oder $\text{PbSO}_4 + 3\text{PbO} \quad (\text{III. S. 161}).$

Warum wird eine so enorme Menge oxydirter Producte erzeugt und dann aus dem Ofen geschafft, um einer besonderen Reductionsarbeit unterworfen zu werden, um noch den Rest = 12 bis 20 Proc. Blei zu gewinnen? Giebt es aus der Erfahrung hergeleitete Gründe, welche nöthigen, im englischen Flammofen die Oxydations- oder Röstperiode so weit auszudehnen, dass ein grosser Theil ihrer Producte nachher keine Reaction auf das Schwefelblei ausübt? Warum macht man nicht von den Mitteln Gebrauch, die sich in diesem Fall darbieten, d. h. entweder Zusatz von rohem Erz oder von Kohle, unter passender Beschränkung des Luftzutritts?

Nur das Verfahren in Bleiberg kann unter diesem Gesichtspunkte als ein rationelles bezeichnet werden; hier bringt man aus minder reinen Erzen¹⁾ im Flammofen selbst fast alles Blei aus, indem man zuletzt Kohle zuschlägt, und wenig und arme Rückstände erhält.

Freilich ist der Zeitaufwand, es sind Kosten für das Brennmaterial und die Arbeitslöhne in Anschlag zu bringen; und hierin herrschen grosse Unterschiede. So producirt ein Ofen zu

¹⁾ Der Gehalt ist nach dem Früheren:

England	75 bis 80 Proc.
Spanien	77·5 „
Tarnowitz	73 „
Bleiberg	67·4 „

Linares	412·3	Kilo	in	6	Stunden
Alport	444·6	"	"	5	"
Bagillt	6704	"	"	5	"
Tarnowitz	1309	"	"	7	"
Bleiberg	213 bis 260	K.	in	22	"

Oder die Bleimengen, welche in gleichen Zeiten in diesen Oefen producirt werden, verhalten sich:

Bleiberg	1
Linares	6
Alport	7·5
Tarnowitz	16
Bagillt	113·6

Die Arbeit im Bleiherd.

Der Bleiherd ist ein viereckiger Gebläseofen, dessen Theile aus Mauer- und Eisenwerk bestehen. Er befindet sich in einem geschlossenen Raum, der vorn bis zu einer gewissen Höhe offen ist, und steht mit Condensationsapparaten in Verbindung. Die Oxydation des Bleiglanzes und die Wirkung des geschwefelten und des oxydirten Theils folgen hier unmittelbar auf einander.

Die Bleiherde finden wir im Anfang des 18. Jahrhunderts in Derbyshire mit Holzkohle oder Holz betrieben. Jetzt beschränken sie sich auf den Norden Englands und Schottlands. In den Vereinigten Staaten sind sie sehr verbreitet, in jenem bleireichen Gebiete des oberen Mississippi, welches das nördliche Illinois, das südliche Wisconsin und das östliche Missouri und Jowa umfasst.

Die Bleiarbeit zu Wensleydale in Nord-Yorkshire.

Die zur Erläuterung dienenden Figuren und die Schilderung des Processes auf den Hütten der Keld Head Mining Company rühren von W. Weston her.

a der Heerdboden von Gusseisen.

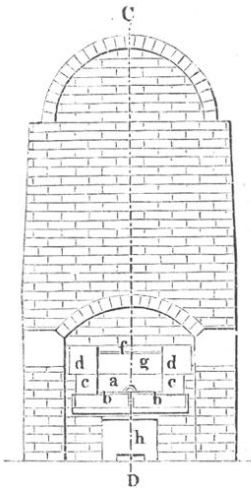
b der Arbeitsstein (work-stone), eine an die Vorderseite des Heerdes stossende schräge Eisenplatte, an den Seiten und unten mit einem Rand, in der Mitte aber mit einer Längsfurche versehen (Fig. 86). Diese sowie andere Theile des Heerdes werden, obwohl von Eisen, doch „Stein“ genannt. Heerdboden und Arbeitsstein sind hier aus einem Stück gegossen, an anderen Orten aber auch getrennt. Der eiserne Kessel *h* dient zur Aufnahme des Bleies.

cc zwei gleiche vierkantige eiserne Träger (bearers).

d, d vierkantige Eisenblöcke, Schlusssteine genannt, zwei auf jedem

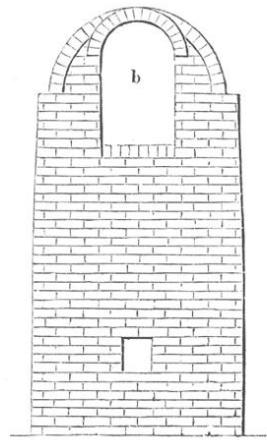
Träger. Die beiden vorderen sind in Fig. 87 dargestellt in ihrer Gestalt, um die Enden des Vorsteins aufzunehmen.

Fig. 80.



Vorderansicht.

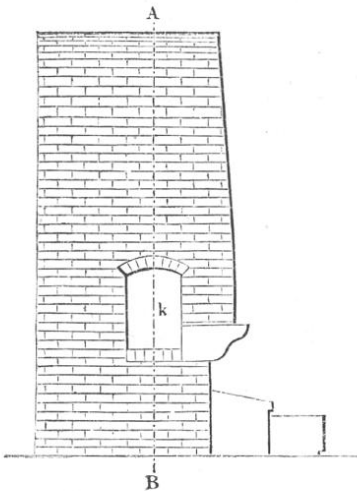
Fig. 81.



Rückseite.

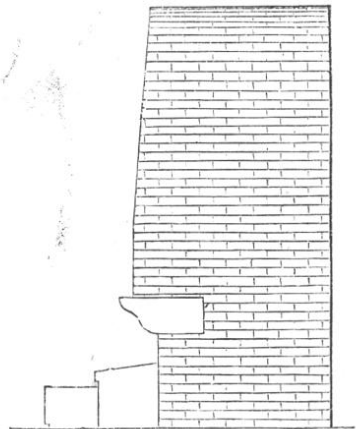
e der Hinterstein (back-stone oder pipe-stone).
f der obere Hinterstein. Beide, *e* und *f*, bilden die Hinterwand des Herdes.

Fig. 82.



Linke Seite.

Fig. 83.

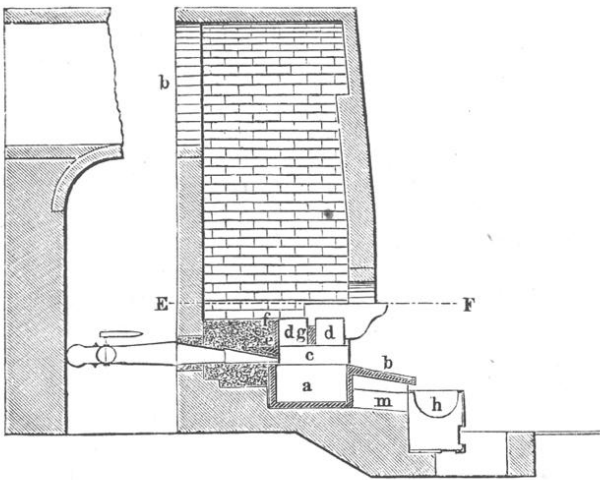


Rechte Seite.

In *e* ist die Form angebracht.

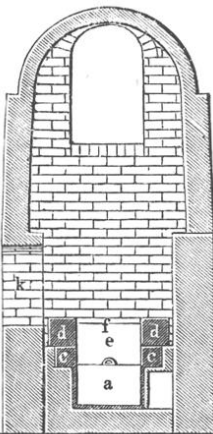
g der Vorderstein (fore-stone) von Eisen. Er liegt quer über dem

Fig. 84.



Senkrechter Durchschnitt nach *CD* Fig. 80 (*b* der Zug).

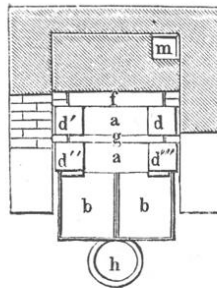
Fig. 85.



Demtr. 10 5 0 1 2 3 Meter.

Senkrechter Durchschnitt nach *AB* in Fig. 82.

Fig. 86.



Horizontalschnitt nach *EF* in Fig. 84.

Fig. 87.



dd Schlussstein; *g* Vorderstein.

Heerde, und ruht an den Enden auf den Schlusssteinen. Er lässt sich vor- und rückwärts bewegen, so dass die Schlusssteine ihre Stellung ändern.

k eine Thür, durch welche der Arbeiter Torf einwirft und anhängende Schlacken losstösst.

m der Zug des Feuerraums unter dem Kessel. Neuerlich bringt man besser diesen Zug direct unter dem Heerdboden an, und lässt ihn sich nach einer Ecke biegen. Der Zwischenraum bis zum Werkstein wird mit Mauerung gefüllt.

Die Dimensionen sind:

Heerdboden: von vorn nach hinten 0·584 M.; Weite 0·533 M., Tiefe 0·3 M., sämmtlich im Lichten. Seiten und Stirn sind 0·04 M. dick, die Rückwand 0·06 M.

Werkstein: Breite 0·965 M.; Länge 0·61 M.

Die Ränder sind 0·025 M. hoch, und die Neigung beträgt 0·125 M.

Träger: 0·61 M. lang und 0·178 M. im Querschnitt.

Hinterstein: 0·76 M. breit und 0·355 M. hoch.

Oberer Hinterstein: 0·81 M. breit und 0·05 M. tief.

Schlussstein: Die beiden hinteren sind Würfel von 0·25 M.

Vorderstein: 0·76 M. breit; grösste Dicke 0·18 M.

Die Arbeit wird von zwei Mann in achtstündigen Schichten ausgeführt. Als Brennstoff dienen Kohle und Torf in prismatischen, 0·23 bis 0·3 M. langen und 0·06 M. dicken Stücken (peats).

Zu Wensleydale wird das Erz nicht zuvor geröstet; je nach seiner Beschaffenheit richtet sich die Windführung.

Stellen wir uns vor, der Bleiheerd sei in Ordnung, der Boden beinahe angefüllt mit Blei von der letzten Schicht. Man bringt etwas Kohle auf den letzteren und füllt den übrigen Raum mit Torf, den man an der Vorwand gut aufsetzt, während kleine Stücke lose dahinter geworfen werden. Dann wird brennender Torf eingebracht und das Gebläse angelassen. Ist sämmtlicher Torf in Brand, so setzt man etwas mehr Kohle hinzu und wirft bald darauf ein wenig von der zusammengeschmolzenen Masse (brouse) der letzten Schicht hinter den Vorderstein. Wenn etwa die Hälfte von jener eingetragen ist, fängt das Ausschmelzen des Bleies an, und dann rührt man den Inhalt des Heerdes mit einer Stange um, indem man diese von der Form fortbewegt, während der zweite Schmelzer einen Kratzer durch die Thür *k* einführt, und alle Schlacke abstösst, wobei durch ein Stück Torf der Wind getheilt wird. Beide Schmelzer treten dann an die Vorderseite, und schieben mit Schaufeln alles in den Heerd zurück, was auf den Arbeitsstein gefallen ist, und sorgen dafür, dass der Wind die Masse gut durchdringe. Während Blei ausfließt, wirft man Erz in kleinen Mengen dahin, wo die Hitze am stärksten ist. In Zwischenräumen von fünf Minuten wird das Durcharbeiten der Masse wiederholt, wobei immer ein frisches Torfstück vor die Form gelegt wird. Die auf den Arbeitsstein fallenden halbgeschmol-

zenen Massen wirft man bei Seite, um sie später in den Schlackenheerd zu bringen.

So schreitet die Arbeit unter wiederholtem Zusatz von Erz fort, bis der Bleikessel gefüllt ist, worauf das Metall geschäumt und in Mulden gegossen wird. Gegen das Ende der Schicht giebt man kein Erz mehr auf, doch wird der Inhalt des Heerdes noch zwei- oder dreimal verarbeitet, ehe man das Gebläse abstellt. Die Rückstände (brouse) werden herausgezogen, auf die Seite geworfen und von eingemengter Schlacke befreit, während das Blei aus dem Kessel in den Heerd zurückgeschöpft wird, damit er für die nächste Schicht gefüllt sei.

Die Schlacke ist ein Gemenge, in welchem Kohle und Bleitheilchen zerstreut sind. Eine Probe, von Ward in Percy's Laboratorium untersucht, wurde zerrieben und gesiebt, wobei 8 Proc. Blei, 0·6 Proc. Schwefel enthaltend, sich absondern liessen. Nach Abzug desselben enthielt die Schlacke 34·12 Proc. Kalk, zum Theil als Fluorcalcium vorhanden, 9·28 schwefelsauren Baryt, Magnesia, Thonerde, Zinkoxyd, Eisenoxyd, Kieselsäure und 26·74 Proc. Blei, hauptsächlich als Oxyd, theilweise als Sulfuret und Sulfat. Der Gesamtbetrag des Schwefels war 2·44 Proc.

In einer Woche wurden in einem Heerd zu Wensleydale in sechs Schichten $6 \times 1625\cdot5 = 9753\cdot6$ Kilo Erz verhüttet. Es wurden in den fünf ersten Schichten jedesmal 1219·2 K., in der letzten nur 1164·6 K.¹⁾ Blei, zusammen also 7260·6 K, producirt oder 74·44 Proc. des Erzes. Die graue Schlacke war = 616 Kilo, und die Menge der Rückstände, welche in die erste Schicht eingingen, sowie derer, welche aus der letzten übrig blieben, war 152·4 Kilo.

Vergleichsweise wurden dieselben Erze im Flammofen verhüttet. Die Resultate waren an Blei

im Flammofen	68·4 Proc.
im Bleiheerd	67·8 „

Die Kosten für die Verhüttung gleicher Erzmengen verhielten sich = 1·7 : 1, allein dieser Vergleich ist keineswegs maassgebend für beide Processe überhaupt, weil der Preis der Kohlen damals wegen mangelnder Eisenbahnverbindung ein anderthalbfach höherer als später war.

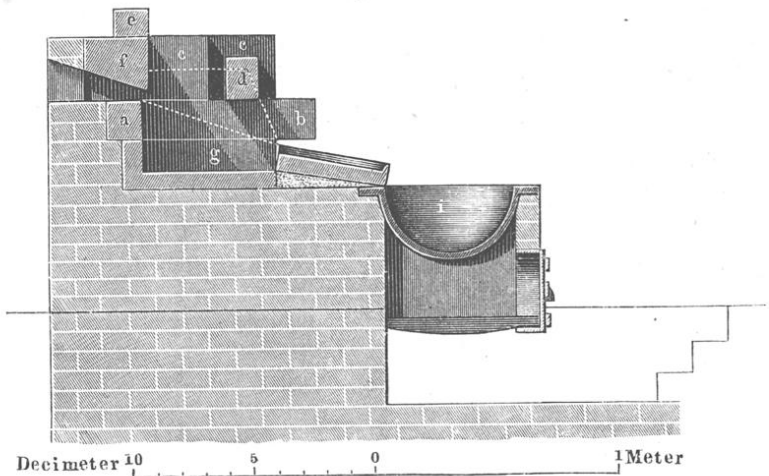
Abänderungen des Bleiheerdes. Eine Abhandlung von Pattinson: An account of the method of smelting lead-ore and refining lead, practised in the mining districts of Northumberland, Cumberland and Durham in the year 1831, welche im zweiten Band der Transactions of the Nat. Hist. Soc. of Northumberland, Durham and Newcastle-upon-Tyne enthalten ist, und von Percy sehr gerühmt wird, hat den Stoff für das Nachfolgende geliefert.

Der Heerd besteht aus zwölf Stücken von Gusseisen.

¹⁾ Weil ein Theil in den Heerd zurückgebracht wird.

g Heerdboden, im Innern 0·56 M. im Quadrat; der Boden und die Seiten 0·075 M. dick, 0·114 tief, ist vorn offen. Zwischen ihm und der

Fig. 88.



Senkrechter Durchschnitt von vorn nach hinten nach der Mittellinie.

Ziegel- oder Steinsohle, worauf er ruht, liegt meist eine Schicht Sand. Der Werkstein, welcher eine Neigung von 0·075 bis 0·1 M. hat, ist 0·91 M. lang, 0·45 breit und 0·063 M. dick, mit einem 0·025 M. hohen Rand vorn und an den Seiten, und einem 0·05 breiten und 0·025 tiefen Canal in der Mitte. Der Zwischenraum zwischen der unteren Fläche des Werksteins und der Heerdsohle ist mit feuerfestem Thon ausgefüllt.

b Träger, rechtwinklige Prismen von 0·15 M. Seite und 0·66 bis 0·71 M. Länge, eines an jeder Seite. Sie treten etwas über die Seiten des Heerdbodens hervor, um ihn in seiner Stellung zu erhalten.

a Hinterstein, ein Prisma von 0·71 M. Länge und 0·165 M. Höhe bei 0·125 M. Breite. Auf ihm ruht die Düse des Gebläses.

f der Pfeifenstein, prismatisch, 0·25 im Querschnitt, 0·71 lang, unten mit einer Oeffnung für die Düse.

e oberer Hinterstein, ebenso lang, 0·1 hoch und 0·125 breit, vervollständigt die Hinterwand des Heerdes.

d Vorderstein, 0·66 lang, 0·165 hoch und 0·127 breit.

cc Schlusssteine, genaue Würfel von 0·25 M. Seite. Ihrer zwei an jeder Seite, die beiden der Hinterwand zunächst ruhen auf den Trägern *b*, so dass sie in gleicher Höhe mit diesen liegen; während die vorderen gegen die Enden des Vordersteins liegen. Jene sind daher 0·71 M., diese 0·66 M. entfernt.

i Bleikessel.

Der Vorderstein ist bis zu einem gewissen Punkt beweglich; er

kann 0·25 M. vom Hinterstein gestellt werden, indem er mit den beiden hinteren Schlusssteinen in Berührung gebracht wird, und zugleich kann er durch Einschieben eines feuerfesten Steins an jedem Ende zwischen ihm und dem Träger erhöht werden; seine gewöhnliche Stellung ist 0·28 bis 0·30 M. über der oberen Kante des Werksteins. Die einzelnen Theile des Heerdes sind in ihrer Lage durch Mauerwerk befestigt, und oben ist er von einer ebenen Mauerung umschlossen. Er steht unter einer Esse.

Die Formöffnung tritt in den Heerd 0·165 M. über der oberen Kante des Werksteins; meist aber liegt sie, da Träger und Heerdboden sich hinterher etwas senken, nur 0·076 bis 0·1 M. über der Oberfläche des Bleies. Der Windstrom geht immer abwärts gegen die obere Kante des Werksteins (s. die punktirte Linie in der Figur).

Eine andere Einrichtung, welche erfahrene Schmelzer eingeführt haben, besteht darin, dass man den Heerdboden 0·25 bis 0·30 M. tief macht, so dass sich darüber viel mehr Blei ansammeln kann, und die Neigung, zu heiss zu gehen, beim Schmelzen vermindert wird. Ein wirksames Mittel für diesen Zweck würde übrigens sein, die Wände doppelt zu machen, und Luft oder Wasser zwischen ihnen circuliren zu lassen; ersteres ist auch bereits hier und da ausgeführt.

Die Dauer einer Schmelzschicht ist nach Pattinson 12 bis 15 Stunden. Das Erz wird zuvor geröstet¹⁾. Man bringt 4·5 bis 5·4 Kilo auf die Feuerung zwischen dem Vorderstein und dem Pfeifenstein (der Umfang der Feuerung ist in der Fig. 88 durch die obere punktirte Linie angedeutet), und setzt es etwa fünf Minuten auf der Oberfläche der Wirkung des Windes aus; dann taucht der Schmelzer ein Rührreisen in das Blei des Heerdes und bricht die ganze Masse des halbgeschmolzenen Materials an verschiedenen Stellen auf, wobei ein Theil nach vorn auf den Werkstein gezogen wird, wodurch das frisch aufgeworfene Erz Gelegenheit erhält, tiefer in den Heerd zu sinken. Das Rührreisen wird nun mit einer Schaufel vertauscht, mit welcher die Rückstände (brouse) geprüft werden, indem man Stücke, welche zu stark geschmolzen sind, zerschlägt, und solche, welche so weit zusammengesintert sind, dass sie ganz hart erscheinen und durch ihr Ansehen sich als graue Schlacken zu erkennen geben, aussondert und zur Seite wirft, um sie im Schlackenheerd zu verschmelzen. Auf die Rückstände streut man etwas gelöschten Kalk, wenn sie teigig sind, und in den Heerd wirft man, falls es nöthig ist, etwas Kohle. Zu gleicher Zeit reinigt der zweite Schmelzer (shoulder-fellow) die Formöffnung, und legt ein Torfstück hinein. Das Feuer wird verstärkt, und das Aufgeben des Erzes sammt den folgenden Manipulationen wiederholt; immer aber wird bei jedesmaligem Aufbrechen ein Torfstück vor die Form gelegt, um den Wind zu zertheilen, oder, falls man Torf nicht hat, auch ein Holzstück zu gleichem Zweck benutzt.

¹⁾ Dies ist ein Unterschied gegen das Verfahren zu Weasleydale.

Nach Pattinson müssen folgende Punkte beachtet werden: 1. Sorgfältige Regulirung des Gebläses; ist es zu schwach, so tritt keine Reduction ein, ist es zu stark, so schmilzt das Erz. Der Wind muss die Masse im Heerde möglichst durchdringen. 2. Es muss häufig und kräftig durchgearbeitet werden; ein Theil muss auf den Werkstein gebracht, und die theilweise geschmolzenen Stücke müssen zerkleinert, die graue Schlacke aber muss ausgesondert werden. Dieses Zerbrechen der „brouse“, wobei sie der oxydirenden Wirkung der Luft ausgesetzt ist, hat nach Pattinson eine sehr vortheilhafte Wirkung auf die Bleireduction, welche am lebhaftesten ist, sobald die Masse wieder in den Heerd zurückkehrt. 3. Man darf nicht mehr Kalk nehmen, als zum Ansteifen nöthig ist.

Bei leicht schmelzbaren Erzen und geschickter Führung der Arbeit bildet sich nur wenig „brouse“, die sich beim Umrühren trocken anfühlt, und der Heerdinhalt ist dem Wind überall zugänglich. Die Reduction schreitet bei mässiger Hitze rasch fort und das Quantum der Schlacke ist unbedeutend. Allein alle erdigen Beimengungen des Erzes verzögern die Arbeit und vermehren die Schlacke, und schon geringe Verschiedenheiten äussern ihren Einfluss, ja Erz von verschiedenen Stellen desselben Ganges ist ungleich in seinem Verhalten im Bleiheerd. Deswegen macht man den Vorderstein beweglich, um Erze zu verarbeiten, welche mehr oder weniger brouse bedingen.

Am Ende einer 12- bis 15stündigen Schicht wird der Heerd trotz aller Vorsicht zu heiss und muss daher etwas abkühlen. Nach 12 Stunden Arbeit rechnet man 5 Stunden Ruhe.

In einer Schicht verhüttet man 1829 bis 2032 Kilo Erz, in vier wöchentlichen Schichten also 7316 bis 8128 Kilo; an anderen Orten steigt dies Quantum auf 16 256 Kilo, jedoch sind 12 200 bis 14 200 Kilo eine sehr häufige mittlere Grösse.

Der Flugstaub wird von Zeit zu Zeit gesammelt, gewaschen, in starker Hitze geröstet, bis er zusammen sintert, und dann im Bleiheerd mit dem Erz verhüttet. Bei dem Verarbeiten von 3 Millionen 962 806 Kilo Erz gewann man aus solchem Flugstaub 16 002 K. Blei, und aus den grauen Schlacken im Schlackenheerd 2387·6 K. Schlackenblei. Ausserdem wurden aus dem Bleirauch 25 400 K. Blei gewonnen.

Der amerikanische Bleiheerd.

Der erste Bleiheerd dieser Art wurde zu Rossie im Staat New-York errichtet, wo indessen jetzt kein Hüttenbetrieb mehr existirt.

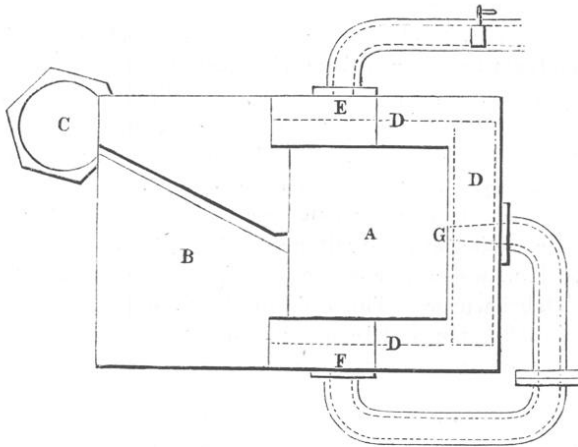
Das Nachfolgende ist auf eine Darstellung in dem Amer. J. of Sc. 1842 gegründet.

A der Heerd, von Gusseisen, 0·6 M. im Quadrat, 0·3 tief und 0·05 dick.

B der Werkstein, eine Eisenplatte, 0·81 breit, 0·56 lang, mit Rand und einer Neigung von 1:12. Er wird von einer diagonalen Rinne

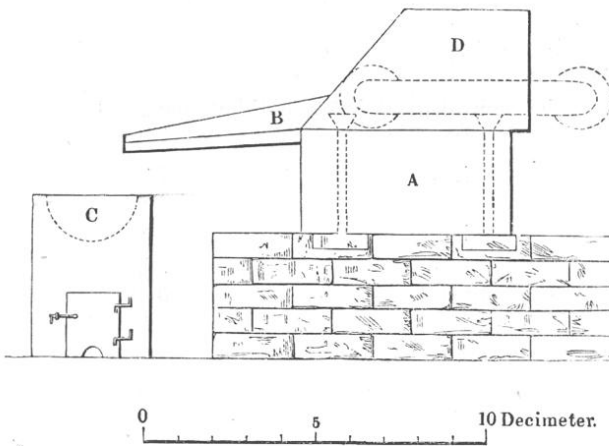
durchzogen, in welcher das Blei nach dem Kessel *C* fließt, welcher über einem kleinen Feuer steht. Ein eiserner Windkasten *D*, 0·35 M. hoch,

Fig. 89.



Grundriss.

Fig. 90.



Seitenansicht.

umzieht die Rückwand und die Seiten des Heerdes, ist aussen 0·15 weit und hat 0·02 Wandstärke. Der Wind strömt durch *E* ein und durch *F* aus, so dass er, erwärmt, durch die Form 0·05 M. über dem Rand des Heerdes in diesen eintritt.

Zu Anfang der Arbeit ist der Heerd mit flüssigem Blei gefüllt. Das Erz (Bleiglanz in Kalkspath) wurde zu Rossie in kleinen Stücken, möglichst frei von Pulver, ungeröstet, auf das flüssige Blei gebracht, und kurze Holzscheite wurden vor die Form gelegt. Der Wind wirkte gleichförmig auf die Masse, während eine entsprechende Menge Blei überfloss. Nach 10 Minuten wurde der Erzzusatz erneuert, dann wurde die gesinterte Masse auf den Werkstein gezogen, der Wind abgesperrt, frisches Holz eingelegt und dann jene wieder in den Heerd gebracht, worauf, nach abermaligem Erzeintragen, das Gebläse wieder angelassen wurde.

Ein solcher Heerd arbeitet die Woche hindurch ohne Unterbrechung.

Zu Rossie erhielt man bei der Verarbeitung von 454 000 Kilo Erz (5 bis 10 Proc. Kalkspath enthaltend) in jedem Heerd in 24 Stunden 3267·75 Kilo Blei, wobei vier Schmelzer, für jede Schicht zwei, beschäftigt waren. Dabei wurde 1 Thl. Holz für jede 2·6 Thle. Blei verbraucht.

Der amerikanische Bleiheerd in Bleiberg. Im Jahre 1849 begann man Versuche, um zu erfahren, ob die Verhüttungskosten auf diesem Wege niedriger wären als im Flammofen.

Plattner hat über diese Versuche Mittheilungen gemacht. Aus 1403·25 Kilo gemengter Schliche von 70 bis 71 Proc. erhielt man in 12 Stunden 61 bis 62 Proc. Blei und etwas bleireiches Gekrätz. Von Kernschlichen mit 72 bis 73 Proc. liessen sich 1684 bis 1796 K. auf 63 bis 64 Proc. und Gekrätz verschmelzen. Von den reinsten mit 74 Proc. vermochte man 2525·8 K. zu verschmelzen und brachte 66 bis 67 Proc. aus.

Die Production von 1000 K. Blei erforderte 9·86 bis 12·7 K. Meter Holz.

Eine Probe von dem Gekrätz enthielt nach Plattner's Untersuchung:

Bleioxyd	37·71
Zinkoxyd	19·20
Eisenoxyd	19·50
Magnesia	8·85
Schwefelsäure	5·04
Kieselsäure	5·26
Kalk, Mangan	1·42
Thonerde	1·76
Molybdänsäure	0·46
	<hr/>
	99·20

Die Erfahrung lehrte, dass feine Schlammshliche durch den Wind stark fortgerissen werden, und den Durchgang desselben durch Bildung von Knollen sehr erschweren. Man hat daher später jedem Heerd einen besondern Rauchfang gegeben, und vermochte nun im Mittel über 66 Proc., aus den reichsten 73 Proc. Blei auszubringen, ausschliesslich 3 Proc. aus dem Gekrätz.

Die Unterhaltungskosten der Bleiheerde und die Arbeitslöhne waren geringer als die der Flammöfen; das Brennmaterial war $\frac{2}{3}$ so gross ¹⁾.

Das Gekrätz wurde anfangs, durch nasse Aufbereitung concentrirt, im Flammofen zu Gute gemacht. Später hat man es mit Quarz, Eisenfrischschlacken und Eisen über einem Halbhofofen verschmolzen.

Ueber die Resultate an amerikanischen Bleiheerden in Przibram hat Köller Nachricht gegeben ²⁾.

Von dem Bleischmelzen in Hindostan bei Ajmir in kleinen Schachtöfen hat Dixon eine Beschreibung veröffentlicht, von welcher Percy einen Auszug mittheilt.

II. Der Röst- und Reductionsprozess.

Die Grundlagen dieses Verfahrens, welches ausschliesslich in Schachtöfen betrieben wird, wurden S. 149 auseinander gesetzt. Wir gehen daher sogleich zu ihrer Darstellung an einzelnen besonders interessanten Punkten über.

Sala in Schweden.

Die nachfolgende Schilderung beruht auf Mittheilungen des Berghauptmanns Sewen an Percy.

Neben eigentlichen Silbererzen (gediegen Silber, Antimonsilber, Amalgam) kommt auf den dortigen Gängen vorzugsweise silberhaltiger Bleiglanz vor, krystallisirt, körnig, blättrig, feinschuppig, begleitet von Schwefelkies, Magnetkies, Blende, Geokronit, Boulangerit, seltener Arsenikkies und Antimonglanz.

Es sind unregelmässige Gänge im körnigen Kalk der krystallinischen Schiefer, und ihre Gangarten sind Kalkspath, Chlorit, Talk, Augit (Sallit), Epidot und Hornblende. Lager von quarzigem Feldspathgestein (Hälleflinta) und Serpentin treten dazwischen auf, und Quarz und Schwerspath finden sich gleichfalls. Der Erzgehalt dringt in feinen Spalten in die Gesteinsmasse ein oder ist in ihr fein eingesprengt, bis zu mehreren Lachter Abstand von den Gängen, bald im Hangenden, bald im Liegenden, häufig auf beiden Seiten. Dabei nimmt der Erzreichthum des Kalks mit der Entfernung von den Gängen allmählig ab ³⁾.

Das hiernach mit Gangart und Gestein geförderte Erz unterliegt der Aufbereitung, nämlich der Handscheidung, welche Stuferz und Wascherz liefert, deren jenes an und für sich verschmolzen wird. Vom Stuferz unterscheidet man das reichere (helstuff) mit 34 Proc. Blei und 2·79 T. Thln. Silber und das ärmere (halfstuff) mit 14 Proc. Blei und 1·32 T. Thln.

¹⁾ Oestr. Jahrb. f. d. B. u. H. 1855. — Tunner's Jahrb. 1852. ²⁾ Oestr. Ztschr. f. B. u. H. 1856, 341. ³⁾ Die alten Baue zu Sala sind bis zu einer Tiefe von 311 M. niedergebracht vor Anwendung des Pulvers, und noch jetzt ist das Feuersetzen dort wie im Rammelsberge üblich. Aus jener Zeit stammen die grossen und regellosen Weitungen der Grube.

Silber. Der Silbergehalt des Wascherzes war im Jahre 1866 0·168 T. Thle. Silber, doch ist er nicht immer derselbe.

Es bedarf kaum der Bemerkung, dass die ärmeren Erze durch Pochen und Waschen concentrirt werden. Die Pochgänge werden in grofmjöl, finnmjöl und slamm unterschieden, deren jene auf dem Stossheerd verwaschen werden, so dass man dreierlei Schliche erhält, nämlich

grofmjöl slig	=	23·1	Proc. Blei	und	2·05	T. Thle. Silber
finnmjöl slig	=	28·6	"	"	2·2	" "
slamm slig	=	31·2	"	"	2·52	" "

Sie werden mit dem Stuferz zusammen verschmolzen.

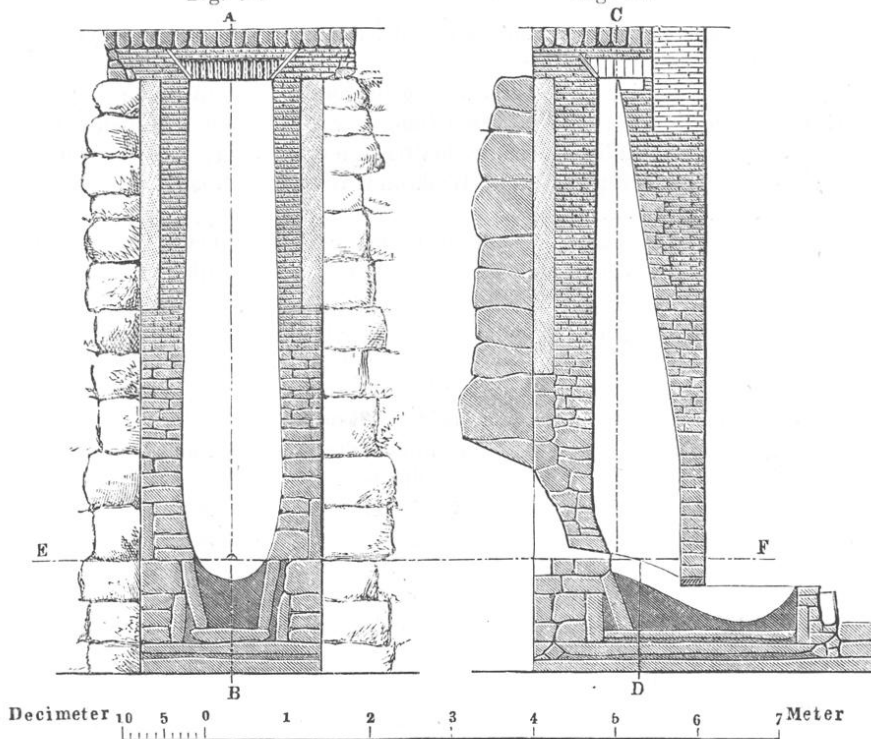
Die Processe zu Sala bestehen aus der Roharbeit (råsmältning) und der Bleiarbeit (förblyningssmältning).

1. Die Roharbeit.

Ihr unterliegen die als slamm bezeichneten Pochgänge und die Aftern vom Verwaschen der übrigen, welche man allgemein als Rohgut

Fig. 91.

Fig. 92.



Senkrechter Durchschnitt nach *CD* Fig. 92. Senkrechter Durchschnitt nach *AB* Fig. 91.

(rågods) bezeichnet. Sie werden mit Schwefelkies, Quarz und Bleischlacken nebst unreinen Schlacken, die kurz vor dem Abstechen sich gebildet haben, und Ofenbrüchen aus den Roh- und Bleiöfen beschickt. Die Beschickung wird gemacht aus:

17·1	Rohgut (0·3 T. Thle. Silber)
17·1	Schwefelkies
8·6	Quarz
34·3	Ofenbrüche
22·9	Schlacken

100

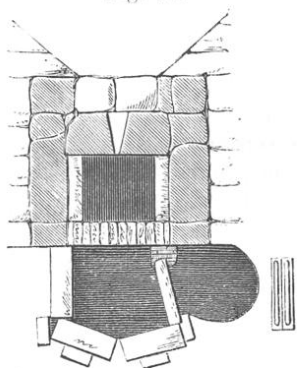
Das Product, der Rohstein (skärsten), enthält 1·14 T. Thle. Silber, welches theilweise aus den Zuschlägen stammt. Die Rohschlacke ist ein basisches eisenreiches Silicat.

Man verschmilzt die Beschickung bei Holzkohlen über einem Hohen (högugn) mit einer Form (öga) und Vorheerd (framsump) ähnlich dem, welchen nebenstehende Figuren zeigen.

2. Die Bleiarbeit.

Sie erfolgt in zwei Schachtöfen von nachstehender Art.

Fig. 93.



Horizontalschnitt nach EF in Fig. 91
u. Fig. 92.

Das Detail der Oefen ergibt sich hier nach im Ganzen. Die Sohle besteht aus schwerem Gestübbe und setzt sich im Vorheerd fort.

Die Beschickung besteht 1. aus Stuferez und Waschslich; 2. aus dem Rohstein, welcher zuvor geröstet worden ist. Früher wurden auch die Erze geröstet, was man aber der Kosten und des Metallverlustes wegen aufgegeben hat; 3. schlackenbildenden Zuschlägen, wozu namentlich kalkärmere und eisenreichere Bleischlacken dienen, welche wesentlich Singulosilicate sein müssen. Auch schlägt man gerösteten Schwefelkies zu¹⁾. Das Verhältniss ist:

100	Thle. Stuferez = 14 bis 34 Proc. Blei; 1·3 bis 2·8 T. Thle. Silber,
125	„ Schlich = 23 bis 31 Proc. Blei; 2 bis 2·5 T. Thle. Silber,
96	„ gerösteter Rohstein = 1·25 T. Thln. Silber,
18	„ gerösteter Schwefelkies,
750	„ Bleischlacken,
989	

¹⁾ Früher metallisches Eisen.

Während der Arbeit werden bleiische Producte (vom Abtreiben etc.), nämlich Abstrich, Heerd und Glätte aufgegeben, um den Silbergehalt des Bleis gleichsam zu regeln, weil erfahrungsmässig bei zu grossem Silbergehalt mehr Silber in dem Stein bleibt. Man betrachtet gewöhnlich 7·5 bis 8·5 T. Thle. Silber im Blei als das geeignete Verhältniss, während es im Stein 1·25 T. Thle. oder etwas mehr beträgt.

Die Producte des Verschmelzens sind: Werkblei mit 8·6 T. Thln. Silber.

Bleistein (skärsten) mit einem veränderlichen Bleigehalt.

Schlacken, Singulosilicate von Eisenoxydul, Kalk, Magnesia und Thonerde. Sie dienen bei der Roh- und Bleiarbeit.

Der Bleistein wird gleich dem Rohstein geröstet, und zwar in gemauerten Kilns (rostgropar), wobei das Röstgut von Zeit zu Zeit gewendet wird (daher wänd rostning).

Das Werkblei kommt zum Abtreiben auf einen Heerd aus Kalkstein und Thon. Ein Treiben ist = 2125 bis 2550 Kilo. Es bildet sich ein schwarzer Abstrich und sodann schwarze Glätte (svart glete). Die letzten Antheile der gelben Glätte werden wegen ihres Silbergehaltes (als Scheideglätte) beim Schmelzprocess zugesetzt. Ein Theil der Glätte (silfverglit) wird verkauft.

Das Feinbrennen des Blicksilbers erfolgt in zwei kleinen Flammöfen mit Heerden aus Thon und Kalk und einem Zusatz von Knochenasche. Man fügt etwas Blei hinzu, des leichtern Schmelzens und der Entfernung der fremden Metalle wegen. Das bergfeine Silber hat einen Gehalt von 989·58 T. Thln.

Das Glättfrischen erfolgt in einem Schachtofen unter Zusatz von etwas Schlacken, welche bleihaltig aber frei von Steintheilen sind. Das reducirte Blei fliesst aus dem Ofen fortwährend ab in einen Kessel, der heiss gehalten wird. Dann lässt man es in einen andern ab und hält die abgeschiedenen Unreinigkeiten zurück. In diesem zweiten Kessel hat es eine seinen Schmelzpunkt nicht sehr übersteigende Temperatur, und wird geschäumt, bevor es ausgegossen wird. Es ist weich und heisst im Handel Frischblei (friskbly). Das Gekrätz vom Glättfrischen kommt zur Bleiarbeit.

In ähnlicher Art reducirt man die schwarze Glätte zu Hartblei, welches Antimon und Zink enthält, und durch Umschmelzen raffinirt wird.

Der Bleiglanz von Sala ist reich an Silber; man findet 5 bis 7·5 T. Thle., bisweilen 10, aber mitunter auch nur 2·5 T. Thle.

Im Jahre 1866 producirte man ¹⁾

888·7	Kilo	bergfeines Silber,
43454·3	„	Blei,
13426·4	„	Glätte.

Sala beschäftigt etwa 300 Arbeiter.

¹⁾ Angenommen 1 Pfund schwed. = 0·9087 Pfl. preuss.

Freiberg.

Neben dem Harz ist das Erzgebirge ein classisches Gebiet für Bergbau und Hüttenwesen. Auf seiner südlichen böhmischen Seite blühten Joachimsthal, Schlackenwald, Zinnwald, Graupen längst als Gewinnungspunkte von Silber, Blei und Zinn, auf dem flachen nördlichen Abfall sind es die sächsischen Berg- und Hüttenorte Schneeberg, Annaberg, Marienberg, Altenberg, Ehrenfriedersdorf, vor allen aber Freiberg in der Nähe des tief eingeschnittenen Thals der Mulde. Der Freiburger Bergbau soll gegen Ende des zwölften Jahrhunderts in Aufnahme gekommen sein; seine Blüthezeit beginnt aber erst, seit Heinrich der Fromme Freiberg zu seiner Residenz erwählte. Der dreissigjährige und der siebenjährige Krieg haben wohl ihre verderblichen Folgen auch für Freiberg gehabt, allein die 1765 gegründete Bergakademie, unter der Leitung von Gellert und Charpentier, besonders aber seit dem Eintreten Werner's im Jahre 1775 als Lehrer, durch Lempe, Lampadius verlieh Freiberg einen neuen Glanz und zog Studirende aus allen Ländern dorthin, wozu das später errichtete Amalgamirwerk zur Halsbrücke, das Muster für alle übrigen, den schon bestehenden Anlagen noch eine neue hinzufügte. Die Namen Herder, Freiesleben, Breithaupt, Plattner, Reich, Weisbach und viele andere bezeichnen den steten Fortschritt in der Wissenschaft und Praxis der mineralogischen berg- und hüttenmännischen Disciplinen bis in die Gegenwart.

Wir gehen hier nicht näher in eine Schilderung der geognostischen und bergmännischen Verhältnisse Freibergs ein ¹⁾; die zahlreichen Gruben der Umgegend, welche auf Gängen im Gneis bauen, sind, wie Himmelfürst und Himmelfahrt, zum Theil weltbekannt. Die Verhüttung der Erze erfolgt auf den Muldener Hütten und der Halsbrücke, nachdem der Amalgamationsprocess durch die neueren Extractionsmethoden verdrängt ist.

Gleichwie am Harz haben sich auch in Freiberg die Hüttenprocesse bis in die neuere Zeit zwar stetig verbessert, doch im Ganzen in demselben Zuschnitt erhalten, und das musterhafte Werk Winkler's ²⁾ liefert ein treues Bild derselben. Indessen auch hier begann man mit Reformen, indem man theils eigene Erfahrungen benutzte, theils die Methoden des Auslandes praktisch prüfte. Carl August Plattner, lange als Gewerkenprobirer in untergeordneter Stellung thätig, durch die Genauigkeit seiner Arbeiten hervorragend, hatte sich im Gebrauch des Löthrohrs eine bis dahin unbekannte Virtuosität erworben; schon im reifern Alter ward er ein Schüler Heinrich Rose's und ein tüchtiger

¹⁾ Breithaupt, die alte und freie Bergstadt Freiberg, 1825. Und die specielle wissenschaftliche Literatur. ²⁾ K. A. Winkler, Beschreibung der Freiburger Schmelzhüttenprocesse. Freiberg 1837.

Analytiker, welcher, in eine wirksamere amtliche Stellung versetzt, rastlos thätig war in der Untersuchung der Freiburger Hüttenprocesse, welche unter seiner Mitwirkung sich umzugestalten anfangen, und der als Lehrer der Bergakademie seine Kenntnisse in anspruchsloser Form den Zuhörern mittheilte. Seine Vorlesungen hat Th. Richter nach seinem Tode herausgegeben ¹⁾).

Die Einführung von Flammöfen, von Kilns und Schüttöfen, die Anlage von Schwefelsäurefabriken zur Verwerthung der schwefligen Säure, diejenige neuer Schachtöfen und die Vereinfachung der Schmelzprocesse bezeichnen die neueste Periode des Freiburger Hüttenwesens.

Wir wollen hier zuvörderst die von Percy gegebene Darstellung wiederholen, wenn sie gleich heute nicht mehr vollkommen gültig ist. Dieselbe beruht auf dem oben angeführten Werke Plattner's mit Rücksicht auf Winkler's Schrift, und auf Mittheilungen Prof. Richter's, sowie auf einer Monographie von A. Carnot ²⁾).

Sodann werden wir einen kurzen Abriss des gegenwärtigen Zustandes nach Mittheilungen von Kast und Bräuning folgen lassen.

Die Freiburger Geognosten unterscheiden die dortigen Gänge nach ihrem Alter und ihrer Erzführung in vier Gruppen:

I. Die edle Quarzgruppe, die älteste, umfasst etwa 150 Gänge von 0·15 bis 2 M. Mächtigkeit. Die Gangart ist fast nur Quarz, welcher Bruchstücke von Gneis einschliesst, und die Erze finden sich unregelmässig in Drusen und Nestern. Es sind Silberglanz, Rothgültigerz, Fahlerz, Miargyrit, Polybasit, Sprödglasserz, Antimonglanz, Antimonblende. Bei Bräunsdorf sind sie nur in einem schwarzen kohligem Schiefer edel, werden aber arm, wenn sie den Glimmerschiefer durchsetzen.

II. Die kiesige Bleigruppe, etwa 300 Gänge von 0·05 bis 0·9 M. Mächtigkeit, besonders südöstlich von Freiberg entwickelt (Grube Himmelfahrt). Die Gangarten sind Quarz, Kalkspath, Braunspath, Schwerspath und Flussspath. Die Erze sind vor allem silberhaltiger Bleiglanz, Blende, Schwefelkies, Kupferkies, Arsenikkies und ein Theil der zuvor genannten Silbererze.

Untergeordnet reiht sich die Kupfergruppe hier an (Morgenstern, Junge hohe Birke). Im Quarz liegen Kupferkies, Buntkupfererz, Kupferglanz, Fahlerz, Rothkupfererz und Carbonate des Kupfers.

III. Die edle Bleigruppe mit 340 Gängen, namentlich bei Brand und Erbisdorf. Unter den Gangarten treten Braunspath, Manganspath und Quarz hervor. Bleiglanz, silberreicher als der der vorhergehenden Gruppe, Blende, Schwefelkies, oft in regelrechter Reihenfolge abgelagert, gediegen Silber und etwas Silbererze bilden den Erzreichthum dieser Abtheilung. Bekannte Gruben sind Himmelsfürst und Bescheert Glück.

¹⁾ Plattner's Vorlesungen über allgemeine Hüttenkunde. Freiberg 1860. Der Freundschaft, welche mich mit diesem hochverdienten Manne verknüpfte, verdanke ich die lebhafteste Anregung zu metallurgischen Studien. R.

²⁾ Ann. Mines. (6) 6, 1 (1864).

IV. Die barytische Bleigruppe mit 130 Gängen, worunter sehr mächtige, durch den Parallelismus oder die Bandstructur ihrer Mineralführung ausgezeichnet. Schwerspath ist die Gangart, und auf ihm liegen in lagerartiger Anordnung Bleiglanz, Blende, Schwefelkies, Flussspath und Quarz. Grosse Drusenräume führen dieselben Mineralien nebst Carbonaten und Silbererzen. Oft sind die Anzeichen von Störungen und Verwerfungen an den grösseren Gängen sichtbar.

Erzförderung der Freiburger Gruben im Jahre 1867.

Verhüttete Erze	31 Mill.	57500 Kilo
Gehalt derselben an Blei	4 Mill.	663625 K.
„ „ Silber		3247465 K.
„ „ Kupfer		71150 K.
„ „ Zink		604130 K.
„ „ Arsen		158550 K.

Im Werth von 1 Mill. 8585163 Thalern.

Classification der Erze. Die Bleierze zerfallen in zwei Classen, Glanze und bleiische Erze. Die Glanze, an Menge überwiegend, enthalten 30 Proc. und mehr Blei, die bleiischen Erze 15 bis 29 Proc. Blei. Der mittlere Gehalt sämmtlicher Erze ist 40 Proc. Blei und 1·5 T. Thle. Silber = 3·75 T. Thln. des erstern. Ausser Bleiglanz enthalten sie Schwefelkies, Arsenikkies, Zinkblende und erdige, d. h. nicht-metallische Verbindungen: Carbonate von Kalk, Magnesia, Eisen- und Manganoxydul, sowie Quarz und Schwerspath.

Diejenigen Erze der Freiburger Gruben, in welchen eigentliche Silbererze vorkommen, zerfallen in Dürrerze, Kupfererze und Zuschlag-erze. Unter Dürrerzen versteht man Massen, welche überwiegend aus Gangarten mit Schwefelkies und etwas Bleiglanz bestehen, und worin die oben angeführten geschwefelten Silberverbindungen zerstreut sind; sie führen 0·5 bis 1 T. Thl. Silber, und werden mit Bleischlacken in Flammöfen, reichere aber in Schachtöfen verschmolzen. Kupfererze, 1 bis 10, im Mittel 3 Proc. Kupfer haltend; die silberreicheren und kupferärmeren werden mit den Bleierzen verhüttet. Zuschlagerze heissen die Kiese, Schwefelkies, Arsenikkies, Blende, nur wenig Blei, Kupfer und Silber (weniger als 0·3 T. Thle.) enthaltend.

Gattirung. Sie wird aus 60 Proc. Glanzen, 20 Proc. bleiischen Erzen, und 20 Proc. eines Gemisches von Dürr- und Kupfererzen gemacht; ihr Bleigehalt ist 34 bis 38 Proc., ihr Silbergehalt 1·5 bis 1·8 T. Thle.

Die Freiburger Hüttenprocesse, insoweit sie Blei und Silber betreffen, umfassen drei verschiedene Arbeiten:

1. Das Verschmelzen gewisser Erze in Schachtöfen (Bleiarbeit).
2. Das Verschmelzen des dabei erhaltenen Steins in Schachtöfen (Bleisteinarbeit).

3. Das Verschmelzen bleihaltiger Schlacken mit gewissen Erzen in Flammöfen (Schlackenschmelzen).

1. Was die Bleiarbeit betrifft, so werden die Erze bis auf 5 Proc. Schwefel abgeröstet. Das geröstete Erz wird mit geröstetem Stein, der von der Verhüttung der Schlacken dieses Processes stammt, über Schachtöfen verschmolzen. Es resultiren Werkblei, Stein und Schlacke. Der Stein, Bleistein, 20 Proc. Blei, 10 Proc. Kupfer und 2 T. Thle. Silber enthaltend, bildet das Material für die folgende Arbeit, die Schlacke das der dritten.

2. Die Bleisteinarbeit. Der Stein wird geröstet, mit gewissen kupfer- und silberhaltigen Erzen, sowie mit Flussspath und bleihaltigen Schlacken in ähnlicher Weise behandelt. Die Producte sind Werkblei, Stein, Schlacke. Der Stein, welcher 25 Proc. Blei und 30 Proc. Kupfer enthält, wird wieder geröstet und geschmolzen; die Resultate sind dieselben; man erhält hierbei einen Stein mit 12 Proc. Blei und 54 Proc. Kupfer, welcher durch Wiederholung der Operationen in einen 70 Proc. Kupferhaltigen Kupferstein verwandelt wird, welcher wegen seines Silbergehaltes für die Extraction oder ähnliche Arbeiten dient.

3. Das Schlackenschmelzen, unter Zusatz gewisser Erze, führt zu Stein und Schlacken, von denen jener als Flammofen-Rohstein bezeichnet wird, und 7 Proc. Blei und 4 Proc. Kupfer enthält. Er geht in die erste Arbeit über, während die Schlacken, die nur 1·3 Proc. Blei halten, nicht weiter benutzt werden.

Das Rösten.

Das Erzrösten geschieht in Flammöfen mit flachem Heerd und zwar in Doppelöfen. Der obere hat die Form einer Muffel, so dass die schwefelige Säure ohne Beimischung der Ofengase behufs der Verwandlung in Schwefelsäure in Bleikammern geleitet werden kann. Die Sohle dieses Heerdes besteht aus Chamott, und er wurde durch die Flamme des unteren von unten her und an den Seiten erhitzt, allein diese Einrichtung bewährte sich nicht und wurde daher aufgegeben, die Doppelröstöfen aber blieben im Gebrauch, indem die Flamme auf beiden Heerden wirkte. Der untere ist 2·83 M. lang und 1·55 M. breit, der obere 3·68 M. lang und 1·7 M. breit.

Eine Charge = 500 Kilo wird auf dem oberen Heerd vier Stunden in dunkler Glühhitze erhalten, wobei sie durchaus pulverig bleibt, und dann auf dem unteren weitere vier Stunden einer stärkern Hitze ausgesetzt, wobei ein Sintern stattfindet. Die Beendigung des Röstens wird durch den Schwefelgehalt des Röstguts erkannt, welcher nicht mehr als 5 Proc. betragen darf. Die Probe besteht darin, dass man 1 Grm. mit 2 Grm. wasserfreier Soda und 2 Grm. Salpeter in einem eisernen Tiegel unter einer Muffel 5 bis 8 Minuten schmilzt, die Masse heiss auslaugt,

filtrirt, mit Chlorwasserstoffsäure und einer titrirten Auflösung von Chlorbaryum behandelt.

Später hat man für das Erzrösten sogenannte „Sinterröstöfen“ oder „Fortschaufelungsöfen“ benutzt, Doppelpösten, deren Heerde 11·04 M. lang und 1·84 M. breit sind, und deren Gewölbe 0·42 M. hoch ist. Der Feuerraum ist 1·27 M. lang und 0·47 M. breit. Jedem Heerd entsprechen acht Arbeitsthüren, und auf jedem Heerd sind 4 Chargen = 2000 Kilo stets gleichzeitig in Arbeit. Das Erz wird im Betrage von einer Charge in Zwischenräumen von 2 Stunden von seinem Platze nach hinten geschoben, wobei es einer allmählig gesteigerten Hitze ausgesetzt ist; die fertige Charge wird herausgezogen, eine neue eingeführt, und so findet fortdauernd ein Vorrücken der Chargen statt, wobei jede 16 Stunden im Ofen verweilt. Die Hitze muss derart sein, dass zunächst der Feuerbrücke ein Erweichen oder Teigigwerden eintritt, wie es für den Schmelzprocess zweckmässig ist. Ein solcher Röstofen wird von vier Mann bedient und verzehrt 1400 Kilo Steinkohlen in 24 Stunden. Auch hier gilt als Grenze ein Schwefelgehalt von 5 Proc.

Das Steinrösten nimmt man entweder mit dem gepochten Material in denselben Flammöfen oder mit dem in faustgrosse Stücke zerschlagenen in Kilns bei 2 bis 3 Feuern vor. Im letzten Fall hat er sein metallglänzendes Aeussere in ein graublaues, knospiges, mattes verändert. Der geröstete Stein besteht aus Eisenoxydoxydul, Bleioxyd, Kupferoxyd und Zinkoxyd, und enthält höchstens 1 bis 2 Proc. Schwefel, wovon der grösste Theil in Form metallischer Sulfate vorhanden ist.

Nach Carnot werden bloss kiesige Erze in Stücken und Steine vom Schlackenschmelzen in Haufen oder in Kilns geröstet.

Mrazek ¹⁾ untersuchte eine Probe im Doppelpösten gerösteten Erzes vom Jahre 1865:

Schwefel	3·6
Schwefelsäure	Spur
Kieselsäure	17·4
Eisenoxyd	33·3
Bleioxyd	22·0
Zinkoxyd	16·0
Thonerde	1·8
Kalk	2·0
Magnesia	0·5
Kupferoxydul	0·3
Arsensäure	1·1
Silber	0·13
	<hr/>
	98·13

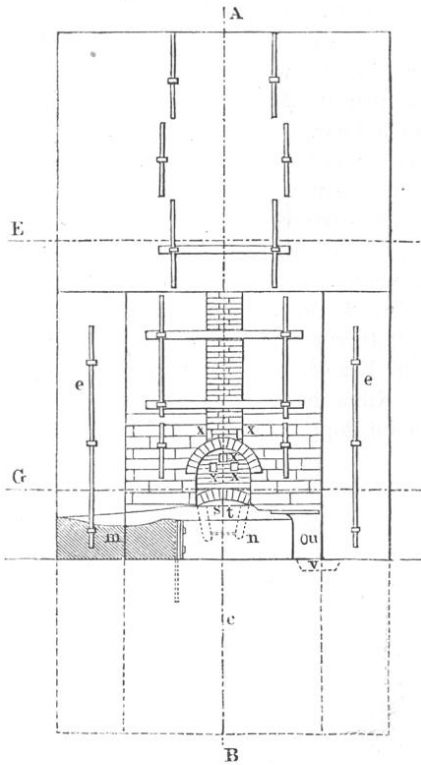
¹⁾ Jahrb. f. d. B. u. Hütt. (1867) 16, 397.

Das Schmelzen im Schachtofen.

Die Details eines Schachtofens geben die Figuren 94 bis 99.

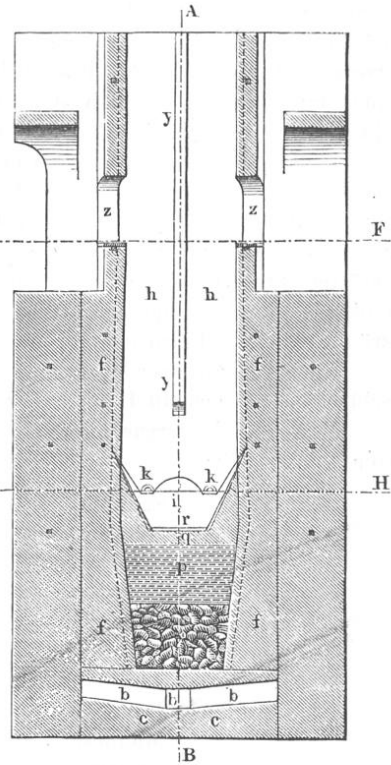
a Hauptabzucht. *b b* Kreuzabzuchte. *c* Grundmauer. *d* Brandmauer. *e* Seitenpfeiler. *f* Futtermauer. *g* Stirnwand oder Vorwand. *h* Schachtraum. *i* Schmelzraum. *k k* Formen, deren Axen etwas convergiren und die etwas geneigt liegen. *l* Formgewölbe. *m* Schlacken-trift. *n* Vorheerdplatte. *o* Schlackengrund. *p* Lehmsohle. *q* Gestübbe-sole. *r* Ofensohle. *s* Damm. *t* Vorheerd. *u* Stich oder Stichcanal.

Fig. 94.



Vorderansicht.

Fig. 95.

Senkrechter Durchschnitt nach Linie G H
in Fig. 99.

v Stichheerd. *w* Brust. *x* Zuglöcher zum Einführen einer Stange, um festsetzende Massen loszustossen. Die beiden unteren im Niveau der Formen bleiben stets offen; die oberen sind durch eingesetzte Steine für gewöhnlich geschlossen.

Den Wind liefern Cylindergebläse, welche durch Turbinen oder Dampfkraft in Bewegung gesetzt werden. Er strömt mit einer Pressung von 0.026 M. Quecksilber in den Ofen.

Das Material zum Ofenbau ist hauptsächlich Gneis.

In diesen Oefen werden geröstete Erze mit geröstetem Rohstein vom Schlacken- und Erzschnelzen (s. weiterhin), mit Kalk oder Flussspath und mit eigenen Schlacken, sowie mit bleiischen Producten der Treibarbeit verschmolzen. Sind die Erze arm an Schwefelkies, so wird dieser dem Bleistein beim Rösten zugeschlagen. Es wird gebrannter Kalk benutzt, weil erfahrungsmässig mehr Blei ausgebracht und bleiärmerer Stein und Schlacke gebildet wird.

Die Materialien der Beschickung werden auf dem Hüttenboden in der Nähe der Gicht lagenweise über einander gestürzt, und zwar in folgender Ordnung: gerösteter Stein, geröstete Bleierze, silberreiche Dürrerze, Kalk- oder Flussspath, Schlacken. Der Stein macht durchschnittlich 30 bis 40 Proc. des Ganzen aus, und eine in 24 Stunden durchzusetzende sogenannte Bleiarbeitsschicht enthält:

3000	Kilo	Erz,
1000	„	Bleistein,
125	„	Kalk- oder Flussspath,
3750 bis 4500	Kilo	Schlacken.

Das Brennmaterial sind Kokes aus Plauenschen Steinkohlen. Sie geben über 20 Proc. Asche, und man verbraucht 1200 bis 1350 Kilo für jede Schicht. Man stürzt die Beschickung gegen die Brandmauer, die Kokes gegen die Vorwand, und schmilzt mit dunkler Gicht und einer Nase (von 0.09 bis 0.14 M. Länge).

Die bleiischen Zuschläge kommen insbesondere bei Gegenwart silberreicher Dürrerze in Betracht; sie werden erst kurz vor dem Abstechen gegen die beiden Winkel der Brandmauer hin aufgegeben, und zwar (für eine Schicht) 150 Kilo Glätte oder 200 K. Heerd.

Jeder Ofen erfordert einen Schmelzer, einen Gehülfen und einen Arbeiter, welche in 12stündigen Schichten arbeiten. Von 6 zu 6 Stunden wird abgestochen. Nach jedem Abstich lässt man etwas Stein im Heerd, um das Ansetzen von Schlacken zu verhindern. Diese letztere wird von Zeit zu Zeit abgezogen.

Die Dauer einer Campagne ist durchschnittlich 10 Wochen, worauf die Verhüttung des in ihr producirtten Steins folgt.

Der beschriebene Schmelzprocess liefert Werkblei und Bleistein, welcher zum Unterschiede von dem im Flammofen entstehenden als „Schachtofen-Bleistein“ bezeichnet wird. Sehr häufig entsteht aber noch als Zwischenproduct eine an Arsen und Eisen reiche Speise, von welcher später noch die Rede sein wird. Ausserdem Schlacken. Der Stein wird nach dem Erstarren vom Werkblei abgehoben, nachdem zuvor der ihn bedeckende Schlacke entfernt ist. Das Werkblei wird in Formen gegossen.

Schachtofen-Werkblei. Seine mittlere Zusammensetzung ist nach Th. Richter:

	Muldener Hütte.	Halsbrücke.
Blei	97·56	96·69
Silber	0·45	0·53
Kupfer	0·57	0·20
Eisen	0·07	0·06
Arsen)	1·52	{1·30
Antimon)		
	<hr/> 100·19	<hr/> 99·49

Sein Silbergehalt liegt in der Regel zwischen 5 und 6 T. Thln.

Es wird im Flammofen raffinirt und sodann pattinsonirt, wodurch Reichblei mit doppeltem Silbergehalt zum Abtreiben gewonnen wird.

Eine Probe des raffinirten Bleies enthielt nach Richter:

Blei	98·46
Silber	0·64
Kupfer	0·22
Eisen	0·05
Arsen	0·14
Antimon	0·30

99·81

Schachtofen-Bleistein. Jeder Abstich liefert etwa 100 Kilo. Er enthält im Durchschnitt 20 Proc. Blei, 10 Proc. Kupfer und 2 T. Thle. Silber. Von den Steinen aus früherer Zeit liegen Analysen von Plattner vor:

- I. Veränderter (umgeschmolzener) von Muldenerhütte.
- II. Desgleichen Flammofen-Bleistein von dort.
- III. Desgleichen Schachtofen-Bleistein von Halsbrücke.
- IV. Aus nickel- und kobalthaltigen Erzen, von Halsbrücke.

	I.	II.	III.	IV.
Schwefel	21·31	19·85	22·85	17·55
Blei	20·25	23·29	21·81	31·10
Eisen	27·05	36·02	37·20	37·47
Kupfer	27·61	15·28	12·94	4·81
Nickel (Co)	1·01	2·33	0·54	1·9
Zink	0·23	0·13	1·44	2·75
Silber	0·117	0·121	0·10	0·14
Arsen	0·65	1·25	0·73	1·28
Antimon	1·00	0·85	0·72	1·00
Kohle	—	—	—	1·20
	<hr/> 99·22	<hr/> 99·12	<hr/> 98·33	<hr/> 99·26

Der Process des „Veränderns“ bestand darin, dass man den gerösteten Rohstein mit dem Vierfachen an Schlacken und bleiischen Zu-

sätzen (Geschur) über einem Schachtofen verschmolz, und neben Werkblei einen veränderten Bleistein gewann, in welchem sich der Kupfergehalt ansehnlich concentrirt hatte, während ein Theil des Bleies und mit ihm des Silbers sich reducirte.

Die vorher angeführten Analysen beziehen sich auf Steine, welche weniger Schwefel enthalten, als die Metalle zur Bildung der gewöhnlichen Sulfurete PbS , FeS , Cu^2S etc. erfordern. Es muss also neben FeS auch eine gewisse Menge Fe^2S vorhanden sein. Die Rechnung ergiebt für I.:

Schwefel	Schwefel
$PbS = 3.13$	$Cu^2S = 6.96$
$FeS = 5.00$	$Fe^2S = 5.00$
$(Zn, Ni)S = 0.62$	$Ag^2S = 0.02$
8.75	11.98

so dass dieser Stein als



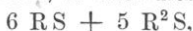
zu bezeichnen ist, falls er kein metallisches Blei oder Kupfer enthält.

IV. Für diesen schwefelarmen Stein erhält man das Resultat, dass nach Annahme von Cu^2S , ZnS , NiS und PbS nicht einmal so viel Schwefel vorhanden ist, um sämmtliches Eisen in Fe^2S zu verwandeln. Dieser Stein enthielt also entweder metallisches Blei oder Speise (Eisen und Arsen, Antimon) beigemischt.

Eine Probe des in neuerer Zeit producirtten Bleisteins enthält nach einer von Behrend in meinem Laboratorium ausgeführten Analyse:

Schwefel	23.04
Eisen	40.00
Blei	21.69
Kupfer	10.07
Nickel	1.04
Zink	1.65
Mangan	0.31
Antimon	1.26
Arsen	0.34
	99.40

Bei der Berechnung von PbS , Cu^2S und der übrigen RS und R^2S^3 bleiben $Fe : S = 3 : 2$ Atomen, so dass dieser Stein als



worin $R = \frac{1}{4} Pb$ und $\frac{3}{4} Fe$ (Zn, Ni), $R^2 = \frac{1}{4} Cu^2$ und $\frac{3}{4} Fe^2$, betrachtet werden kann.

Um zu untersuchen, ob der Stein neben PbS metallisches Blei enthalte, wurde das feine Pulver mit Essigsäure unter dauerndem Durchleiten von Luft gekocht. Es entwickelte sich kein Schwefelwasserstoffgas, aber aus der braunrothen Flüssigkeit liessen sich 11.04 bis 11.56 Proc. Blei abscheiden.

Dieser Versuch beweist, dass der Bleistein entweder die Hälfte des Bleies als Metall, oder dass er Pb^2S enthält, welches sich in PbS und Pb zersetzt.

Nimmt man ersteres an, so ist bei der Berechnung $Fe:S = 4:3$ At., also 2 FeS gegen Fe^2S vorhanden, und es sind die Schwefelmengen für

Pb S . . . 1·67	Cu ² S . . . 2·54
RS . . . 1·51	Fe ² S . . . 5·77
Fe S . . . 11·55	8·31
14·73	

das Ganze also nahezu

$$2 \left\{ \begin{array}{l} \frac{7}{9} Fe S \\ \frac{1}{9} Pb S \\ \frac{1}{9} RS \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \frac{2}{3} Fe^2 S \\ \frac{1}{3} Cu^2 S \end{array} \right\}$$

Im zweiten Falle hätte man:

Schwefel	
RS . . . 1·51	Pb ² S . . . 1·67
Fe S . . . 11·55	Cu ² S . . . 2·54
13·06	5·77
	9·98

also etwa

$$6 \left\{ \begin{array}{l} \frac{8}{9} Fe S \\ \frac{1}{9} RS \end{array} \right\} + 5 \left\{ \begin{array}{l} \frac{7}{12} Fe^2 S \\ \frac{1}{4} Cu^2 S \\ \frac{1}{6} Pb^2 S \end{array} \right\}$$

Bleischlacken. Etwa 73 Proc. der Beschickung kommen als Schlacken aus dem Ofen. Sie sind schwarz, matt oder wenig glänzend, dünnflüssig, und enthalten im Durchschnitt 5 bis 6 Proc. Blei und 0,2 T. Thle. Silber.

Analysen von älteren Schlacken:

I. und II. Muldenerhütte. Plattner. III. Dieselbe. Amburger (in meinem Laboratorium). Von neueren: IV. und V. Durchschnittsproben von Muldener- und Halsbrückner-Hütte. Th. Richter.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kieselsäure	35·16	43·26	43·26	27·05	28·14
Thonerde	1·06	3·20	5·62	6·85	5·78
Eisenoxydul	38·25	33·15	46·95	41·21	37·23
Bleioxyd	7·11	5·64	2·60	3·90	7·35
Zinkoxyd	8·06	7·83	1·91	8·62	7·60
Kupferoxyd	0·73	0·61	0·25	1·00	0·50
Kalk	5·96	5·41	—	8·84	7·68
Baryt	—	—	—	—	3·50
Magnesia	—	0·71	0·45	0·90	0·63
Schwefel	3·30	0·32	1·26	3·53	2·47
	99·63	100·13	101·70	101·90	100·88

Sie enthalten* also gewiss immer eine gewisse Menge Stein. Zieht man die dem Schwefel als RS entsprechenden Mengen Metall ab, so sind namentlich IV. und V. Singulosilicate.

Neuere Schachtöfen. Man hat neben den beschriebenen in späterer Zeit den Stolberger und den siebenförmigen Ofen versucht.

Der Stolberger Ofen. Der Heerd hat einen trapezoidalen Querschnitt. In der Höhe der Formen ist die Brandmauer 1·32 M., die Vorwand 0·64 M. breit. Der Ofen besitzt 4 Wasserformen an der Rückwand, die nicht parallel, sondern so gestellt sind, dass ihre Axen die Mitte der obern Linie des Vorheerdes treffen würden. Dieser letztere erstreckt sich 0·28 M. über die Vorwand hinweg. Der Heerd liegt 0·56 M. unter den Formen, und die Schachthöhe von letzteren bis zur Gicht beträgt 3·63 M. Vorwand und Brandmauer sind parallel, und 0·71 M. entfernt.

Ein solcher Ofen verschmilzt in 24 Stunden etwa 10 000 Kilo geröstetes Erz, 5000 K. gerösteten Stein, 500 K. Kalk und 17 500 K. reiche Bleischlacken mit einem Aufwand von 3300 K. Kokes. Die resultirenden Schlacken sollen 2 Proc. Blei enthalten.

Der siebenförmige Ofen ist ein Schachtöfen nach dem Princip des Sefström'schen Gebläseofens mit cylindrischem Schacht und von folgenden Dimensionen:

Durchmesser in der Ebene der Formen	1·56 M.
Desgl. an der Gicht	2·12 „
Höhe von den Formen bis zur Gicht	5·66 „
Tiefe des Gestells (Stümpfs)	0·61 „

Er besitzt sieben Wasserformen, je eine auf einer Fläche des achtseitigen Mantels, während die achte für den Vorheerd bestimmt ist. Jede Düse hat 0·06 M. Durchmesser, so dass in jeder Minute etwa 24·73 Cub.-Met. Luft von gewöhnlicher Spannung in den Ofen gelangen können. Zum Aufgeben der Beschickung dient ein Apparat ähnlich dem bei Eisenhöfen. Die Schlacken werden nach Bedürfniss von Zeit zu Zeit durch zwei Stichöffnungen in einen eisernen Kasten abgelassen und enthalten 0·5 bis 1·5 Proc. Blei. Ein derartiger Ofen verschmilzt in 24 Stunden eine Beschickung aus

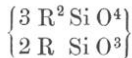
18 500 Kilo Erz,
7 500 „ geröstetem Stein,
2 000 „ Bleigekrätz,
1 000 „ Kalk,
16 000 „ Schlacken,
<hr/>
45 000 Kilo

und verbraucht 4500 K. Kokes.

Eine Schlacke von normalem Ofengange enthielt:

		Sauerstoff
Kieselsäure	32·50	17·33
Thonerde	2·13	0·99
Eisenoxydul	40·00	8·89
Manganoxydul	3·51	0·79
Kalk	4·95	1·41
Magnesia	0·97	0·39
Baryt	4·46	0·46
Zinkoxyd	8·50	1·68
Bleioxyd	0·99	0·07
Kupferoxyd	0·22	0·04
Schwefel	2·18	1·09
	100·41	

Nach Abrechnung von RS ist das Sauerstoffverhältniss 13·63 : 17·33 = 1 : 1·27, die Schlacke ist daher ein Gemenge von Singulo- und Bisilicaten,



Es ist bemerkenswerth, dass ein ähnlicher Ofen mit sieben Formen, jedoch von rechteckigem Querschnitt, bereits im vorigen Jahrhundert durch v. Reden auf dem Harz eingeführt war, und täglich 8000 K. Blei producirt haben soll. Der Stein, dessen Menge viel geringer als sonst war, enthielt 6 bis 8 Proc. Blei, die Schlacke 1·5 bis 2 Proc. — Die mangelhaften Gebläsevorrichtungen jener Zeit und das Wegschmelzen des Gesteins scheinen diesen Versuch abgebrochen zu haben¹⁾.

Die Bleisteinarbeit.

Wie oben angeführt, wird der durch die Bleiarbeit erhaltene Stein, nachdem er geröstet worden, mit Zusatz kupferhaltiger Erze von Neuem auf (kupferhaltiges) Werkblei und Stein verschmolzen, in welchem letzteren das Kupfer sich allmählig concentrirt. Diese Arbeit erfolgt in Schachtöfen der beschriebenen Art, jedoch mit horizontal liegenden Düsen. Man macht die Besckickung aus

100 Thln. geröstetem Bleistein,	
20 „ „ Kupfererz,	
24 „ „ Glättfrischschlacken,	
4 „ „ Flussspath,	
50 bis 60 „ „ Schlacken der Bleisteinarbeit.	

Man verschmilzt 5500 Kilo Stein = 11 000 K. Besckickung in 24 Stunden, und erhält 900 bis 1000 K. kupferhaltiges Werkblei mit 7·5 T. Thln.

¹⁾ Bergmänn. Journ. 1788. Freiberg.

Silber, und 1500 K. Kupferstein mit 30 Proc. Kupfer und 1·8 T. Thln. Silber, sowie eine gewisse Menge Speise.

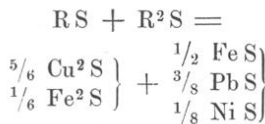
Eine frühere Analyse Ihle's des Kupfersteins von Halsbrücke hatte gegeben:

Schwefel	21·00
Kupfer	36·20
Blei	24·80
Eisen	15·20
Nickel (Zn)	2·64
Silber	0·16
	100

Besteht er aus Pb S, Fe S und Cu²S, so enthält er 8·4 Proc. metallisches Kupfer. Oder aber er ist:

Cu ² S	45·33
Pb S	28·64
Ni S	3·96
Fe S	13·26
Fe ² S	8·69
	99·88

entsprechend



Ein in den letzten Jahren auf Muldener Hütte gefallener Kupferstein ist in meinem Laboratorium von Schirbach analysirt worden:

Schwefel	22·01
Kupfer	31·91
Blei	24·36
Eisen	17·00
Nickel (Co)	1·09
Zink	0·90
Mangan	0·73
Antimon	2·13
Arsen	0·60
	100·73

Er entspricht annähernd der Formel



worin $R = \frac{5}{9} \text{Fe}, \frac{1}{3} \text{Pb}, \frac{1}{9} \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Mn}$, und $R^2 = \frac{5}{6} \text{Cu}$ und $\frac{1}{6} \text{Fe}$ ist.

Der Kupferstein wird concentrirt, d. h. er wird zerschlagen, geröstet und mit denselben Zuschlägen wie vorher geschmolzen. Auch hierbei

entsteht neben dem Stein (Spurstein) etwas Werkblei, sowie Schwarzkupfer und auch wohl Speise.

Nach Reich enthält der Spurstein:

Schwefel	18·01
Kupfer	53·88
Blei	12·32
Eisen	10·39
Nickel (Co, Zn)	1·18
Arsen (Sb)	1·53
	<hr/>
	97·31

Hier müssen 15·85 Proc. Kupfer metallisch beigemengt sein, denn wenn bloss Sulfurete vorhanden wären, würde das Schwefeleisen Fe^3S sein.

Die weitere Behandlung dieser bleihaltigen Kupfersteine wird später abgehandelt werden.

Das Blei lässt man gegen Ende der Campagne, zusammen mit Stein, Kupferkies, Glättfrischschlacken, ein wenig Fluss- und Schwerspath nochmals durch den Ofen gehen.

Verhüttung der Speise. — Dieses Zwischenproduct bildet sich bei der Bleiarbeit und der Bleisteinarbeit, und lagert sich über dem Werkblei und unter dem Stein als krystallinische, grossblättrige, weisse und spröde Masse von starkem Metallglanz ab. Ihre Zusammensetzung scheint sehr veränderlich zu sein. Eine in früherer Zeit auf Muldener Hütte bei der Bleiarbeit gefallene, von röthlich-weisser Farbe und gestrickter Oberfläche enthält nach Dellmann (I.) und eine von dem Betrieb in neuerer Zeit stammende nach Rating (II.) (in meinem Laboratorium):

	I.	II.
Schwefel	2·45	3·93
Arsen	23·74	29·36
Antimon	—	0·36
Eisen	60·49	52·48
Nickel }	6·63	2·97
Kobalt }		1·10
Kupfer	5·95	4·98
Blei	—	3·91
Zink	—	0·21
	<hr/>	<hr/>
	99·26	99·30

Solche Speise wurde geröstet und mit bleiischen Producten geschmolzen, um ihren Silbergehalt als Werkblei abzuscheiden. Dadurch erhielt man dann eine concentrirte nickelreichere Speise sowie etwas Stein.

Die von der Bleisteinarbeit herstammende soll bis 40 Proc. Kupfer,

ausserdem 10 Proc. Blei, 2·5 Nickel und Kobalt und 5 T. Thle. Silber enthalten. Sie wird mit 50 Proc. Heerd, 150 Proc. Schlacken von der Concentration des Kupfersteins im Flammofen (unter Anwendung von Schwerspath und Quarz) und mit 10 Proc. Schwerspath umgeschmolzen, wobei sie Werkblei, eine concentrirte 12 Proc. Nickel und Kobalt enthaltende Speise und Stein giebt. Hat sich eine hinreichende Menge solcher Speise gesammelt, so schmilzt man sie mit dem Vierfachen an Bleiglätte, dem Dreifachen an Glättfrischschlacken und 10 Proc. Schwerspath, welche Operation mit dem Product wiederholt wird. So gelangt man endlich zu einer Speise mit 18 Proc. Kupfer, 12·65 Nickel, 1·84 Kobalt und 0·3 T. Thle. Silber, und diese wird in einem kleinen Flammofen mit 50 bis 60 Proc. Schwerspath und 20 bis 25 Proc. Quarz umgeschmolzen, so dass ihr Nickel- und Kobaltgehalt jetzt 40 bis 44 Proc. ausmacht.

Das Schlackenschmelzen.

Unter den Freiburger Erzen ist ein grosser Theil relativ arm an Blei und Kupfer, jedoch silberhaltig und sehr reich an Quarz (Dürreerze). Sie lassen sich mit Vortheil nur verhütten, indem man sie mit basischen bleihaltigen Schlacken behandelt, deren Blei- und Silbergehalt gleichzeitig gewonnen wird. So ist die Schlackenarbeit eine für Erze und Schlacken gemeinsame.

Die Schlacken stammen von sämtlichen früher beschriebenen Processen. Die Bleischlacken wurden S. 211 besprochen. Von Bleisteinschlacke lässt sich nur eine Analyse von Brooks (in meinem Laboratorium) anführen, die allerdings ein Product aus früherer Zeit betrifft:

Kieselsäure	25·05
Eisenoxydul	61·08
Thonerde	4·33
Kalk	3·02
Bleioxyd	2·67
Magnesia	0·85

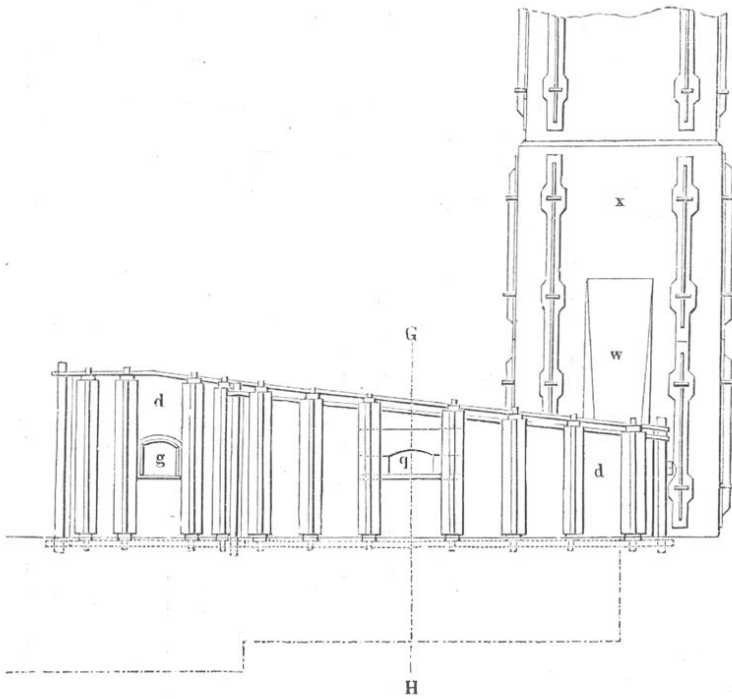
100

Auch diese Schlacke ist ein Singulosilicat.

Ein wesentlicher Theil der Beschickung sind Zuschlagerze, d. h. an Schwefel- und Arsenikkies und Zinkblende reiche Erze, welche den Schwefel liefern, der Blei, Kupfer und Silber in einem Stein ansammelt. Um aber nicht zuviel und zu armen Stein zu erhalten, röstet man zuvor einen Theil derselben und sucht so namentlich das Zink in die Schlacke überzuführen.

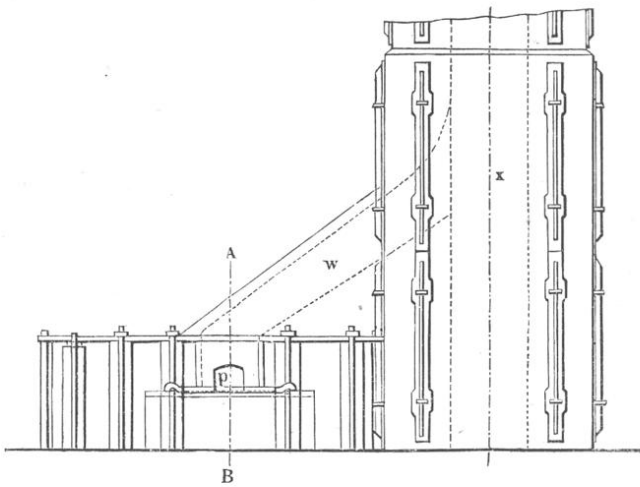
Die Arbeit erfolgt in Flammöfen, ähnlich den Röstöfen der Walliser Kupferhütten.

Fig. 100.



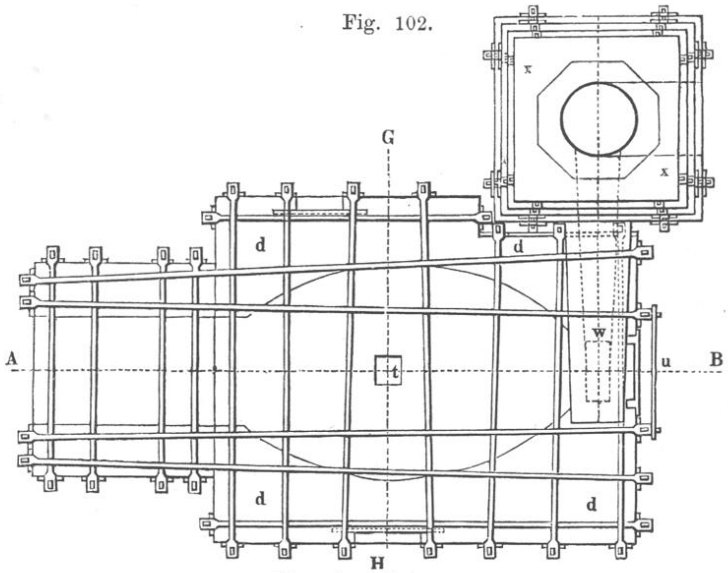
Seitenansicht. -

Fig. 101.



Ansicht nahe der Esse.

Fig. 102.



Obere Ansicht.

Fig. 103.

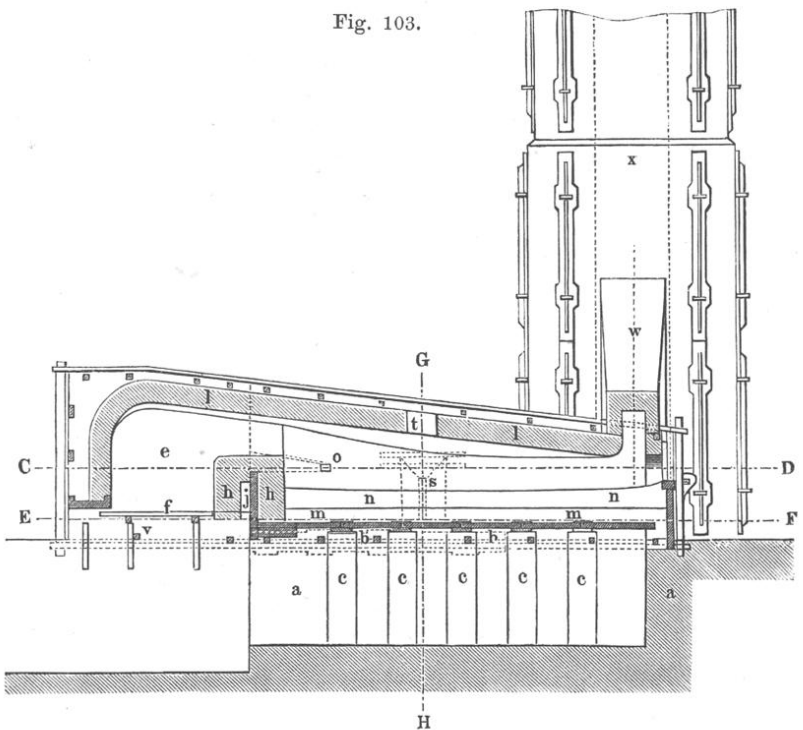
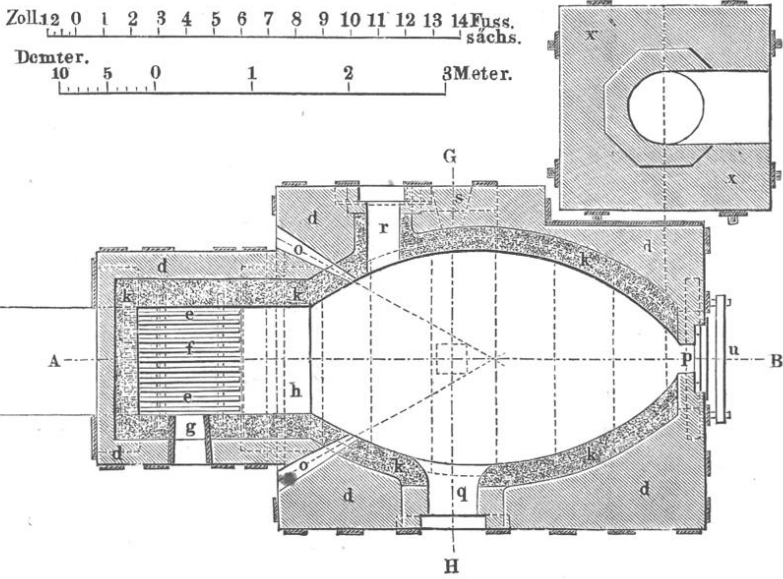
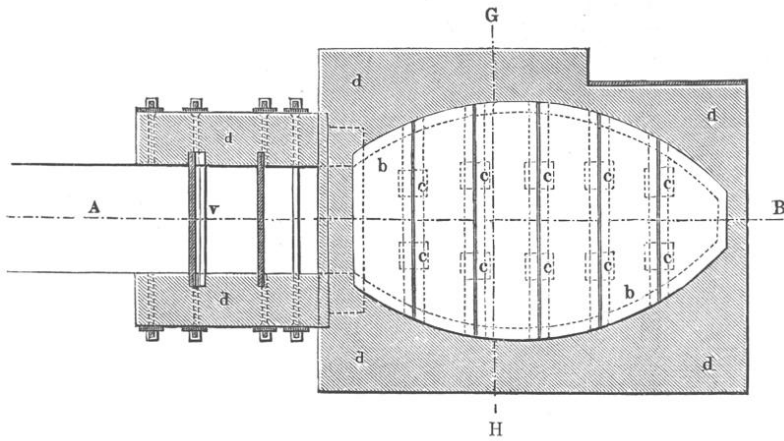
Senkrechter Durchschnitt nach *AB* in Fig. 104.

Fig. 104.



Horizontal-Durchschnitt nach *CD* in Fig. 103.

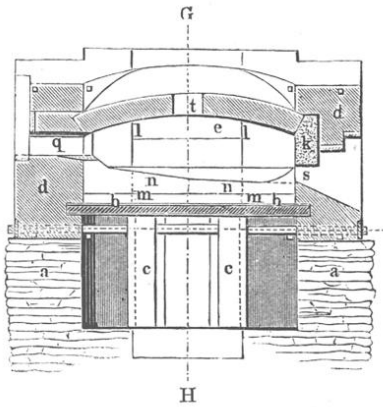
Fig. 105.



Derselbe nach *EF* in Fig. 103.

aa Grundmauer. — *b, b* Eisenplatten unter dem Heerd des Ofens. — *c, c* Pfeiler, auf denen *b* ruhen. — *d, d* Aussenmauer von hart gebrannten Steinen. — *e, e* Feuerraum. — *f* Rost. — *g* Feuerthür. — *h, h* Feuerbrücke von feuerfestem Stein. — *i* Oeffnungen zum Durchströmen von Luft durch die Feuerbrücke, um sie zu schützen. — *k* Feuerfeste Futterung aus calcinirtem Quarz und Thon. — *l, l* Gewölbe aus feuerfesten Steinen. — *m* Steinheerd. — *n, n* eine Schicht von Quarz und Chamotte, unmittelbar unter der eigentlichen Heerdsole, welche durch Einschmelzen von Schachtofenschlacken und

Fig. 106.

Senkrechter Durchschnitt nach *GH*.

Quarz hergestellt wird. — *o* Oeffnungen für den Luftzutritt. — *p* Arbeitsthür. — *q, r* Seitenöffnungen mit Thüren. — *s* Stichöffnung. — *t* Oeffnung zum Eintragen der Beschickung. — *u, v* Eisen zum Auflegen des Gezähes. — *w* Zugcanal. — *x* Esse, aus hartgebrannten Steinen, durch ein Gemisch aus Quarz und Thon fest verbunden.

Zum Schutz und zur Festigkeit dient die äussere Armirung von Eisenplatten und Schienen.

Auf der Arbeitsseite befinden sich Sandformen in der Hüttensohle zur Aufnahme der Schlacken gleichwie 0·56 M. lange, 0·28 M. breite und eben so hohe Eisenformen zur Anfertigung von Schlackensteinen. Vor der Stichöffnung stehen rectangularäre eiserne Gussformen für den Stein, welche abgestumpften umgekehrten Pyramiden gleichen, in einer Reihe dicht neben einander, deren Ränder mit Ausschnitten versehen sind, so dass der flüssige Stein sie durch Ueberfließen der Reihe nach füllt. Durch Einhängen eiserner Haken wird es leicht, ihn nach dem Erstarren herauszuziehen.

Eine Charge ist = 1500 Kilo. Sie besteht aus 1000 K. Bleischlacken, 250 K. rohen und 250 K. gerösteten Dürr- und Zuschlagerzen. Zuerst bringt man die Schlacken durch eine Oeffnung im Gewölbe auf den Heerd, sodann das Erz (fehlt es an Quarz, so fügt man davon hinzu). Das Ganze wird so ausgebreitet, dass es hauptsächlich zunächst der Feuerbrücke liegt; alle Thüren sind fest verschlossen; der Rost wird gereinigt und das Feuer verstärkt. Nach 2½ Stunden ist die Masse im Fluss und wird durchgearbeitet. Nachdem die Arbeitsthür wieder verschlossen, feuert man ¼ Stunde stark, worauf man die Schlacken so viel wie möglich abfließen lässt, worauf eine zweite und dann eine dritte Charge

auf den Heerd gebracht wird. Erst jetzt sticht man den Stein ab (in 24 Stunden zwei- bis dreimal). Nach dem Erkalten schlägt man ihn in faustgrosse Stücke und röstet ihn in Haufen oder Oefen.

Der Flammofen consumirt in 24 Stunden etwa 5700 K. nicht backende Steinkohlen, und eine Campagne dauert im Durchschnitt ein Jahr, worauf der Heerd reparirt werden muss.

Die Menge des Steins ist in 24 Stunden = 2000 Kilo. Er enthält 8 bis 10 Proc. Blei, 4 bis 5 Proc. Kupfer und 1·5 bis 2 T. Thle. Silber. Er ist schwarz, körnig-blättrig, und um so strengflüssiger, je mehr Schwefelzink er enthält, mit dessen Menge auch die Schwierigkeit des Röstens zunimmt. Es wird behauptet, dass dieses Schwefelmetall sich im Stein häufig in durchscheinenden Partikeln ausgesondert finde, und dass Octaëder von Magneteisen darin vorkommen, was vielleicht ein Irrthum ist, da auch die Sulfurete regulär krystallisiren, und man nicht recht begreift, warum oxydirtes Eisen bei den Schwefelmetallen geblieben sein soll.

Die Zusammensetzung des Steins wird folgendermaassen angegeben:

Schwefel	23·43
Eisen	53·81
Blei	7·35
Zink	7·65
Kupfer	3·87
Arsen (Sb)	0·84
Kieselsäure	2·11
	<hr/>
	99·06

Zieht man die Kieselsäure als Fe^2SiO_4 ab, so bleiben 45·37 Eisen, und der Stein enthält

8·49 Pb S =	1·14 S
11·47 Zn S =	3·82 S
4·85 Cu^2S =	0·98 S
23·75 Fe S =	8·63 S
38·89 Fe^2S =	8·64 S
	<hr/>
	23·21

Er ist dann $3 \text{RS} + 2 \text{R}^2\text{S}$

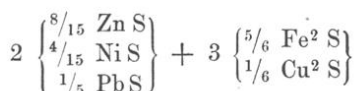
oder

$$3 \left\{ \begin{array}{l} \frac{2}{3} \text{Fe S} \\ \frac{1}{4} \text{Zn S} \\ \frac{1}{12} \text{Pb S} \end{array} \right\} + 2 \left\{ \begin{array}{l} \frac{9}{10} \text{Fe}^2 \text{S} \\ \frac{1}{10} \text{Cu}^2 \text{S} \end{array} \right\}$$

Ich habe eine Probe in meinem Laboratorium von Rating untersuchen lassen, welcher fand:

Schwefel	23·34	S	
Eisen	41·13	= 11·75	= 52·88 Fe ² S
Blei	11·73	1·82	
Zink	10·19	5·09	
Kupfer	9·11	2·30	
Nickel	4·41	2·43	
Antimon	0·23	0·09	
	100·14	23·48	

Dem Schwefelgehalt zufolge würde dieser Stein gar kein FeS enthalten können, und

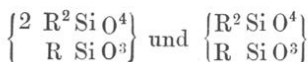


sein.

Die Schlacke ist krystallinisch, grünlich oder bräunlich-schwarz, schwach glänzend, hat ein V.-G. = 3·70 bis 3·86, und enthält nach Durchschnitts-Analysen von Richter:

	Muldenener Hütte.	Halsbrückner Hütte.
Kieselsäure	34·30	36·04
Thonerde	4·05	5·38
Eisenoxydul	41·96	42·60
Zinkoxyd	7·75	4·66
Kalk	7·45	6·29
Magnesia	1·30	1·71
Bleioxyd	0·98	1·34
Kupferoxydul	0·15	0·24
Schwefel	0·80	1·47
	99·34	99·73

Diese Schlacken sind Gemenge von Singulo- und Bisilicaten, den Verhältnissen



ungefähr entsprechend.

Sie werden als Baumaterial verwerthet.

Schon im Jahre 1854 versuchte man, den hohen Zinkgehalt des Steins, welcher denselben strengflüssig macht und seine Röstung erschwert, durch Zusatz gerösteter Kiese, d. h. Eisenoxyd, und Kohlenklein nebst etwas Flussspath zu verringern¹⁾. In der That zersetzte das Eisen viel Schwefelzink und das Zink wurde verflüchtigt. Die Analyse zweier unter gleichen Verhältnissen erhaltener Steine, der zweite mit den erwähnten Zuschlägen, ergab:

¹⁾ Plattner: B. H. Ztg. 1854. Nr. 11.

	a.	b.
Eisen	36·55	46·54
Zink	13·10	4·65
Blei	9·32	7·98
Kupfer	5·21	6·70

Die Untersuchung der Schlacken im letzten Falle lieferte nach Richter:

Kieselsäure	36·08
Thonerde	3·36
Eisenoxydul	41·80
Zinkoxyd	6·66
Kalk	7·96
Magnesia	1·01
Bleioxyd	0·73
Kupferoxydul	0·18
Schwefel	1·92
	99·50

Die Schlacke hatte also noch die frühere Zusammensetzung.

Allein der Process wurde dadurch verzögert, die Schlacke dickflüssig, ihre Trennung vom Stein schwierig, so dass man später den hohen Zinkgehalt durch ein möglichst starkes und vollständiges Rösten der Kiese zu beseitigen gesucht hat.

Beim Aufbrechen der Flammöfen nach längerer Campagne finden sich einzelne krystallisirte Producte, welche Plattner und Scheerer untersucht haben ¹⁾.

I. In regulären Formen krystallisirter Stein von gelber Farbe. II. Blättrige bleigraue Masse.

	I.	II.
Schwefel	33·33	17·40
Eisen	41·65	0·36
Kupfer	20·36	41·93
Blei	1·71	38·60
Nickel	1·18	—
Silber	0·09	1·10
Antimon	0·96	0·65
	99·28	100·04

I. ist im Wesentlichen $\text{FeS} + 5 \text{Cu}^2\text{S}$, ähnlich vielen Kupfersteinen.

II. ist $\text{PbS} + 2 \text{Cu}^2\text{S}$.

Ausserdem wurde Schwefelblei, Magneteisen und haarförmiges Silber beobachtet.

¹⁾ B. H. Ztg. 1855, 111 u. 303.

Ueber die Theorie der Freiburger Bleihüttenprocesse.

Percy macht darauf aufmerksam, dass es an vollständigen und vergleichenden analytischen Untersuchungen der einzelnen Processe fehle, und dass ältere Angaben nicht immer mit Sicherheit auf spätere bezogen werden dürfen, weil die Beschickungen sich ändern und auch in der Leitung der Arbeiten, besonders durch Einführung anderer Schmelzapparate, Gründe für eine Aenderung in der Natur der Producte liegen. Nichtsdestoweniger sind die Vorgänge der drei Hauptarbeiten hinreichend klar und verständlich.

Der Hauptpunkt, auf welchen alle einzelnen Operationen hinausgehen, ist der: das Schwefelblei der Erze zu reduciren, und in dem Blei zugleich den Silbergehalt der sonst noch vorhandenen Silberverbindungen zu sammeln. Nun haben wir gesehen, dass die zur Bleiarbeit bestimmten Erze zuvor geröstet werden, bis sie nur noch 5 Proc. Schwefel enthalten. Bei dem überwiegenden Gehalt an Schwefeleisen und der Leichtigkeit, mit welcher dasselbe durch Rösten sich oxydirt, ist es klar, dass beim Schmelzen des gerösteten Erzes mit Kalk und Schlacken, also mit sehr basischen Silicaten, sein Eisenoxyd, seine Erden und sein Quarz mit diesen zu einer schmelzbaren Schlacke zusammentreten werden, dass weniger Stein und mehr metallisches Blei sich bilden müssen, als wenn man, was allerdings möglich wäre, die Erze nicht rösten würde. Dass die Reduction des Bleies theils von der Wirkung des oxydirten und des geschwefelten Theils, theils von der reducirenden Wirkung des Ofens herührt, ist klar. Indem man aber nicht bloss Erz, sondern auch Steine mit ursprünglichen Bleigehalten von 10 und 20 Proc. im gerösteten Zustande verschmilzt, der als erdenfreies Erz betrachtet werden kann, kommt nun noch das beim Rösten oxydirte Eisen der Steine und Schlackenbestandtheile hinzu, und die partiell oxydirten Theile der Sulfurete von Blei und Kupfer gehen unter Abscheidung von Blei in den neuen Stein über.

Da die Schlacken, welche aus der Bleiarbeit hervorgehen, im Wesentlichen dieselbe Natur haben, wie die als Zuschlag benutzten, so ist wohl anzunehmen, dass ihr Effect mehr ein mechanischer ist. Denn offenbar treten die noch unverbundenen Oxyde, die Kieselsäure, das Eisenoxydul und die Erden, leichter mit dem schon vorhandenen Silicat zusammen, als wenn sie selbst erst durch die Hitze zu einem solchen werden müssten.

Vieles von dem Gesagten findet auch auf die Bleisteinarbeit Anwendung. Der geröstete Stein kommt mit Bleioxyd enthaltenden Schlacken in der reducirenden Atmosphäre des Schachtofens in Berührung; kupfer- und silberhaltige Erze werden beigefügt. Mithin muss viel Blei reducirt werden, jedoch nur wenig Kupfer, da es nicht an Schwefel für dasselbe fehlt. Denn das im Stein noch vorhandene Schwefeleisen sowie das der Erze liefert dem Kupfer den Schwefel und geht in oxydirter Form in die

Schlacken, welche deshalb überwiegend Eisensingulosilicat sind. Diese Reaction spielt zugleich eine Hauptrolle bei der weiteren Concentration des Steins, welche dem Spuren der Kupfersteine vollkommen analog ist.

Das Schlackenschmelzen bringt Erze, die viel Erden und Quarz, aber auch viel Schwefeleisen enthalten, mit bleioxydhaltigen Schlacken in Wechselwirkung. Obwohl jene zum Theil geröstet sind, ist doch noch genug Schwefel vorhanden, um Blei, Kupfer, Silber etc. in Form von Stein zu erhalten, während der Quarzgehalt der Grund sein muss, dass hierbei kein reines Singulosilicat entsteht. Der Nutzen des Flammofens für diesen Process dürfte nicht in seiner oxydirenden oder reducirenden Wirkung liegen, sondern darin, dass die Substanzen auf dem Heerd länger und vollkommener in Berührung bleiben, als es in einem Schacht-ofen möglich wäre.

Production und Verlust.

In der zweiten Hälfte des Jahres 1862 wurden 4 Mill. 897 050 Kilo ¹⁾ Schlacken mit folgenden Resultaten verschmolzen:

Kilo.	Bleigehalt.	Kupfer in Proc.	Silber in T. Thln.
4 897 050 Schlacken	240 530 K.	—	0·005
2 257 180 Dürrerze	—	—	0·505
144 980 Kupfererze	—	1·1	0·456
2 854 150 Zuschlagerze	—	0·007	0·156

Die Gesammtmenge war	Silber	Kupfer
aus den Schlacken. . .	1422·0 K.	19 740 K.
aus den Erzen	1655·92 „	2 300 „
	<hr/> 3077·92 K.	<hr/> 22 040 K.

Es wurden producirt:

K.	Blei	Silber	Kupfer
2 320 000 Stein, worin .	112 150 K.	3034·00 K.	46 400 K.
7 957 000 Schlacken, „ .	120 850 „	40·34 „	—
	<hr/> 233 000 K.	<hr/> 3074·34 K.	<hr/> 46 400 K.

Der Verlust war mithin:

An Blei	7530 K. = 3·1 Proc.
„ Silber	3·58 „ = 0·116 „

Carnot schätzt den Silberverlust auf 1·11, den Bleiverlust auf 19·27 Proc., was offenbar sich nicht auf die Schlackenarbeit, sondern nur

¹⁾ 4897·95 met. Tonnen.

auf sämtliche Processe allein beziehen kann. Nach v. Beust waren diese Grössen für 1865 1 Proc. und 15 Proc.

Verhüttung des Kupfersteins.

Wie wir früher sahen, liefert die Bleisteinarbeit ein Product, in welchem der Kupfergehalt der Erze sich concentrirt, in welchem aber zugleich noch Blei und Silber enthalten ist. Dieser Kupferstein wird durch Rösten und Schmelzen noch weiter concentrirt.

Das Rösten des feingepochten Steins geschieht in Flammöfen mit Doppelherd; das Schmelzen in den Flammöfen, wie sie für das Schlackenschmelzen dienen. Man bildet die Beschickung aus 900 bis 1250 K. Stein, von dem ein kleinerer Theil ungeröstet geblieben ist, und 5- bis 600 K. eines Gemenges aus Quarz und Schwerspath, in welchem jener die Hälfte bis zwei Drittel ausmacht, und setzt, wenn das Product zur Vitriolfabrikation dienen soll, Kohlenklein hinzu. In 24 Stunden werden 6 bis 7 solcher Chargen verschmolzen. Der concentrirte Stein, welcher das Product der Arbeit bildet, enthält 68 bis 75 Proc. Kupfer, 3 bis 8 Proc. Blei und 0·3 bis 5 Proc. Eisen. Eine Probe bestand nach Reich aus:

Schwefel	20·05
Kupfer	70·75
Blei	5·35
Eisen	1·55
Nickel	0·70
Arsen	1·35
	<hr/>
	99·75

Oder aus:

Cu^2S	88·60
PbS	6·18
FeS	2·44
NiS	1·05
As^2S^3	2·21

Neuerlich hält er 72 bis 73 Proc. Kupfer und nicht mehr als 0·3 Proc. Eisen.

Die barytreichen schweren Schlacken sind schwarz, glasglänzend und so gut schmelzbar, dass der Stein sich leicht von ihnen trennt. Sie enthalten 1 bis 3 Proc. Kupfer.

Eine Probe der Kupferstein-Concentrationsschlacke, aus den letzten Jahren stammend, enthielt nach der Analyse Schirbachs in meinem Laboratorio:

Kieselsäure	23·51
Eisenoxydul	26·96
Bleioxyd	19·01
Baryt	16·70
Kalk	3·27
Kupferoxyd	4·86
Zinkoxyd	2·58
Manganoxydul	1·23
Nickeloxyd	0·17
Magnesia	0·18
Thonerde	1·96
Schwefel	0·14
	100·57

Sie ist ein Singulosilicat.

Plattner erklärte die Function des Schwerspaths aus seiner leichten Zersetzbarkeit durch Kieselsäure und Schwefeleisen; es bildet sich ein Eisenoxydul-Barytsilicat, während das gleichzeitig entstehende Schwefelbaryum das oxydirte Kupfer in Sulfuret verwandelt.

Der kupferreiche Stein wird in Quantitäten von 400 Kilo im Flammofen erst acht Stunden vorgeröstet, dann vier Stunden gargeröstet. Er enthält dann Eisen und Kupfer als Oxyde, das Silber als Metall¹⁾, das Blei als Sulfat. Man bringt ihn in hölzernen mit Blei ausgekleideten Fässern mit Schwefelsäure (Kammersäure) von 1·49 bis 1·52, die mit gleichviel Wasser oder saurer Mutterlauge der früheren Arbeit verdünnt worden, zusammen. Die Fässer haben 1·22 M. Tiefe und 0·79 M. Weite. Durch ein bis auf den Boden reichendes Bleirohr wird Wasserdampf in die Flüssigkeit geleitet. Man stellt zwei Reihen solcher Fässer auf, die eine höher als die andere. Nachdem 200 K. verdünnte Säure in jedes Fass gebracht und Dampf eingelassen worden, trägt man 100 K. feingepulverten Stein allmähig und unter fleissigem Rühren ein, durch Zusatz von Wasser oder Mutterlauge beugt man der Abscheidung von Kupfersulfat vor, hält aber das V. G. der Flüssigkeit auf 1·38 bis 1·47. Nach vier bis fünf Stunden ist die Auflösung erfolgt; man lässt eine Stunde stehen, und zieht die klare Lauge in Klärgefässe ab. Auf den Rückstand lässt man eine 0·15 M. hohe Wasserschicht fließen, erhitzt durch Dampfleiten, und trocknet die Masse zuletzt. Dieselbe, etwa $\frac{1}{10}$ des Steins, besteht aus Bleisulfat, Silber, Kupfer und Eisenoxyd.

Die saure Flüssigkeit kommt in hölzerne, mit Blei ausgeschlagene Kästen von 2·33 M. Länge, 1·2 M. Breite und 0·6 M. Tiefe; über aufgelegten Holzlatten hängen gebogene Bleistreifen etwas in jene hinein, an welchen sich die Kupfervitriolkrystalle ansetzen, wozu sieben bis acht

¹⁾ Es scheint nicht nachgewiesen, ob auch noch Silbersulfat vorhanden ist. Dies würde jedoch aus der nachherigen Auflösung durch das Blei vollständig reducirt werden.

Tage gehören. Man löst sie in Wasser mit Hülfe von Dampf auf, so dass die Flüssigkeit 1·26 bis 1·28 wiegt, lässt die trübenden Theilchen sich absetzen, und wieder krystallisiren. Die Vitriolkrystalle werden auf Sieben mit kaltem Wasser schnell abgewaschen und getrocknet. Aus den Mutterlaugen und Waschwassern erhält man durch Abdampfen in Bleipfannen noch einen Antheil, während die erste Mutterlauge als Zusatz zur Säure beim Auflösen des Steins dient.

Nach der Angabe von Carnot wurden in sechs Monaten des Jahres 1862 103 765 Kilo Kupferstein mit 70 Proc. Kupfer zugleich mit 430 K. Kupfergekrätz von 60 Proc. auf diese Art verarbeitet. Man gewann 246 275 K. Kupfervitriol und 22 810 K. Rückstände, worin etwa 30 Proc. Blei, 4 bis 18 Proc. Kupfer und 12·74 bis 22·537 T. Thle. Silber. Den Proben zufolge betrug der Silberverlust 4·34 Proc., der Kupferverlust 3·52 Proc.

Uebersicht des dermaligen Zustandes der Freiburger Hüttenprocesse.

In den letzten Jahren sind die im Vorhergehenden beschriebenen Arbeiten grösstentheils umgestaltet worden, und man hat gesucht, die Vielheit der Operationen durch einen für alle Erze gemeinsamen Schmelzprocess zu ersetzen. Dies war aber nur dadurch möglich, dass man die Erze einer vollkommenen Vorbereitung unterzog, wobei die Nebenbestandtheile (z. B. Arsen) zur Benutzung gelangen¹⁾.

Die jetzt unterschiedenen Klassen sind folgende:

1. Kiese. — Hauptsächlich Schwefelkies; wenig Arsen, Zink nicht über 15 Proc., Kupfer höchstens 1 Proc. — Werden als Stuferz und Schlich verhüttet.

2. Bleierze. — Wie früher. Nur in Schlichform.

3. Kiesige Erze. — 15 bis 30 Proc. Zink führend.

4. Blende. — Mehr als 30 Proc. Zink.

5. Arsen- und Schwefelkiese. — Enthalten im Mittel 26 bis 28 Schwefel, 15 Arsen.

6. Arsenerze. — Im Durchschnitt 35 Proc. Arsen.

7. Bleiische Arsenerze. — Mit 18 bis 20 Proc. Blei und 12 Proc. Arsen.

Die meisten Erze sind silber- und selbst goldhaltig.

Die Röstprocesse.

Die Kiese (1.) werden als Stuferze in Kilns, als Schlich in Schüttöfen geröstet. In beiden Fällen sind lange Condensationswege zur Ver-

¹⁾ Die Darstellung ist insbesondere der Abhandlung von Kast und Bräuning: Mittheilungen über die Freiburger Hüttenprocesse in der Ztschr. f. B. H. S. 18, 183 (1870) entnommen.

dichtung der arsenigen Säure vorhanden, bevor die Gase in Bleikammern treten, um Schwefelsäure zu bilden.

Die jetzt gebräuchlichen und mit Rosten versehenen Kilns sind 3·14 M. hoch, im Schacht meist 2·19 M. breit und 1·56 M. tief; die für das Rösten des Bleisteins bestimmten sind 3·14 M. breit und 1·56 M. tief. Die Charge beträgt für die grösseren 900 bis 1000, für die kleineren 300 bis 600 Kilo, und da alle 12 Stunden einmal gezogen wird, so lassen sich in den Kilns in 24 Stunden 600 bis 2000 K. Erz rösten. Die Charge wird in Trichterwagen direct über die mit eisernen Deckeln versehenen Kilns gefahren.

Sowohl die Erze wie die Steine werden in den Kilns bis auf 8 Proc. Schwefel abgeröstet, und nur ein Theil wird nochmals in Wellnerschen Stadeln geröstet.

Die kiesigen Schliche röstet man auf Muldener Hütte in Schüttöfen; sie enthalten dann noch 12 bis 13 Proc. Schwefel. Dies und der Uebelstand, dass die Röstung nicht gleichförmig erfolgt, lässt die Schüttöfen vorläufig zwar noch beibehalten, doch aber auf einen Ersatz durch vollkommenere Apparate denken.

Auf Halsbrückner Hütte ist für kiesige Erze, die so bleihaltig sind, dass sie im Schüttofen sintern würden, die Stöckelröstung im Gebrauch. Die Schliche werden zu dem Ende mit 5 Proc. Thon angebatzt, den man mit saurer vitriolhaltiger Mutterlauge von der Kupferextraction annimmt, die Bälle werden scharf getrocknet, in Kilns auf 7 bis 8 Proc. Schwefel, und ausnahmsweise nochmals in Stadeln geröstet.

Die schon erwähnten Verdichtungskanäle der Röstöfen sind aus getheerten Ziegeln hergestellt und von sehr bedeutender Länge. Die Condensationskammern werden mit eisernen Platten gedeckt, man hat aber auch Bleikammern versucht und gefunden, dass sie eine sehr gute Abkühlung bewirken.

Die Bleierze, bestehend aus Glanzen mit mehr als 30 Proc. Blei und bleiischen Erzen mit weniger, werden unter sich und mit den in Schüttöfen gerösteten kiesigen Erzen gattirt, und das Ganze, welches im Durchschnitt 20 Proc. Schwefel und 20 bis 30 Proc. Blei enthält, wird in Fortschaufelungsöfen bis zum Sintern geröstet. Es sind das jene schon früher benutzten und S. 205 erwähnten Flammöfen mit doppeltem Heerd, welche, je nachdem sie aus zwei oder drei alten Oefen hergestellt sind, eine gesammte Heerdlänge von 14·75 bis 23·85 M. bei 1·73 bis 1·88 M. Breite, mithin eine Heerdfläche von 26·6 bis 39·4 Quadratmeter haben. Bei den neuen Oefen dieser Art ist die gesammte Heerdlänge 14·75 M., die Breite 2·04 bis 2·19 M., die Heerdfläche 31·22 Quadratmeter. Der Unterheerd ist auf beiden Seiten mit Arbeitsthüren, der Oberheerd mit einer auf Schienen beweglichen Bühne versehen.

Auf Halsbrückner Hütte hat man neuerlich wieder einfache (einheerdige) Oefen angewandt: Heerdlänge 15·06 M., Breite 3·14 M., Oberfläche 47·28 Quadratmeter. Man führt zu ihren Gunsten an, dass sie

weniger Reparaturen bedürfen, nicht mehr Kohlen verzehren und ebenso gut arbeiten.

Auch diese Oefen sind mit Condensationsapparaten versehen, und der Zug wird durch eine hohe Saugesse bewirkt (die Gase dienen nicht zur Schwefelsäurefabrikation).

In den Doppelofen gelangt eine Charge = 4 bis 6 Erzposten, jede zu 750 Kilo. Man breitet sie auf dem Heerd zu einer Höhe von 0.15 M. aus und lässt sie 18 Stunden im Ofen. In 24 Stunden werden 6000 K. geröstet. In dem einfachen Ofen werden 5 Chargen à 1200 K. behandelt, von denen gleichfalls alle drei Stunden eine gezogen wird, so dass in 24 Stunden 9600 K. geröstet werden.

Der Röstprocess wird in drei Perioden vollendet, innerhalb deren das Röstgut von einer Stelle des Heerdes zur zweiten und sodann zur dritten geschaufelt wird. In der ersten, welche die frische Erzpost empfängt, herrscht keine Glühhitze; in der zweiten beginnt Sinterung und in der dritten wird dieselbe vervollständigt. So bleiben 3 bis 6 Proc. Schwefel im Röstgut.

Ein kleinerer Ofen wird von fünf Mann, ein grosser einheerdiger von acht Mann bedient, welche in zwölfstündigen Schichten wechseln.

Man hat die Absicht, das Röstgut in diesen Oefen zuletzt bis zum Schmelzen zu bringen.

Die blendigen Kiese. — Es ist eine alte Erfahrung, dass der Zinkgehalt die Schmelzarbeiten sehr erschwert; deshalb sucht man ihn jetzt zuvor möglichst fortzuschaffen. Kiesige Erzsliche mit 15 bis 30 Proc. Zink werden zuerst auf Schwefel und Arsen verarbeitet, bevor man das Zink entfernt. Sie werden von der Hütte schlechter bezahlt als wenn sie zinkfrei wären; aber solche mit 30 Proc. und mehr Zink gelten als Zinkerze, und werden als Blende bezahlt.

Diese Erze unterliegen einem zweifachen Rösten: 1. In Schüttöfen, wobei die arsenige Säure condensirt, die schweflige in Schwefelsäure verwandelt wird. Sie enthalten dann noch 13 Proc. Schwefel. 2. In Fortschaufelungsöfen, und da sie nicht sintern, so lassen sie sich bis auf 1.5 Proc. entschwefeln.

Hierauf beschickt man sie mit Muffelrückständen von der Zinkfabrikation und mit Kokspulver, und erhitzt die Masse in Flammöfen bis zur Sinterung. Dadurch wird ein grosser Theil des Zinks reducirt und verflüchtigt, und man erhält in Condensationskanälen ein als Farbe brauchbares Zinkoxyd (Zinkgrau). Dennoch bleiben 10 Proc. Zink in der Masse. Ein Flammofen nimmt täglich 5 Chargen à 1500 K. Erz und Rückstände auf und consumirt 2000 K. Kohlen.

Arsenikfabrikate.

Rothglas (Realgar). Kiesige Erze werden gattirt, so dass sie die Kategorie Nro. 5 darstellen. Man bringt sie in Quantitäten von 30 K.

in 1·57 M. lange und 0·21 M. weite, mit Eisenblechvorlagen versehene Röhren, deren zwölf in einem Sublimirofen liegen, und erneuert die Beschickung alle zwölf Stunden. Die Rückstände enthalten nur 0·5 Proc. Arsen, aber 23 bis 24 Proc. Schwefel. Sie werden daher in Kilns oder Schüttöfen geröstet und gehen dann in die Schmelzarbeit.

Das in den Vorlagen befindliche Rohglas wird durch Umschmelzen in eisernen Kesseln geläutert. Durch Zusatz von Schwefel giebt man ihm die von den Abnehmern gewünschte Farbe. Es soll 75 Proc. Arsen und 25 Proc. Schwefel enthalten, eine Angabe, welche indessen wohl irrig ist, da das wirkliche Realgar auf 75 Arsen 32 Schwefel enthält, dies Rothglas also freies Arsen enthalten müsste.

Weisses Arsenikglas (arsenige Säure), wird zum kleinen Theil aus den Erzen Nro. 7, zum grössten Theil aus dem Flugstaub der Röstöfen gewonnen, dessen vorderste Antheile ausgeschlossen bleiben, weil sie an arsensauren Salzen reich sind.

Man bedient sich für die Röstung resp. Sublimation nicht mehr der Muffelöfen, sondern man hat Flammöfen mit Koksgasfeuerung eingerichtet, deren Heerd 4·39 M. lang und 3·14 M. breit ist. Zu beiden Seiten liegen je zwei Arbeitsthüren. Der Rost liegt 1·88 M. unter der Feuerbrücke und wird bis zum Niveau derselben mit Kokes gefüllt; durch besondere Luftkanäle werden die sich bildenden Gase verbrannt. Ein solcher Ofen fasst 900 K., und wird täglich viermal beschickt. Er ist natürlich mit besonderen Condensationsanlagen versehen, die eine Röhrentour von 250 M. einschliessen. Das Resultat der Arbeit ist theils Arsenikglas, theils Mehl.

Gelbes Arsenikglas. — Dies ist kein Operment, sondern lediglich weisses, mit 2 Proc. Schwefel geschmolzenes Arsenikglas.

Metallisches Arsenik. — Die Erze der Kategorie Nro. 6 werden in Gräupelform in Röhren in Galeerenöfen sublimirt. Das sublimirte Arsen soll frei von Schwefel sein. Die Rückstände kommen zur Schmelzarbeit.

Das Erzschnmelzen.

Nach Einführung der vorstehend angedeuteten Vorbereitungsarbeiten hat man für alle Erze einen gemeinsamen Schmelzprocess angenommen, zu welchem bleiische und kiesige Geschiebe zu nahe gleichen Theilen, sowie die Rückstände von den Entzinkungs- und Arsenikarbeiten kommen.

In dieser Weise wurden 1869 auf Muldener Hütte 16 Mill. 589 500 K. Erze mit einem Gehalt von 17·6 Proc. Blei und 0·6 Proc. Kupfer verschmolzen.

Die Arbeit wird in runden achtförmigen Schachtöfen ausgeführt. Ihr Schacht ist durchaus cylindrisch, hat einen lichten Durchmesser von

1·726 M. und von der Form zur Gicht eine Höhe von 3·84 M. Die Windpressung ist 0·026 bis 0·04 M. Quecksilbersäule.

Sind besondere Zuschläge nöthig, so bestehen sie in Kalk- oder Flusspath, um leichtflüssige basische Schlacken zu erhalten. Der Zusatz von Schlacken (der eigenen Arbeit) steigt mit dem Zinkgehalt der Beschickung (100 Proc. auf Muldener, nur 50 Proc. bei weniger zinkhaltigen Erzen auf Halsbrückner Hütte), und überhaupt sucht man möglichst viel Stein zu bilden, weshalb denn auch theils roher, theils schwach gerösteter Stein zugeschlagen wird.

Im Durchschnitt besteht die Beschickung aus:

	Muldener Hütte.	Halsbrückner Hütte.
Geröstetes Erz	100	100
Roher Stein	15	3·03
Stufkies a. d. Kilns	15	—
Schlacken	80 bis 100	50
Entzinkungsrückstand		3·338
Flusspath		0·35
Kalkspath		1·583
Schwerspath		0·145

In 24 Stunden setzt man auf der ersten 25000 bis 30000 K. Erz = 55000 bis 70000 K. Beschickung, auf der letzten 35000 K. Erz = 50000 K. Beschickung durch.

Die Producte sind Werkblei, Stein und Schlacke.

Das Werkblei, von dem täglich 7000 bis 8000 K. fallen, enthält 0·25 bis 0·30 T. The. Silber.

Der Stein enthält 15 Proc. Blei und 8 bis 12 Proc. Kupfer, so wie 0·075 bis 0·1 T. The. Silber.

Ueber die durchschnittliche Zusammensetzung der Schlacken liegen nur unvollständige Angaben vor.

	Von Halsbrückner Hütte.	Von Muldener Hütte.
Kieselsäure	31·15	27·2
Eisenoxydul	41·31	50
Zinkoxyd	7·85	10
Bleioxyd	1·47	5·7
Kalk	6·45	
Baryt	3·58	
Magnesia	1·06	
Manganoxydul	2·10	
Kupferoxydul	0·16	
Thonerde	3·18	
Schwefel	1·86	
	<hr/>	
	100·17	

Sie sollen 2 bis 4 Proc. Blei und 0·2 bis 0·3 Proc. Kupfer enthalten.

In der vorliegenden Analyse ist nach Abzug von RS der Sauerstoff von RO und $\text{SiO}_2 = 1:1\cdot16$. Die Schlacke ist also Singulo- mit etwas Bisilicat, ungefähr



Da die Schlacken Theilchen von Stein und selbst von Werkblei einschliessen, so setzt man sie noch einmal durch. Durch Einfliessenlassen in kegelförmige Formen (Schlackentrichter) wird zwar die Hauptmasse der metallischen Theile getrennt, da die Spitzen der Kegel zur Steinarbeit kommen, doch ist die Trennung nicht vollständig.

Die Bleisteinarbeit und das Schlackenschmelzen.

Die Materialien sind: die Schlacken der Erz- und Kupferarbeit und der geröstete Bleistein. Oefter auch roher Stein, und unter Umständen bleiische Zuschläge, Kalk- und Flussspath. — Der Process erfolgt in den achtförmigen Oefen.

Die Beschickung wird gebildet aus:

	Muldener Hütte.	Halsbrückner Hütte.
Erzschlacken	100	100
Kupferschlacken	4	15
Roher Kupferstein	2·3	1·8
Bleistein in Kilns geröstet	4·3	21
Ebensolcher, in Kilns und in Stadeln geröstet	8·4	
Stufkies	9	
Raffinirkrätzen, Heerd, Abstrich	7·2	5·8
Speise von der Entzinkung	1	
Zinkrückstände	1	
Kalkstein	2	
Flussspath	2	
Stöckeln		4
Silberhaltiges Kupfer		1·1

Doch wechseln die Beschickungsverhältnisse. Der Bleistein vom Erzschmelzen wird so oft bei dieser Arbeit durchgesetzt, bis er 23 Proc. Kupfer enthält.

Man verschmilzt täglich 50000 K. Beschickung, und gewinnt Werkblei, Stein (Kupferstein) und Schlacken.

Das Werkblei enthält 6 bis 10·6 T. Thle. Silber.

Der Kupferstein enthält 23 Proc. Kupfer, 8 Proc. Blei und 1 T.

Thl. Silber. Er wird in Kilns abgeröstet, in den achtförmigen Oefen gespurt bis er 40 Proc. Kupfer enthält, dann im Flammofen geröstet und geschmolzen und schliesslich entsilbert.

Von dem gespurten Kupferstein habe ich durch Lüders eine Probe untersuchen lassen, welche gab:

Schwefel	20·00
Kupfer	43·81
Blei	22·87
Eisen	8·44
Zink	1·76
Nickel	0·39
Antimon	0·96
Arsen	0·17
	98·40

Also $\left. \begin{array}{l} 9 \text{ Cu}^2\text{S} \\ 5 \text{ RS} \\ 3 \text{ Pb S} \end{array} \right\} (\text{R} = \text{Fe, Zn, Ni})$

Von den Schlacken sind nur folgende Angaben hinsichtlich ihrer Zusammensetzung bekannt:

	Muldener Hütte.	Halsbrückner Hütte.
Kieselsäure	29·7	34·1
Zinkoxyd	8·5	7·6
Bleioxyd	2·5	1·0
Silber	0·025 T. Thle.	0·013 T. Thle.

Goldscheidung.

Das Brandsilber wird granulirt und in eisernen Kesseln, welche 1·046 M. weit und 1·31 M. tief sind, mit Schwefelsäure von 66° B. 12 Stunden digerirt und eben so lange geklärt; die heisse Flüssigkeit wird abgezogen und der Rückstand nach dreimaliger Procedur in kleineren Kesseln nochmals mit Säure erhitzt. Das Gold schmilzt man mit Salpeter und dann mit saurem schwefelsaurem Natron, wobei sich eine platinhaltige Schlacke bildet.

Pontgibaud in der Auvergne.

Die Bleiproduction Frankreichs ist nicht bedeutend, und die dortigen Hüttenprocesse haben keinen besonderen und hervorstechenden Charakter. Rivot sagt, die einzelnen Werke befolgen verschiedene Methoden, welche von der Natur der Erze und von localen Bedingungen abhängen, und denen anderer Gegenden ähnlich sind.

Die wichtigsten Punkte sind: Vialas, Dep. Lozère; Pontgibaud, Dep.

Puy-de-Dôme; Poullaouen in der Bretagne; jetzt aufgelassen; Biache bei Arras, Dep. Pas-de-Calais, und Marseille.

Die Schmelzprocesse zu Pontgibaud haben in Rivot einen ausführlichen Untersucher gefunden, welcher die Producte analytisch verfolgt hat. Allerdings kamen die Gruben und Hütten später unter die Leitung englischer Ingenieure (Taylor), welche die früheren Methoden wesentlich änderten. Rivot und Zeppenfeld gaben hiervon einen besonderen Bericht¹⁾.

Pontgibaud, 23 Kilom. von Clermont, gegen Limoges hin, am westlichen Rande jener grossen vulcanischen Anhäufung von Kegelbergen und Lavaströmen gelegen, welche das granitische Plateau durchbrochen und bedeckt haben, und als die „erloschenen Vulcane der Auvergne“ zu den schönsten geologischen Erscheinungen in Europa gehören, — ist ein kleines Städtchen an der Sioule, in deren Thal zwei grosse Lavaströme eingedrungen sind, der eine vom Puy de Côme, der andere vom Puy de Louchadière kommend. Im Granit und Gneis der Umgegend setzen Gänge von Bleiglanz auf, deren Abbau durch häufige Ausströmungen von Kohlensäure erschwert wird, welche in dem vulcanischen Gebiet der Auvergne, gleichwie in der Eifel eine grosse Rolle spielen. Einige dieser Gänge führen in den oberen Teufen viel Schwerspath, während nach unten der Quarz zunimmt. Der Bleiglanz ist meist körnig oder blättrig; sein Silbergehalt ist sehr ungleich vertheilt, aber das Werkblei soll im Durchschnitt 3 bis 5 T. Thle. Silber enthalten. Das Erz wird von etwas Zinkblende, Schwefelkies und Fahlerz begleitet, welches sehr silberreich ist, und wobei Flussspath als Gangart auftritt.

Die Bleierze werden nass aufbereitet; ihr relativ geringer Blei- bei nicht unbedeutendem Silbergehalt, der Mangel an Brennmaterial und locale Umstände haben zu dem Verfahren geführt, welches man in Pontgibaud so lange benutzte.

Dieses Verfahren besteht darin, das Erz zu rösten und bis zum Weichwerden zu erhitzen, und sodann die Massen im Schachtofen zu schmelzen. Das Erz soll 30 bis 33 Proc. Blei enthalten.

Der Röstofen besteht eigentlich aus zwei Oefen. Der eine gleicht einem gewöhnlichen Flammofen; er hat einen Rost, welcher 1·2 M. breit ist und 0·75 unter der Feuerbrücke liegt, welche von einem eisernen Kanal, der Abkühlung wegen, durchzogen ist. Der Heerd ist 2 M. lang und 1·6 breit; er besteht aus feuerfesten Steinen, worüber eine Lage Sand und Kalk von 0·1 M. Dicke liegt, und hat eine schwache Neigung nach den Arbeitsthüren hin. Dieser giebt es zwei dicht nebeneinander auf derselben Seite; eine dritte am Ende des Ofens dient zum Ausziehen der Massen. Der zweite Ofen, in einer Linie mit dem ersten, steht 3 M. höher und ist ein Röstofen mit flacher Sohle von 10·12 M. Länge und

¹⁾ Description des gites métallifères et du traitement métallurgique des minerais de plomb de Pontgibaud. Paris 1851.

1·8 Breite, bei einer Höhe des Gewölbes von 0·45 M. über jener. Er hat auf jeder Seite sieben Oeffnungen oder Thüren, und steht mit dem hinteren Ende des ersten Ofens in Verbindung durch einen senkrechten Zugkanal, während das andere zu Flugstaubkammern und zuletzt in eine hohe Esse mündet. Dieser zweite Ofen ist aus gewöhnlichen Ziegeln gebaut. Seine Hitze empfängt er durch die Verbrennungsproducte aus dem ersten, der natürlich weit heisser ist. Das im zweiten Ofen vorgeröstete Erz wird in den ersten transportirt.

Das Erz wird durch eine Schüttöffnung im Gewölbe nahe der Esse in den oberen Ofen gebracht und dort allmählig vorgeschoben, bis es in den unteren gestürzt werden kann. Die Temperatur des ersteren geht von 235^o bis zur dunklen Glühhitze an dem Ende, wo er an den unteren stösst; in diesem herrscht helle Rothgluth. Gewöhnlich werden 7500 K. in 10 bis 11 Chargen innerhalb 24 Stunden verarbeitet; auf dem unteren Heerd erfolgt schnell ein Zusammenbacken und oberflächliches Schmelzen, wobei häufig durchgekrählt werden muss, bis man die Masse als Ganzes, etwa 300°K. schwer, herausziehen kann. — Das Erz verliert bei diesen Arbeiten 11 bis 12 Proc.

Die herausgezogenen Massen sind äusserlich schwarz, im Innern aber grünlich braun, glasig, und enthalten viele weisse Partikel von Quarz oder Schwerspath. Rivot hat das geröstete Erz vor dem Sintern (I.), sowie zwei Proben des halbgeschmolzenen untersucht: II. glasig; III. blasig, beide ohne sichtbaren Bleiglanz.

	I.	II.	III.
Bleioxyd	29·7	$\left\{ \begin{array}{l} 1·5 \\ 34·1 \end{array} \right\}$ 35·6	$\left\{ \begin{array}{l} 3·4 \\ 37·2 \end{array} \right\}$ 40·6
Schwefelsaures Blei	9·5	6·7	7·1
Schwefelblei . .	3·2	1·4	5·7
Eisenoxydul . .	3·2 ¹⁾	16·3	11·0
Eisenoxyd . . .	15·0	0·7	3·1
Zinkoxyd	3·0	$\left\{ \begin{array}{l} 0·6 \\ 3·3 \end{array} \right\}$ 3·9	$\left\{ \begin{array}{l} 0·7 \\ 3·4 \end{array} \right\}$ 4·1
Kieselsäure, Quarz, Feldspath	$\left. \begin{array}{l} 25·0 \end{array} \right\}$	24·1	16·5
Schwerspath . .	8·0	7·4	7·2
Kalk	1·5 ²⁾	1·0	1·1
Magnesia	0·4 ³⁾	1·3	1·5
	98·5	98·4	97·9
Bleigehalt		37·0	39·0

Die zweiten Mengen Blei- und Zinkoxyd, sowie das Eisenoxydul bezeichnet Rivot als in Silicatform vorhanden.

Rivot scheint anzunehmen, dass in der zweiten Periode die Sulfate

1) Eisensulfat.

2) Zinksulfat.

3) Arsen und Antimon.

von Blei und Baryt durch Kieselsäure zerlegt werden, wodurch Silicate entstehen. Der Process von Pontgibaud wäre also durch die Bildung eines Blei- und Eisensilicats charakterisirt.

Der Schachtofen hat keine Eigenthümlichkeiten. Sein Schacht hat einen rechteckigen Querschnitt, ist unten 0·9 M. breit und 0·6 tief; die Höhe von der Form zur Gicht ist 1·6 M. Die Sohle des Ofens, aus Chamotte bestehend, ist nach vorn geneigt und 0·45 M. unter der Form. Ein Vorheerd aus Chamotte ist von Eisenplatten umgeben. Der Ofen ist einförmig, die Düse 0·025 M. weit und die Windpressung 0·015 M. Quecksilber.

Die Schlacke fliest über den Vorheerd oder wird erstarrt abgezogen. Werkblei und Stein sticht man in einen seitlichen Sumpf ab.

Die Beschickung macht man aus:

1000 K.	geröstetem Erz
240 „	Kalk
100 „	Flussspath
100 „	Eisen
60 „	bleiischen Producten.
500 bis 600 K.	reichen alten Schlacken

und schmilzt mit Kokes (150 K. für die angegebenen Mengen).

Es wird behauptet, dass, wenn das Erz in den Röstöfen regelrecht behandelt sei, sich beim Schmelzen gar kein Stein bilde.

Das Werkblei soll ziemlich rein sein; es enthielt 1849 4·5 T. Thle. Silber.

Der sogenannte Stein enthält nach zwei Versuchen:

	I.	II.
Blei	79·5	67·0
Eisen	12·2	22·4
Zink	1·1	1·1
Antimon (As)	4·2	4·5
Schwefel	2·3	4·0
	99·3	99·0

Es ist also überhaupt kein Stein, sondern wesentlich eine Legirung von Blei und Eisen, oder vielleicht ein Gemenge, welches freies Blei enthält.

Die Schlacken sind meist dunkelgrün oder gelblich, dicht, von harzähnlichem Glanz. Nach Ausweis zweier Analysen enthalten sie:

	I.	II.
Kieselsäure	38·0	40·0
Eisenoxydul	19·2	18·7
Bleioxyd	6·0	13·1
Kalk	24·1	15·0
Baryt	3·3	3·2
Zinkoxyd	1·6	1·5
Magnesia	2·9	3·2
Thonerde	1·4	1·7
Schwefelsäure	2·1	2·3
	98·6	98·7

I. von gutem, II. von unregelmässigem Ofengange.

In welcher Verbindung die Schwefelsäure vorhanden sei, ist fraglich. Gewiss nicht als Bleisulfat, wie Percy annimmt, eher als Schwerspath. Beide Schlacken sind Gemenge von Singulo- und Bisilicaten



Im Jahre 1849 betrug zu Pontgibaud die Bleiproduction 1 Mill. 258 708 Kilo Blei und 7652·346 K. Silber.

In der zweiten Röstperiode beim Sintern und Schmelzen scheint sich in der That Bleisilicat zu bilden. Im Schachtofen würde dasselbe durch die vereinigte Wirkung der reducirenden Gase und des Eisens zu Blei reducirt werden und das Eisen in der Schlacke gleichsam an seine Stelle treten. Es sei hier auf das verwiesen, was früher (S. 23) über das Verhalten des Eisens und des Kohlenoxyds auf Bleisilicat gesagt wurde. Wie schon bemerkt, dieser Process wäre durch die Zersetzung des gerösteten Bleiglanzes mittelst Kieselsäure hauptsächlich charakterisirt.

In ähnlicher Art verfährt man zu Vialas im Dep. Lozère.

La Pise, Dep. du Gard.

Dieses Werk verschmilzt Erze von Pallières, bei Anduze, und von Sardinien, dessen Bleireichthum früher erwähnt wurde. Nach Gruner¹⁾ wird auch hier das bei Pontgibaud beschriebene Verfahren eingehalten. Das Rösten geschieht mit Sorgfalt in Flammöfen mit flachem Heerd von 8 bis 12 M. Länge und 2 M. Breite, aber man geht nicht bis zum Schmelzen des Röstguts.

Der Schmelzofen ruht auf einem kreisförmigen, 1·9 M. im Durchmesser haltenden und 0·9 hohen Unterbau, der in der Mitte den Heerd

¹⁾ Mémoire sur l'état actuel de la métallurgie du plomb. Ann. Mines (6) 13, 325 (1868).

aus Chamotte enthält. Darüber erhebt sich ein Aufbau von feuerfesten Ziegeln, auf dem vier Gusseisenplatten in senkrechter Stellung die Aussen-
seite des Ofens bilden. Sie sind 0·8 M. hoch und 1·15 bis 1·20 M. von
einander entfernt. Zwischen ihnen stehen Mauerpfeiler, 0·25 M. breit
und 0·22 dick. In drei derselben sind die Formen 0·25 M. über dem
Unterbau angebracht, und am Fusse des vierten die Abflussöffnung für
die Schlacken. Im Innern ist der Schacht aus feuerfesten Steinen aufge-
mauert. An den Eisenplatten des Ofenmantels sind horizontale Rinnen
angegossen, in welchen Wasser behufs der Abkühlung circulirt (4- bis
5000 Liter in 24 Stunden). Der Obertheil des Ofens besteht aus flach
liegenden feuerfesten Steinen, in einer Höhe von 1·8 M., und darüber
setzt ihn ein 0·6 M. hoher Aufsatz von Schmiedeeisen fort, so dass die
Gesamthöhe über dem Unterbau 3·25 M. beträgt. Die Gicht schliesst
eine Eisenplatte, in deren Mitte ein Fülltrichter von gleicher Weite wie
der Schacht und oben mit einer beweglichen Deckplatte versehen, sich
befindet. Ein seitlich ansteigendes Zugrohr führt in Condensationskam-
mern und zu einer hohen Esse. Meist werden nur zwei Formen (Düsen-
weite 0·05 M.) angewendet, und eine Windpressung von 0·03 M. Queck-
silber. Man schmilzt ununterbrochen 2 bis 3 Monate, wobei man nur
die Steine über den Formen zuweilen auswechselt.

Beim Aufgeben setzt man die Kokes in die Mitte und gegen die
Vorderwand, die Beschickung ringförmig in den Raum über den Formen.
Es entweichen keine brennbaren Ofengase und es entsteht wenig Blei-
rauch, so dass der Bleiverlust nur 4 Proc. betragen soll, wovon die Hälfte
auf Rechnung von Verflüchtigung kommt.

Die Erze von Pallières sollen geröstet 40 Proc. Blei und 1·1 T. Thl.
Silber enthalten. Sie werden mit 20 bis 25 Proc. Kalk, 3 bis 4 reichem
Eisenstein und 2 bis 3 Roheisen beschickt. Die Schlacken sind Singulo-
silicate von Eisen, Kalk, Thonerde und 2 bis 3 Proc. Bleioxyd.

In 24 Stunden schmilzt man 8- bis 10 000 K. Erz mit einem Auf-
wand von 25 Proc. Kokes. Das Blei wird in dieser Zeit 2 bis 3 mal ab-
gestochen.

Es ist gewiss ein grosser Vortheil dieser französischen Methode der
Bleiglanzverhüttung, dass man keinen Bleistein erhält, allein dazu gehö-
ren Erze, welche frei von Kupfer sind. Da das im Flammofen geröstete
Erz 20 Proc. Quarz enthalten soll, so begreift sich die Bildung von eisen-
reichen Schlacken beim Schmelzen, wiewohl das metallische Eisen gewiss
besser durch Eisenoxyd ersetzt wird, da es hier ja nicht wie bei der
Niederschlagsarbeit, zur Zerlegung von Schwefelblei dient.

Linksrheinische Bleihütten.

Commern. — Am Nordrande der Eifel, deren devonische Gesteine
(Grauwacke, Kalkstein) bekanntlich vielfach von vulkanischen Eruptionen

durchbrochen sind, liegt in einer gegen die rheinische Tiefebene hervorspringenden Parthie bunten Sandsteins der Bleiberg von Commern, und dieser Bildung gehört auch der bleiführende weisse Sandstein an, dessen Mächtigkeit etwa 37·6 M. beträgt, und der von rothem Sandstein und Conglomeraten überlagert ist. Indessen sind nur die oberen Theile bauwürdig, und zwar in Folge von einem zu grösseren und kleineren Aggregaten verbundenen Conglomerat von Bleiglanz- und Quarzkörnern (Knottenez). Das hangende (Wacken-Deckel) enthält auch noch Bleiglanz, öfter in traubigen und stalaktitischen Formen, und nach oben hin zahlreiche kugelige Concretionen von Brauneisenerz (Eisentuten), welches Vanadin, Chrom und Titan enthalten soll.

Es sind theils unterirdische, theils Tagebaue, durch welche das Bleierz gewonnen wird. Die Scheidung erfolgt in Siebtrommeln und durch nasse Aufbereitung. Da der Bleiglanz von Weissbleierz begleitet ist, welches sich schwerer vom Quarz abschlämmen lässt, so hat dies in neuerer Zeit zu verbesserten Vorrichtungen Anlass gegeben.

Die verschiedenen Schliche werden gattirt, so dass sie 60 bis 65 Proc. Blei (entsprechend 69 bis 75 Proc. Bleiglanz) enthalten. Der grösste Theil wird selbst an Ort und Stelle verhüttet.

Im Jahre 1864 stellte man 22 Mill. 397 000 K. Erzschlich dar, was fast 2 Proc. des geförderten Materials ausmachte. Das Blei enthält 0·07 bis 0·14 T. Thle. Silber.

Von den ärmeren Schlichen wird ein Theil in Burgfey ohne weitere Vorbereitung mit 3 Proc. Kalk eingebunden, zu Steinen geformt, getrocknet und als faustgrosse Stücke über einem Sumpfofen verschmolzen.

Mechernich (Bleiberg). — Die nachfolgenden Notizen über dieses dem dortigen Actienverein für Berg- und Hüttenwesen gehörige Werk hat Hochstetter an Percy mitgetheilt. Ich habe ihnen diejenigen hinzugefügt, welche ich der Güte des Herrn Generaldirectors Hupértz verdanke.

Die jährliche Grubenausbeute ist:

		Bleigehalt Proc.
Gewöhnliches Erz	19 000 000 Kilo	58
Glasurerz	1 750 000 „	62 bis 80
Weissbleierz	600 000 „	50 bis 52

Die Arbeiten bestehen in

- I. dem Rösten,
- II. dem Fritten und Schmelzen,
- III. dem Schmelzen im Schachtofen.

Die Röstarbeiten (I. und II.) erfolgen in ein und demselben Flammofen, dessen Heerd 10·04 M. lang und 3·76 M. breit ist und welcher nahe der Feuerbrücke eine Vertiefung hat, welche zu einem Stichkanal führt, weil die Massen hier vollkommen geschmolzen werden. An jeder

Seite des Ofens sind sechs Arbeitsöffnungen angebracht. Die Hütte besitzt 10 solcher Röstöfen. Auf dem Heerd befinden sich stets sechs Chargen Erz, jede zu 1500 Kilo. Jede neue Charge wird an die kälteste Stelle gebracht und verweilt hier acht Stunden, während die der Feuerbrücke nächste geschmolzen und abgestochen wird. Nach Ablauf jener Zeit werden die Chargen vorwärts geschoben, so dass jede den Platz der vorhergehenden einnimmt. Das Erz kommt mithin in eine stetig höhere Temperatur, und verbleibt im Ganzen 48 Stunden im Ofen. Das Endproduct, das verschlackte Erz, ist eine glasige braune Masse.

Neuerlich ist ein Röstofen von 22 M. Heerdlänge in zwei übereinander liegenden Sohlen in Betrieb gekommen, in welchem die Röstung vollständiger erfolgt, als in den älteren Oefen, welche den Uebelstand haben, dass die sehr feinen Schliche, die 32 bis 34 Proc. Kieselsäure und Thon enthalten, sehr bald sintern und erweichen, mithin nicht mehr durchgearbeitet werden können. Unter der Decke des schmelzenden Silicats schreitet die Oxydation des Bleiglanzes natürlich nicht weiter fort, es entstanden daher aus dem Erzschlich zwei scharf getrennte Schichten, eine obere von Silicaten, und eine untere von unverändertem Erz, und letztere blieb in ihrer Beschaffenheit stabil. In dem neuen Ofen dagegen bildet sich eine homogene Silicatmasse, in welcher geringe Bleiglanzreste fein zertheilt sind. Im Augenblick ist man mit der Herstellung eines Röstofens von 24·5 M. Heerdlänge beschäftigt, um zu erfahren, welchen Einfluss die Verlängerung auf die Röstung des Erzes ausübt.

Es ist klar, dass sich bei dem früheren Rösten eine Untersuchung der fortschreitenden Veränderung der Masse nicht anstellen ließ. Bei dem zuvor erwähnten neuen Ofen hat sich ergeben, dass der Schwefelgehalt, welcher ursprünglich 6·5 bis 7·5 Proc. beträgt (entsprechend 48·5 bis 56 Proc. Schwefelblei) in dem fertigen Röstproduct auf 1·5 bis 1 Proc. (entsprechend 11·2 und 7·5 Schwefelblei) vermindert ist. Weitere Versuche müssen entscheiden, ob es gelingt, bei vermehrter Uebung der Arbeiten, durch einzelne Veränderungen in der Ofenconstruction, Zuführung der angemessenen Luftmenge und Ausmittelung der richtigen Temperatur den Schwefelgehalt der abgerösteten Masse noch mehr zu vermindern.

Das Schmelzen geschieht in Schachtöfen (vier auf der Hütte), deren Schacht 1·255 M. breit und eben so tief und 5·02 M. hoch ist. Der Heerd ist geschlossen; man bläst mit vier Wasserformen, wovon zwei neben einander in der Rückwand, je eine in den Seitenwänden liegen, und die Pressung ist 0·23 bis 0·26 M. Wassersäule. Die Beschickung setzt sich zusammen aus 100 Thln. verschlacktem Erz, 50 Thln. Puddelschlacke (Eisensingulosilicat), 48 Thln. Kalkstein, und bei Gegenwart von unzersetztem Bleiglanz auch 4 bis 8 Proc. Roheisen. Diese Beschickung wird gichtenweise mit Kokes aufgegeben. Die Producte sind Muldenblei, Bleistein und Schlacken.

Der Roheisenzuschlag war bisher in Folge des unvollständigen Röstens nothwendig. Da das Röstgut etwa 24 Proc. Kieselsäure und 8 bis 9 Proc. Thonerde enthält, so wird man in Zukunft wohl bemüht sein, an Stelle der 30 Proc. Kieselsäure enthaltenden Puddelschlacke einen minder kieselreichen Zuschlag anzuwenden.

Das Blei enthält etwa 0·2 Thle. Silber.

Der Bleistein soll etwa 10 Proc., die Schlacke 0·75 bis 1 Proc. Blei enthalten. Jener wird wiederholt geröstet und geschmolzen, bis sein Bleigehalt auf 2 Proc. gesunken ist. Das bei diesen Schmelzungen fallende Blei dient zur Schrotfabrikation.

Die Entsilberung des Bleies, von welchem jeder Ofen in 24 Stunden 9- bis 10 000 Kilo liefert, geschieht durch Zink. Man schmilzt 25 000 bis 30 000 K. in einem eisernen Kessel ein, bringt 0·75 Proc. Zink auf die Oberfläche und erhitzt, bis es schmilzt, worauf man alles gut durchrührt. Nach acht Stunden langsamen Abkühlens hat sich eine feste Zinkkruste gebildet, welche mit einer durchlöcherten Schaufel abgenommen wird. Dann wiederholt man die Arbeit mit 0·25 Proc. Zink, und nach acht Stunden nochmals mit 0·08 Proc. — Für obige Bleimenge sind also 1·08 Proc. = 270·75 bis 325 K. Zink erforderlich.

Die silberhaltigen Zinkkrusten und der Zinkschaum werden in geneigt liegenden eisernen Röhren geschmolzen; es fließt Blei aus, welches wie vorher mit Zink behandelt wird. Die Rückstände (Reichschaum) schmilzt man in Schachtöfen mit 14 bis 15 Proc. Puddelschlacken und 8 bis 10 Proc. Kokes.

Das Verfahren dabei ist folgendes:

Nachdem das zu einer Campagne erforderliche Quantum Reichschaum sich angesammelt hat, wird der Schachtofen mit 16 bis 18 Thln. Kokes auf 90 Thle. Puddelschlacke besetzt. Die Windpressung darf 0·13 M. Wassersäule nicht überschreiten. Erst wenn die Schlacke gut fließt, wird Reichschaum aufgegeben, mit 25 Thln. anfangend, und successiv bis auf 100 Thle. steigend. Während fast alles Zink sich verflüchtigt, gewinnt man Reichblei, welches gepolt und nach englischer Methode abgetrieben wird.

Das Armblei wurde in ähnlicher Art mit 4 bis 5 Proc. Puddelschlacken und 3·5 bis 4 Proc. Kokes umgeschmolzen, um seinen Zinkgehalt zu entfernen; worauf es gepolt wurde. Seit etwa zwei Jahren benutzt man aber auch zu Mechernich den Wasserdampf zum Entzinken des Armbleies. Man erspart an Arbeitslöhnen, producirt aber mehr Krätze. Der Umstand, dass bei diesem Verfahren ein Nickelgehalt des Bleies ganz beseitigt und auch das Antimon vollständiger verflüchtigt wird, hat in diesem Fall die Anwendung des Wasserdampfs zweckmässig erscheinen lassen.

Zu Mühlengasse verfährt man wie zu Mechernich; man setzt dem Erz im Flammofen 3 bis 5 Proc. Kalk zu, bringt es in Fluss und schmilzt es in Schachtöfen mit Bleischlacken und Roheisen, auch wohl mit kalki-

gem Brauneisenerz. Die Production betrug 1860 1 Mill. 882 750 K. Blei und 312 75 K. Silber.

Münsterbusch bei Stolberg, unweit Aachen, verhüttet Erze von Commern und von Stolberg, welche letztere Kalk enthalten. Im Mittel sollen sie 55 Proc. Blei und 0·25 T. Thle. Silber führen. Die Stolberger Erze werden in Flammöfen mit doppeltem Heerd geröstet und gefrittet, während die von Commern auf die oben angeführte Art behandelt werden. Man schmilzt ein Gemenge beider mit 80 Proc. Puddelschlacken und 4 bis 5 Kalkstein in kleinen Schachtöfen und verbraucht 25 Proc. Kokes. Ein Ofen producirt in 24 Stunden 7- bis 9000 K. Blei und, bei gutem Rösten, höchstens 1 Proc. Stein, welcher nach wiederholtem Rösten und Schmelzen 3 bis 4 Proc. Kupfer enthält. Diejenigen Schlacken, welche mehr als 0·5 Proc. Blei führen, kommen zur späteren Arbeit.

Das im Flammofen gefrittete Erz (I.) enthält nach Eich, und die Schlacke des Schachtofens (II.) nach Osann 1):

	I.		II.
Kieselsäure	18·18		33·51
Bleioxyd	71·80		2·04
Thonerde	3·87		6·64
Eisenoxyd	2·56	Oxydul	54·93
Kalk	1·12		3·41
Magnesia	0·37		0·28
Schwefel	0·49		1·53
	98·39	Zinkoxyd	0·11
			102·45

Die Schlacke ist fast Singulosilicat (Sauerstoff von R und Si = 1:1·13).

Ems in Nassau. — Die Erze, weniger Kieselsäure enthaltend, wie die von Commern, werden geröstet und gefrittet, und mit 25 Proc. Puddelschlacken, 75 bis 100 eigenen Schlacken, 8 bis 10 Kalk und ebenso mit Eisen geschmolzen. Die eisenhaltigen Zuschläge ersetzt man öfter theilweise durch Spatheisenstein.

Allgemeine Bemerkungen über die vorhergehenden Blei- arbeiten.

Die Bleigewinnung aus Bleiglanz, welcher wesentlich von Quarz (Kieselsäure) begleitet ist, bildet einen eigenthümlichen Gegensatz zu derjenigen, bei welcher reiche Erze, die höchstens Kalk enthalten, im Flammofen selbst durch Rösten und Schmelzen reducirt werden. Wir

1) B. H. Ztg. 1859, 68.

sehen, dass in diesem Fall ein Gehalt an Kieselsäure hinderlich ist, dass Sinterung und Schmelzung, mithin Verschlackung von Blei dabei eintritt. Das Verfahren zu Pontgibaud, sowie das auf den linksrheinischen Bleihütten ist von allen anderen verschieden dadurch, dass man das Röstgut im Flammofen schliesslich zum Sintern oder Schmelzen bringt. Hier hat man es mit quarzhaltigem Bleiglanz zu thun, und es ist offenbar, dass die Kieselsäure ein sehr wirksames Agens für die Entfernung des Schwefels ist. Denn selbst die wenigen directen Angaben, welche wir besitzen, thun dar, dass in dem gesinterten, gefritteten oder verschlacktem Erz, welches aus dem Flammofen kommt, nur sehr wenig Schwefelblei zurückgeblieben ist. (Pontgibaud 1·4 Proc., Münsterbusch 3·66 Proc.). Dies kann doch nur dadurch geschehen, dass die in der ersten Röstperiode entstandenen Oxydationsproducte, das Bleioxyd und das Sulfat, von der Kieselsäure bei gesteigerter Temperatur afficirt werden, dass aus beiden unter Austreibung der Schwefelsäure Bleisilicat wird, wenn wir auch nicht wissen, ob es sich hier um eine bestimmte Verbindung oder um Gemenge handelt.

Berechnet man die Zusammensetzung des Silicats, welches nach Rivot in der Masse von Pontgibaud 80 Proc. ausmacht (Annal. II.) und die Analyse I. von Münsterbusch, so erhält man den Sauerstoff von



$$\text{in jener} = 1 : 1\cdot7$$

$$\text{in dieser} = 1 : 1\cdot25$$

was auf Gemenge von Singulo- und Bisilicaten,



führt.

Diese, wesentlich aus Bleisilicaten bestehende Masse wird nun im Schachtofen reducirend verschmolzen, und zwar mit Zuschlag von eisenreichen Schlacken, Eisen oder Eisenoxyd, auch wohl Kalk. Nach dem, was von dem Verhalten der Bleisilicate bekannt ist, muss angenommen werden, dass die Wirkung der basischen Oxyde, des Kalks und oxydirten Eisens, sich mit der der Ofengase zur Zerlegung des Bleisilicats und der Reduction des Bleies vereinigen.

Wäre die Beschickung vollkommen schwefelfrei, so würde sich gar kein Stein bilden können. Immer aber dient es dieser Methode sehr zur Empfehlung, dass die Menge des Steins im Verhältniss eine sehr geringe ist.

III. Der Eisen-Reductionsprocess oder die Niederschlagsarbeit.

Es ist kaum nöthig, an die zum Grunde liegende Zersetzung des Schwefelbleies durch Eisen zu erinnern. Nach dem früher Angeführten

verhalten sich oxydirte Bleiverbindungen analog. Ausser metallischem Blei und eisenreicher Schlacke sollte sich also lediglich Schwefeleisen finden, die Erfahrung lehrt jedoch, dass ein nicht unbedeutender Antheil Schwefelblei unzersetzt bleibt, und dass fast alles Schwefelkupfer, welches vorhanden ist, nebst etwaigen Schwefelzink, Schwefelnickel u. s. w. in dem Stein sich vorfinden, der überdies durch seinen Silbergehalt eine weitere Verhüttung nöthig macht.

Schon bei dem Flammofenprocess haben wir gesehen, dass man mitunter von einem Eisenzusatz Gebrauch macht (Cornwaller Methode im Flowing-Ofen), also das Princip der Niederschlagsarbeit mit in den Process hineinzieht.

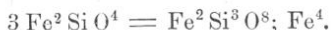
Die Zersetzung des Bleiglanzes durch Eisen erfordert, obwohl sie in der reducirenden Atmosphäre eines Schachtofens vor sich geht, einen Zusatz von Schlacken oder schlackenbildenden Substanzen. Jene sind meist die der eigenen Arbeit, und in der Regel Singulosilicate oder dieselben nahestehend, um freie Kieselsäure, die als Quarz vorhanden ist, aufnehmen zu können. Es zeigt sich dabei, dass diese Schlacken noch eisenreicher werden, weil offenbar ein Theil des zugesetzten Eisens in die neue Schlacke eingeht, auch wohl dadurch, dass es auf oxydirte Theile von Bleiglanz trifft, und, sie reducirend, selbst oxydirt und verschlackt wird.

Wir haben gesehen (S. 37), dass Schwefelblei durch Eisensingulosilicat zersetzt wird, wenn beide, innig gemengt, im Tiegel einer starken Hitze ausgesetzt werden. Als in Percy's Versuchen $2 \text{ Pb S} : 3 \text{ Fe}^2 \text{ Si O}^4$ in Contact gebracht worden, waren von 100 Thln. Schwefelblei $38\frac{2}{3}$ verflüchtigt; die Reaction hatte mithin bei dem Verhältniss $5 \text{ Pb S} : 12 \text{ Fe}^2 \text{ Si O}^4$ stattgefunden. Es war ein Stein, nahezu $\text{Pb S} + \text{Fe S}$, entstanden; das reducirte Blei verhielt sich zu dem im Stein enthaltenen = $1 : 1\cdot8$ oder fast = $1 : 2$, und die Schlacke war $\text{Fe}^3 \text{ Si}^2 \text{ O}^7 = \text{Fe Si O}^3 + \text{Fe}^2 \text{ Si O}^4$. Das Eisen in Stein und Schlacke war = $1 : 7\cdot4$.

Diese Resultate stehen unter sich im Widerspruch, denn wenn sich das Singulosilicat durch Abgabe von Eisen (und Sauerstoff) in Singulo- und Bisilicat umwandelt, so tritt eben $\frac{1}{4}$ des Eisens aus, oder das Verhältniss ist = $1 : 3$, und nicht = $1 : 7\cdot4$. Es sind hierüber neue Versuche wünschenswerth. So viel steht jedoch fest, dass das Eisensingulosilicat in starker Hitze Bleiglanz zersetzt, jedoch so unvollständig, dass sich ein Stein bilden kann, welcher zu $\frac{2}{3}$ aus Blei besteht.

Eisenoxyd und Eisenoxydul reduciren, wie früher (S. 37) angeführt, den Bleiglanz nicht.

Bekanntlich wird Eisensingulosilicat im Kohlentiegel bei Weissglühhitze so zersetzt¹⁾, dass $\frac{2}{3}$ seines Eisengehalts reducirt werden, mithin Trisilicat entsteht,



¹⁾ Metallurgie 2, 125.

Bleiglanz kann also auch durch Frisch- oder Puddelschlacke im Schachtofen reducirt werden, obwohl hier, wo keine innige Berührung erfolgt, die Bedingungen nicht so günstig sind.

Nach den Versuchen Percy's¹⁾ scheint ein basischeres Silicat des Eisens nicht zu existiren. Kommt also in Schlacken, wie wir weiterhin finden werden, mehr Eisen vor, so ist dies als Oxydoxydul beigemischt, und dies wird in der reducirenden Atmosphäre des Schachtofens sehr leicht zu Eisen, weshalb solche Schlacken beim Umschmelzen Roheisen liefern. Sie sind natürlich für die Zersetzung des Bleiglanzes ungleich vortheilhafter.

Eisenoxyd, Oxydoxydul oder ein beliebiges Eisenerz müssen im Schachtofen wie Eisen wirken, d. h. Bleiglanz reduciren.

Tarnowitz, Oberschlesien.

Wir haben schon früher einzelne Theile der dortigen Blei- und Silberarbeiten anführen müssen, so das Pattinsoniren (S. 89), die Entsilberung durch Zink (S. 109), die Anwendung des Wasserdampfs bei diesem Process (S. 111), das Abtreiben des Werkbleies bei Steinkohlenfeuerung (S. 140), das Feinbrennen des Silbers (S. 145) und vor allem die Einführung des englischen Flammofens (S. 164).

Ueber das Vorkommen des Bleiglanzes im ober-schlesischen Muschelkalk wurde schon früher (S. 55) gesprochen. Sie werden auf der dem Staat gehörigen Friedrichshütte bei Tarnowitz (1786 gegründet) und auf der von der Giesche'schen Berg- und Hüttengesellschaft angelegten Walter-Croneckhütte bei Rosdzin (seit 1864) zu Gute gemacht.

Nach einem neueren Ausweise²⁾ producirten im Jahre 1869

	die Friedrichshütte Kilo	die Walter-Croneckhütte Kilo
Silber	5140·5	1938
Kaufblei	4 Mill. 385 750	1 Mill. 466 400
Glätte	865 600	579 400

Die Gesamtproduction beider Werke = 5 Mill. 852150 Kilo Blei ist grösser als diejenige Freibergs und wird in Deutschland nur von den linksrheinischen Werken übertroffen.

Die Friedrichshütte ist in ihrem Betrieb vielfach ausführlich beschrieben worden, insbesondere hat Karsten ihr besondere Aufmerksamkeit gewidmet³⁾. Bis zum Jahre 1860 wurde dort die Niederschlagsarbeit betrieben, d. h. Erze und Schliche wurden, letztere in Kalk eingebunden, in sogenannten Hohöfen mit Roheisen, Eisenfrischschlacke und

¹⁾ A. a. O. 124. ²⁾ Roemer, Geologie von Oberschlesien. Breslau 1870.

³⁾ System der Metallurgie 5, 157.

eigenen Schlacken verschmolzen, der Stein geröstet und mit ähnlichen Zuschlägen einem Abgangeschmelzen unterworfen.

Die vermehrte Erzförderung liess bei einer Erweiterung der Anlagen es zweckmässig erscheinen, für die oberschlesischen Bleiglanze, welche ausser Zink und Eisen kein anderes Metall (Kupfer etc.) enthalten, den Flammofenbetrieb einzuführen.

Wir haben diesen Punkt schon früher abgehandelt und brauchen um so weniger darauf zurückzukommen, als Wedding in besonderen Abhandlungen die geschichtliche Entwicklung des Betriebes bis auf die neueste Zeit geschildert hat¹⁾. Die Hohöfen behielt man für die Abgänge bei, baute aber Doppelöfen mit zwei Formen.

Es werden jetzt also sämtliche Erze (Stuferz und Schliche) in Flammöfen behandelt²⁾. Eine Charge ist = 1500 Kilo. 100 Thle. Schmelzgut liefern 35 Rückstände, welche nach dem Aufarbeiten 47·2 Proc. Werkblei geben.

Man bringt an Blei aus den Erzen

der Friedrichsgrube	74	Proc.
der Galmeigruben	67·8	„
aus Heerdsliehen	33	„

100 Thle. Rückstände werden mit

40·7 Eisenfrischschlacken,
6·96 Eisen,
10·65 Kalkstein

beschiebt, und im Schachtofen mit Steinkohlen und kaltem Wind verschmolzen.

Im Jahre 1864 enthielt das Schmelzgut 74 Proc. Blei; man brachte im Ganzen 71 Proc. aus, der Bleiverlust betrug 3·74 Proc. der ursprünglichen Menge. Die Flammöfen lieferten 82·43 Proc. des Bleies (und 96·39 Proc. des Silbers)³⁾.

In den Flammöfen wird Kalk unter die Masse gerührt, nachdem sie die erste Röstperiode durchgemacht hat.

Die mit den Flammöfen verbundenen Rauchkanäle, die später noch verlängert wurden, enthalten Flugstaub mit 50 Proc. Blei.

Wie schon gesagt, werden die ärmeren Erze in denselben Oefen wie die Rückstände verarbeitet, besonders Schliche mit 40 bis 43 Proc. Blei. Man schlägt unreine Schlacken, Bleistein, Schur und Ofenbruch zu, und beschiebt sie mit Frischschlacken und Eisen. So gewann man 1864 64 Proc. des Schmelzguts an Blei.

Im Jahre 1868 wurden 7 Mill. 69 650 Kilo Erz auf Friedrichshütte verschmolzen.

¹⁾ Erster Theil, Ztschr. pr. B. H. S. 14, 139.
70 Proc. Blei haltend, gehen in die Schachtofen.

²⁾ Nur ärmere Erze, unter
³⁾ Vgl. S. 144.

Der Oberharz.

Unter den Gegenden, welche ebenso sehr durch das Alter ihrer Berg- und Hüttenindustrie, wie durch Ausdehnung, kunstvolle Anlagen, stetiges Fortschreiten und wissenschaftlichen Betrieb ausgezeichnet sind, nimmt der Harz einen hohen Rang ein. Der Bergbau im Rammelsberg bei Goslar soll aus dem 10. Jahrhundert datiren; in der Gegend von Clausthal scheint er zu Ende des 13. Jahrhunderts in Aufnahme gekommen zu sein; historisch erwiesen ist, dass die Pest ihn 1348 unterbrach, dass er 150 Jahre liegen blieb, und erst unter Herzog Heinrich dem Jüngeren durch fränkische Bergleute wieder aufgenommen wurde.

Durch ausgezeichnete Berg- und Hüttenleute, deren der Harz sich zu jeder Zeit erfreute, ist eine wichtige Literatur geschaffen, deren ältere Vertreter: Calvör, Lazarus Erker, Trebra, Lasius (die erste Geognosie des Harzes: Beobachtungen über die Harzgebirge. 1789) Héron de Villefesse (Generalinspector zu westphälischer Zeit, ein um den Harz sehr verdienter Mann, dessen Werk: Sur la richesse minérale von vielem Interesse ist), Hausmann, Zincken (Director der anhaltinischen Berg- und Hüttenwerke, als Hüttenmann, Mineralog und Geognost ausgezeichnet), Zimmermann, Roemer und Andere zu nennen sind.

Die Harzer Hüttenprocesse haben in Kerl ihren Monographen gefunden. (Die Oberharzer Hüttenprocesse. Zweite Aufl. 1860. — Der Communion-Unterharz. 1853. — Die Unterharzer Hüttenprocesse 1854).

Der westlich vom Brocken liegende, im geographischen Sinn als Oberharz bezeichnete Theil des Gebirges zerfällt in berg- und hüttenmännischer Hinsicht in den Oberharz, d. h. das Plateau von Clausthal, mit dieser Stadt und Zellerfeld und den Bergstädten Altenau, Lautenthal, Wildemann, Grund und Andreasberg, und den Communion-Unterharz, d. h. den Rammelsberg bei Goslar und den Hütten, welche die Erze desselben verarbeiten, und am nördlichen Fusse des Gebirges, bei Ocker, Langelsheim u. s. w. liegen. Sie sind Communion, insofern Preussen (früher Hannover) $\frac{4}{7}$, Braunschweig $\frac{3}{7}$ des Ganzen in Anspruch nimmt.

Der eigentliche Oberharz, jetzt ein Theil des preussischen Staats und den Bezirk des Oberbergamts Clausthal bildend, ist das Gebiet der westlich vom Bruchberge im Devon und Kohlengebirge aufsetzenden Gänge, welche in gewisse Gruppen oder Gangzüge vertheilt sind. Wir nennen von denselben den

Burgstädter und Zellerfelder Hauptzug (Grube Dorothea, Caroline),
Rosenhöfer Gangzug (Grube Silbersegen),
Silbernaler Gangzug (Grube Bergwerkswohlfahrt).

Lautenthal-Hahnenkleer, den Bockswieser-, Schulenberg-, Festenburg-, Gemkenthaler, den Hütschenthal-, Spiegelthal-, Hausherzberger Gangzug und einige andere.

Der tiefe Georgstollen, von 1777 bis 1799 gebaut und 1835 bis zum Spiegelthal und der Bockswiese fortgesetzt, löst die Gruben des Burgstädter und Rosenhöfer Zuges in 130 bis 140 Lachter (249·6 bis 268·77 M.) und hat im Ganzen eine Länge von 18·65 Kilometer. Seit 1851 ist ein tiefster Stollen, Ernst Auguststollen, im Bau.

Die grösseren Erzgänge streichen von Nordwest nach Südost (H. 7 bis 9) und fallen unter etwa 70° nach Süden und Südost.

Neben dem Bleiglanz sind Kupferkies, Schwefelkies und Zinkblende (diese namentlich im Lautenthaler Revier), seltener Bournonit und Fahlerz vorhanden. Die Gangarten sind Quarz, Kalkspath, Spatheisenstein, Schwerspath (dieser z. B. auf dem Silbernaler Gang).

Um ein ungefähres Bild von dem Gehalt der zu Schlich gezogenen Erze einiger Hauptgruben zu geben, folge hier eine Uebersicht der zehnjährigen Mittel:

G r u b e .	Blei Proc.	Silber T. Thle.
Anna Eleonore	59·4	1·32
Alter und Silbersegen	47·7	0·6
Bergmannstrost	58·4	0·73
Bergwerkswohlfahrt	50	1·7
Caroline	58·5	1·1
Dorothea	60·2	0·89
Güte des Herrn	61·4	0·55
Hülfe Gottes	52·4	1·75
Juliane Sophie	40 bis 50	0·45 bis 0·78
König Wilhelm	60·3	1·19
Kranich	63·1	1·24

Für die Aufbereitung der Erze besteht eine grosse Anzahl von Pochwerken.

Ausser dem Stuferz und Scheideerz werden alle Erze nebst dem Grubenklein aufbereitet, zu welchem Zweck Walz- und Pochwerke, Separations-, Schlamm- und Waschvorrichtungen vorhanden sind. Die Details der Oberharzer Aufbereitung sind von Kerl in seiner Monographie zusammengestellt.

Für die Verhüttung unterscheidet man die durch Trockenpochen aus Stuferz und grösseren Graupen gewonnenen trockenen Schliche und die von den Pochwerken gelieferten nassen Schliche. Man bezeichnete bisher als einen Rost das Gewicht von 1800 Kilo trocknen Schlichs.

Das Probiren. — Es wird eine Nässprobe gemacht (im Durchschnitt enthalten die Schliche 8 Proc. Feuchtigkeit). Was die Ausführung der Proben selbst betrifft, so ist davon schon früher (S. 69) die Rede gewesen, und bemerkt, dass das Schmelzen mit gereinigter Potasche unter einer Kochsalzschicht speciell als Harzer Bleiprobe bezeichnet werde. Der Silbergehalt wird, falls er nicht zu hoch ist, direct durch Cupellation des Bleies unter der Muffel bestimmt.

Der Gehalt der Erze an Kupferkies, Fahlerz und Bournonit bedingt die Entstehung kupferhaltiger Zwischenproducte (Kupferstein), welche der besonderen Kupferarbeit zufallen.

Der Kupferkies wird, so weit dies thunlich ist, für sich verhüttet, die Zinkblende aber wird in neuerer Zeit an Zinkhütten verkauft.

Die Verhüttung erfolgt auf drei Werken: 1. der Clausthaler (Frankenscharner), 2. der Lautenthaler, 3. der Altenauer Hütte, deren jährliche Production früher (d. h. bis vor zwanzig Jahren) etwa folgende war:

	1. Kilo.		2. Kilo.		3. Kilo.	
Brandsilber ¹⁾	4 750 bis	5 000	2 000 bis	2 250	2 500 bis	2 750
Frischblei .	1 600 000	„ 1 700 000	900 000	„ 950 000	1 000 000	„ 1 150 000
Hartblei .	60 000	„ 70 000	15 000	„ 20 000	30 000	„ 35 000
Kaufglätte .	400 000		150 000		95 000	„ 100 000
Kies- und Krätzkupfer			12 500	„ 14 000	35 000	„ 45 000

Hierzu trat damals noch die Andreasberger Hütte, welche die weit mannichfaltigeren Erze des dortigen Reviers (unter denen eigentliche Silbererze, wie gediegen Silber, Antimonsilber, Rothgültigerz) verarbeitete, und deren jährliche Production auf

Brandsilber	1 500 bis	2 750 Kilo
Frischblei	25 000	„ 45 000 „
Hartblei	15 000	„ 20 000 „
Krätzkupfer	12 500	„ 17 500 „

angegeben wird.

Die mittlere Jahresproduction der sämtlichen Oberharzer Hütten in dem Zeitraum 1840 bis 1848 war:

Brandsilber	11381·4 Kilo
Frischblei	3 Mill. 725738·5 „
Hartblei	76671 „
Kaufglätte	597350 „

In früheren Zeiten wurden die Erze geröstet und über Krummöfen verschmolzen. Dabei fielen silberhaltige Schlacken mit 10 bis 20 Proc. Blei und ausserdem entstanden erhebliche Metallverluste durch Verflüchtigung beim Rösten und Schmelzen.

Eine neue Periode begann für die Oberharzer Bleihütten durch die Einführung der Niederschlagsarbeit²⁾, d. h. die Zersetzung des ungerösteten Bleiglanzes durch metallisches Eisen. Das Wesentliche dieses Verfahrens ist folgendes:

Die Schliche wurden gattirt, um einen gleichbleibenden Metallgehalt zu haben. Man beschickte sie mit 12 bis 14 Proc. Eisen in Granalien

¹⁾ 4 Mark = 1 Kilo gesetzt.

²⁾ Seit 1774 nach Kerl. Seit Anfang dieses Jahrhunderts nach Koch.

oder kleinen Stücken, mit Schlacken (in der Regel vom Steinschmelzen) und mit sogenannten bleiischen Vorschlägen: Glätte, Abstrich, Heerd, und verschmolz das Ganze in zu Hohöfen erhöhten Krummöfen bei Holzkohlen. Diese Hohöfen, 6·9 M. hoch, ein- oder zweiförmig, im Gestell mit Sandsteinplatten ausgesetzt und mit Flugstaubkammern versehen, nach Art der Sumpfföfen zugemacht, wurden beim Betriebe so besetzt, dass die Beschickung durch die Gicht gegen die hintere oder Formwand, die Kohlen gegen die vordere Wand (Brust) gestürzt wurden. Man schmolz mit dunkler Gicht und unter Bildung einer durch den Formspiess zu richtenden Nase, um die Wirkung des Windes gleichförmiger zu erhalten.

Die Producte dieses Schlichschmelzens (Schlichdurchstechens) waren Werkblei (im Mittel 1·332 T. Thle. Silber), welches zum Abtreiben kam, Stein und Schlacken (Schlichschlacken). Diese letzteren waren eisenreiche Bisilicate. Der Stein, im wesentlichen eine isomorphe Mischung der Sulfurete von Blei und Eisen, mit kleinen Mengen Silber, Kupfer, Zink, Antimon etc., unter Umständen in Würfeln krystallisirend, schwankte im Bleigehalt von 40 bis 70 Proc. und enthielt stets metallisches Blei eingeschlossen. Er wurde in grossen Haufen unter einer Bedachung geröstet, und zwar in 3 bis 6 Feuern, und dann mit Schlichschlacken, bleiischen Zuschlägen und Eisen über Krummöfen verschmolzen — das Steinschmelzen (Steindurchstechen). Die Producte waren wiederum Werkblei, Stein (vom ersten Durchstechen) und Schlacken (Steinschlacken). Letztere waren eisenreiche Gemenge von Singulo- und Bisilicaten, der Stein war ärmer an Eisen, reicher an Kupfer geworden. Es hatten sich beim Rösten die Metalle theils in Oxyde, theils in Sulfate verwandelt, und letztere waren, was Eisen und Kupfer betrifft, im Verlauf des Röstens theilweise wieder zersetzt worden. Beim Schmelzen trat sämmtliches oxydirte Eisen in die Schlacke, das oxydirte Kupfer aber wurde durch das noch vorhandene Schwefeleisen zerlegt und im Stein concentrirt, das Bleioxyd und Sulfat aber durch das Schwefelblei und durch Reduction zu Blei. Dieser, dem Concentriren oder Spuren der Kupfersteine analoge Wechsel von Rösten und Schmelzen wurde mit dem Stein mehrfach wiederholt, bis beim vierten Durchstechen ein 20 bis 35 Proc. Kupfer enthaltender Stein fiel, welcher als Kupferstein auf der Altenauer Hütte zu Gute gemacht wurde¹⁾.

Die Erfahrung hatte gelehrt, dass die Niederschlagsarbeit hinsichtlich des Silberausbringens sehr günstige Resultate giebt, dass aber der Bleiverlust 8 bis 9 Proc. und bei blendereichen Erzen bis 12 Proc. beträgt, wozu noch 10 Proc. Verlust beim Abtreiben des Werkbleies kommen. Dieser grosse Verlust entstand durch Verflüchtigung beim Rösten und Schmelzen und durch Verschlackung, wie denn die Schlacken häufig

¹⁾ Ausführliche Beschreibungen der Oberharzer Bleischmelzprocesse finden sich in den metallurgischen Lehr- und Handbüchern, insbesondere in Kerl's Monographie der Oberharzer Hüttenprocesse.

über 5 Proc. Blei enthielten. Und endlich kam der Verbrauch einer sehr grossen Menge Eisen in Betracht, welche sich auf 1 400 000 K. jährlich belief.

Dieser Nachtheile wegen hat man sich schon lange Zeit mit Versuchen beschäftigt, die Oberharzer Bleischmelzprocesse abzuändern. So versuchte man die Anwendung von Flammöfen, fand indessen, dass die Erzschlacke wegen ihres Kieselsäuregehalts schon in der Röstperiode eine Verschlackung erlitten, und es stellte sich heraus, dass diese so einfache Methode höchstens bei 2 Proc. Kieselsäure anwendbar ist. Versuchte man das französische Verfahren, bei welchem das Rösten bei möglichst niedriger Temperatur lange fortgesetzt wird, um viel Bleisulfat zu bilden, so trat auch hier bei mehr als 7 Proc. Kieselsäure ein Verschlacken des Bleies ein. Ueberdies trugen Schwefelantimon und Spatheisenstein wesentlich hierzu bei.

Man kehrte wieder zu Schachtöfen zurück, und versuchte Rastöfen, welche also nach Art der Eisenhohöfen zugestellt waren, erhielt aber einen sehr ungleichmässigen Ofengang und bedeutende Silberverluste. Auch in den gewöhnlichen Oefen schlug man statt metallischen Eisens Frischschlacken oder Eisenerze zu, ohne jedoch günstigere Resultate zu erlangen. Man kam nun auf den Gedanken, die eisenreichen Schlacken von dem Verschmelzen der kiesigen Erze des Rammelsbergs auf den Hütten des Communion-Unterharzes, z. B. zur Ocker, zu verwenden, welche sich dort seit langer Zeit angesammelt haben. Diese Schlacken enthalten nach einem Durchschnitt zweier Analysen von Streng:

Kieselsäure	17·06	
Thonerde	3·21	
Eisenoxydul	70·05	= Eisen 54·5
Kalk	3·32	
Magnesia	1·06	
Manganoxydul	0·30	
Kupferoxydul	1·84	
Zink- und Kobaltoxyd	1·26	
Schwefel	1·65	
	<hr/>	
	99·75	

Wenn sie wirklich homogene Silicate wären und nicht Eisenoxyd-oxydul beigemengt enthielten, was nach S. 246 sehr wahrscheinlich ist, so würden sie höchst basisch, nämlich Viertelsilicate, R^4SiO_6 sein.

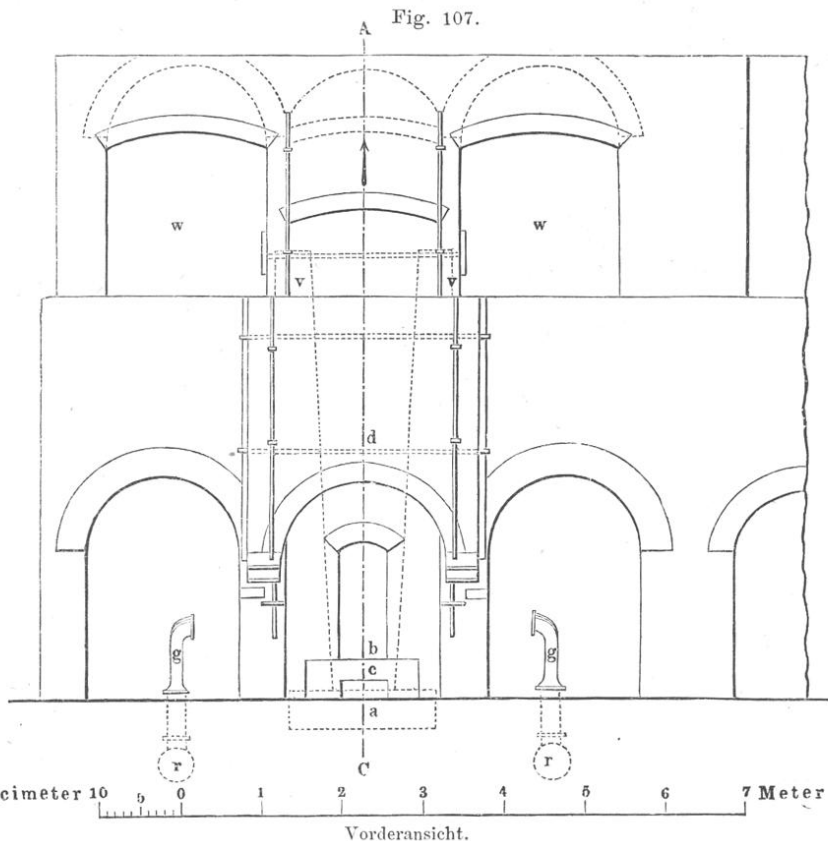
Aus diesen Schlacken liessen sich bei Beschickung mit Kupferschlacken und Kalkstein im Eisenhohofen mit Kokes 52 bis 54 Proc. eines dünnflüssigen grauen Roheisens erblasen, welches (auf Altenauer Hütte 1865) nach Henkel (a.) und nach Streng (b. und c.) enthielt:

	a.	b.	c. ¹⁾
Graphit	0·11	1·40	2·46
Geb. Kohlenstoff	0·84		
Kupfer	2·42	2·36	2·20
Silicium	0·98	0·35	
Schwefel	1·47	1·25	0·14
Antimon	0·17	0·07	
Arsen	0·03	P 0·22	

Aus einer ähnlichen Kupferschlacke von Sophienhütte liess sich ein Roheisen erblasen, welches nach Hilgenberg 1·2 Kohlenstoff, 1·4 Kupfer, 0·08 Silicium, 0·18 Phosphor und 2·17 Schwefel enthielt.

Schon bevor diese Versuche gemacht wurden (1865 und 1866), war auf Altenauer Hütte ein Rachtete-Ofen für die Niederschlagsarbeit mit metallischem Eisen erbaut und später durch Einführen von Wasserkühlung modificirt worden.

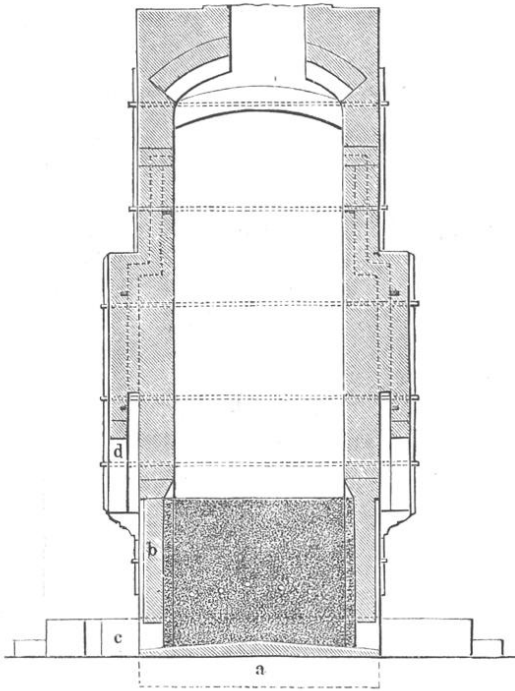
Die Figuren 107 bis 113 geben denselben und den später auf Lautenthaler Hütte construirten wieder.



¹⁾ Von Rothehütte 1866.

Der Rachtete-Ofen¹⁾ ist im Lichten 3 M. lang, im Gestell 0·94 M. weit und 6·277 M. hoch. Die langen Seiten liegen geneigt und erweitert sich der Ofen bis zur Gicht gleichmässig zu 1·49 M.; die kurzen Seiten stehen senkrecht. Der Ofen besitzt auf jeder Längsseite fünf, im Ganzen also zehn Formen, welche divergirend gelegt sind. Die Formen haben 0·049, die Düsen 0·046 M. Durchmesser, und es wird mit 0·017 bis 0·02 M. Quecksilberpressung geblasen. Der Ofen ist, wie ein Hohofen, mit offener Brust zugestellt, d. h. unter der Vorwand, welche bis auf den Vorheerd niedergeht, ist eine Vertiefung von 0·3 M. ausgeschnitten, in welcher sich Werke und Stein ansammeln,

Fig. 108.



Längsschnitt nach AC in Fig. 107.

über die hinweg die Schlacken continuirlich abfliessen. An jeder kurzen Seite des Ofens befindet sich eine solche Vorwand nebst Heerd, so dass sich der Ofen nach zwei Seiten hin ergiesst. Von jeder Vorwand ab steigt die Ofensohle bis zur Mitte, und sind die Formen dem entsprechend gelegt, so dass jede gleich hoch über der Sohle liegt.

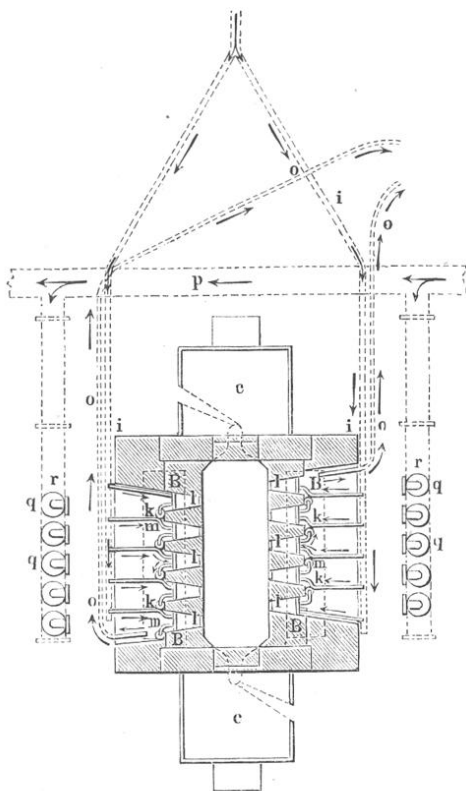
In den Zeichnungen bedeutet:

- v a* den Aufgebraum,
- w b* den Beschickungsboden,
- c* den Ofenschacht,
- d* die Kernschachtmauerung,
- e* das Raughemäuer,
- f* die Verankerungen,

¹⁾ Die Figuren und die nachfolgende Beschreibung sind entnommen der Abhandlung von Koch: Das Verschmelzen der Bleierze auf dem Oberharz. Ztschr. B. H. S. 17, 365 (1869). Und der Abhandlung: Neuerungen auf den Oberharzer Silberhütten. B. H. Ztg. 1867.

- g* die Flugstaubkammern,
h die Formgewölbe,
l i die Wasserformen, welche auf Wasserkästen ruhen,
i, k, m, n, o, k die Leitungen für die Kühlwasser,
p, q, r, l die Windleitungen,
m die Windstöcke,
b, n die Vorsetzsteine,
c, o die Vorheerde,

Fig. 109.

Horizontalschnitt nach *D E* in Fig. 110.

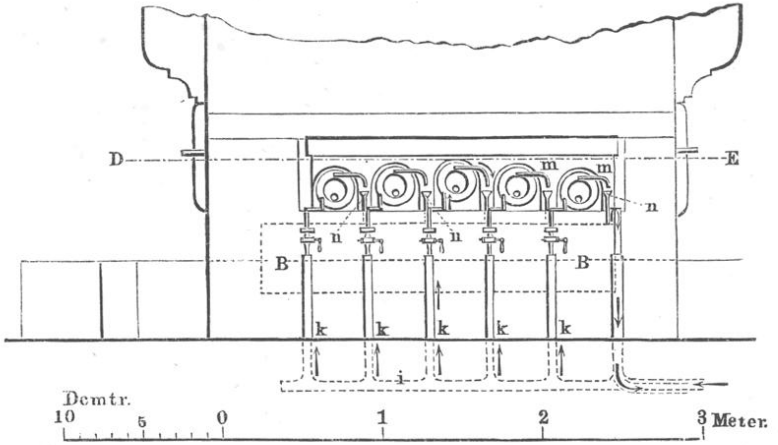
- a* der Sohlstein. *b* die Vorsetzsteine. *c* der Vorheerd.
l die Wasserformen. *i, k, m, n, o* die Leitung für die
 Kühlwasser. *p, q, r* die Windleitung. *v* der Aufgebe-
 raum. *w* der Beschickungsboden.

- p* die Heerdbleche,
q die Sumpfe,
a, r den Sohlstein,
s die Stiche,
t die Stechheerde,
u die Werkpfannen,
v die Gänge zu dem
 Aufgeberaum,
w die Wasserdruckfässer
 für die Kühlwasser.

Durch Einführung der Wasserkühlung nach den Erfahrungen der drei ersten Campagnen wurden die Formen und das Gestell geschützt, und es liessen sich halb-jährige und jährige Campagnen machen, wiewohl der Brennmaterialverbrauch um 15 Proc. grösser als bei den alten Hohöfen war.

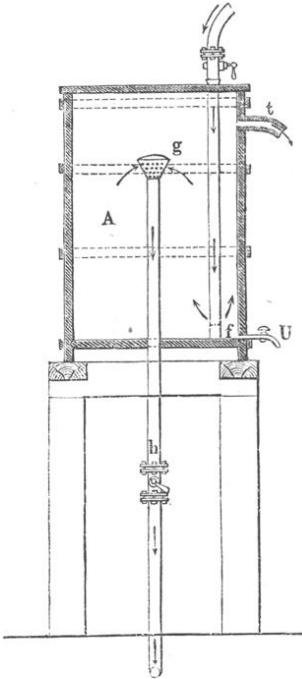
Nachdem man sich überzeugt hat, dass der Rachtete-Ofen zur Reduction des Eisens aus den oben erwähnten Unterharzer Kupferschlacken geeignet sei, setzte man diese an Stelle des metallischen Eisens in der Beschickung. Hierbei ging ihr Silber in das Werkblei, ihr Kupfer in den Stein. Indem man aber auch bleiarne Schlacken und einen Stein mit höchstens 10 Proc. Blei zu produciren bemüht war,

Fig. 110.



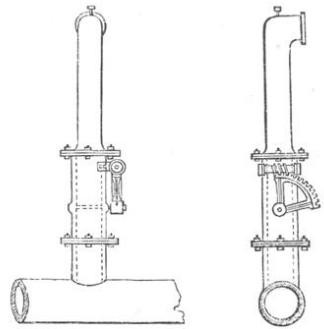
Formgewölbe.

Fig. 111.



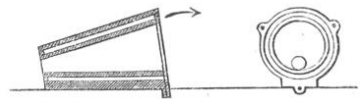
Wasserreservoir zur Versorgung der Formen.

Fig. 112.



Die Düsen.

Fig. 113.



Durchschnitte der Düsen.

um letzteren in Oefen zu rösten, und die schweflige Säure zur Fabrication von Schwefelsäure zu benutzen, was bei bleireicheren Steinen ihres Sinterns wegen unthunlich ist, blieb man bei den bisherigen Versuchen nicht stehen, welche Schlacken mit 1·5 bis 2 Proc. Blei, und Stein mit 15 bis 20 Proc. geliefert hatten, verliess die von dem früheren Betrieb herstammende Methode, die Beschickung gegen die Formwände, die Kokes in die Mitte zu bringen, und entschloss sich, wie beim Eisenhohofen, einen Gichtenwechsel zu befolgen. Dies hatte die günstigsten Folgen; die Schlacken zeigten im Mittel 0·5, der Stein 8 Proc. Blei; von 100 Thln. Blei in der Beschickung brachte man 92 Thle. aus (gegen 62 früher). Demgemäss wurde der Schmelzprocess in dieser Weise in Altenau und in Clausthal seit 1867 eingeführt.

Die Beschickung setzt sich jetzt aus Bleiglanz und Kupferschlacken zusammen, denen bleiische Vorschläge zugegeben werden.

Der Nutzen der Kupferschlacken beschränkt sich nicht darauf, dass sie das zur Zersetzung des Bleiglances nöthige Eisen liefern, sondern auch die Kieselsäure der Schliche verschlacken.

Neuerlich hat man die Kupferschlacken von Ocker theilweise durch gerösteten Bleistein ersetzt, und so gute Resultate erhalten, dass dies Verfahren seit Anfang 1869 auf allen Hütten eingeführt ist.

Die Beschickung für den Rchette-Ofen wird jetzt folgendermaassen gemacht:

	Clausthal	Lautenthal	Altenau
Erz	100	100	100
Gerösteter Stein	51	56	50
Unterharzer Kupferschlacken	60	115	87·3
Eigene Schlacken	93	75	53·3
Krätzschlich	3		
Krätzkupferschlacken			26·6
Vorschläge			4

Ueberschreitet die Windpressung 0·2 M. Quecksilberpressung nicht, so ist der Bleiverlust durch Verflüchtigung und Flugstaubbildung auf das geringste Maass reducirt und es wird auch das Entstehen von Eisensauen auf der Sohle des Ofens vermieden.

Die Menge der zuzuschlagenden Kupferschlacken steigt mit dem Kieselsäuregehalt der Bleiglanzschliche, unter Umständen bis auf 180 Proc. derselben. Ueberhaupt aber bedingt die Grösse der inneren Fläche des Rchette-Ofens und das an zwei Seiten erfolgende Abstechen einen grösseren Schlackenzuschlag als früher, gewöhnlich 160 bis 170 Proc., wovon 40 bis 70 Proc. aus unreinen Schlacken der eigenen Arbeit oder aus älteren bleihaltigen bestehen. Allerdings führt dies einen stärkeren Verbrauch von Kohlen mit sich.

Eine Beschickungsgicht ist = 1050 bis 1350 Kilo, eine Kokesgicht = 150 Kilo. Die Gichten gehen gleichförmig nieder, und wenn sich an

den kürzeren Seiten Massen festsetzen wollen, beseitigt das Aufgeben von bleiischen Vorschlägen diesen Uebelstand. Aber selbst bei zinkreicher Beschickung, wie auf Lautenthaler Hütte, war der Ofen nach einer jährigen Campagne in noch betriebsfähigem Zustande.

Die Construction des Ofens hat dunkle Gichten zur Folge, die Temperatur ist dort sehr niedrig, die Glühhitze fängt bei normalem Gange erst in 2 M. Tiefe an.

In 24 Stunden werden 7500 Kilo Erz = 20 000 Kilo Beschickung mit 2500 K. Kokes verschmolzen. Es resultiren 5000 K. Werkblei, 4000 K. Bleistein und Schlacken, über deren Zusammensetzung folgende Angaben vorliegen:

Werkblei		Stein	
Blei . . .	98·970	Schwefel . . .	29·55
Antimon . .	0·618	Eisen	55·72
Kupfer . . .	0·275	Blei	7·98
Silber . . .	0·127	Kupfer	4·39
Zink	0·008	Zink	1·12
Eisen	0·002	Silber	0·03
	<hr/>	Antimon	0·35
	100		<hr/>
			99·14

Schlacken

Kieselsäure	43·60
Thonerde	15·50
Eisenoxydul	31·68
Kalk	6·50
Magnesia	1·56
Bleioxyd	0·70
	<hr/>
	99·54

und 0·008 T. Thle. Silber, sowie Spuren von Antimon, Zink, Kupfer und Baryt.

Das bei vergleichenden Schmelzarbeiten mit demselben Erzschild im September 1866 gefallene Werkblei und der Stein sind von Ey untersucht worden. A. im Schlichofen, B. im Rchette-Ofen.

Werkblei.

	A.	B.
	Proc.	Proc.
Antimon	0·697	0·442
Kupfer	0·224	0·285
Eisen	0·004	0·003

	Stein.	
	A.	B.
	Proc.	Proc.
Schwefel	26·57	26·67
Blei	21·65	10·88
Eisen	46·63	55·90
Kupfer	2·37	3·33
Zink	0·81	1·13
Antimon	0·17	0·27
	<hr/>	<hr/>
	98·20	98·18

Auch von den Schlacken des neueren Processes (vom Jahre 1866) sind noch zwei Analysen anzuführen:

	1.	2.
	Kerl.	Hilgenberg.
Kieselsäure	45·1	41·06
Thonerde	8·4	7·28
Eisenoxydul	33·4	38·37
Kalk	7·8	7·58
Magnesia	0·9	0·93
Zinkoxyd	3·4	1·60
Bleioxyd	1·0	0·88
	<hr/>	<hr/>
	100	97·70

Von der chemischen Constitution des Steins und der Schlacken wird weiterhin im Vergleich mit den früheren Producten die Rede sein.

Der Stein wird in Stücke von 24 bis 36 Cubikcentim. zerschlagen, und in 3·76 M. hohen quadratischen Schachtöfen, welche oben 1·57 M. lang und 1·25 M. breit sind, und deren Sohle 1·25 M. im Quadrat misst, geröstet. Man bringt den Stein an der Gicht zum Brennen, lässt das Feuer nicht mehr als 0·9 M. tief herunter gehen, und giebt immer frischen Stein auf, während das Röstgut durch zwei im Niveau der Ofensohle liegende Thüren herausgezogen wird. Auch in dem oberen Theil des Ofens befinden sich zwei Thüren zum Aufgeben und 0·6 M. unter der Gicht zwei solche zum Auflockern der Masse. Ist die Luftzuführung, die hauptsächlich durch die Ofenwände erfolgt, da die Thüren geschlossen sind, die richtige, so brennt der Ofen wochenlang ohne Unterbrechung fort. Ein jeder Röstofen ist durch ein Gewölbe geschlossen, durch welches eiserne Röhren die schweflige Säure in Bleikammern leiten.

Durch zweimaliges Rösten wird der Schwefel bis auf 12 Proc. entfernt, und diese werden vorläufig durch ein ferneres Rösten des Steins in Haufen auf die Hälfte vermindert.

Den gerösteten Bleistein, soweit derselbe nicht beim Erzschnelzen als Zuschlag dient, verschmilzt man in 3 bis 3·75 M. hohen Krumm-

öfen mit einem Zuschlag von Schlacken vom Erzschnelzen, zuweilen unter Zusatz von Eisen. Auch die Krummöfen versucht man nach dem Princip des Rchette-Ofens zu modificiren und mit Wasserformen zu versehen. In einem dreiförmigen Ofen werden 5000 bis 6500 K. gerösteten Bleisteins bei einer Windpressung von 0·03 bis 0·033 M. in 24 Stunden verschmolzen, und dadurch Werkblei, Kupferstein (etwa $\frac{1}{3}$ des Bleisteins) und Steinschlacke erhalten.

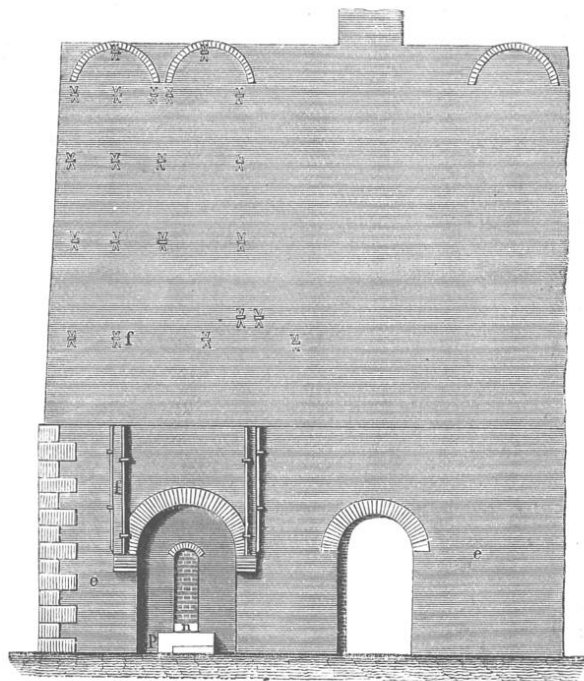
Der Kupferstein enthält 10 bis 12 Proc. Kupfer und 0·2 bis 0·3 T. Thle. Silber.

Die Steinschlacken bestehen nach einer Analyse aus:

Kieselsäure	29·25
Thonerde	13·95
Eisenoxydul	48·60
Kalk	5·85
Magnesia	0·71
Bleioxyd	0·57
Kupferoxyd	0·10
	<hr/>
	99·03

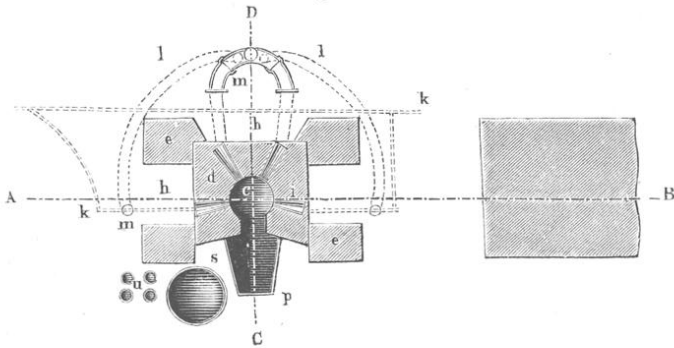
mit 0·0066 T. Thln. Silber.

Fig. 114.



Der Kupferstein wird in Schachtföfen, gleich dem Bleistein, geröstet, in Krummöfen auf 24 bis 30 Proc. Kupfer concentrirt und zuletzt

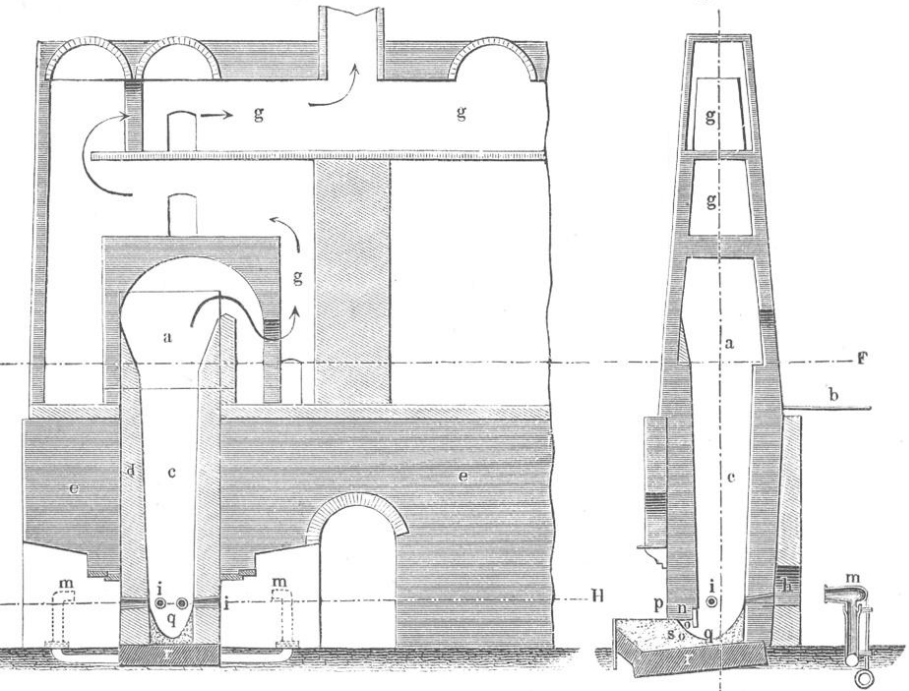
Fig. 115.



Grundriss nach *GH* der Fig. 116.

Fig. 116.

Fig. 117.



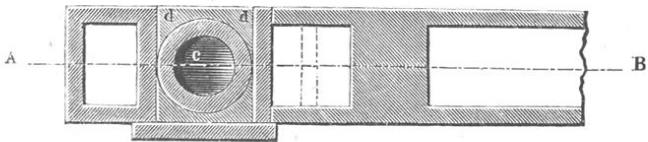
Runder Schmelzofen der Clausthaller Silberhütte. Schnitt nach *AB* der Fig. 115.

Fig. 117 Schnitt nach *CD* der Fig. 115.

in Brillenöfen auf silberhaltiges Schwarzkupfer verschmolzen, während die bei diesen Arbeiten fallenden eisenreichen Schlacken, welche 0,5 bis 1 Proc. Kupfer enthalten, als Zuschlag beim Erzschnmelzen dienen.

Die Steinarbeit ist aber noch Gegenstand weiterer Versuche in Schacht- und Flammöfen.

Fig. 118.



Grundriss nach EF der Fig. 116 und 117.

Das jetzige Verfahren beim Erzschnmelzen bedingt nicht nothwendig den Gebrauch des Rachte-Ofens. Man hat z. B. auf Clausthaler Hütte auch runde Oefen mit senkrechtem Schacht und drei Formen versucht, welche sich nach oben gleichförmig erweitern, und mithin gleich dem Rachte-Ofen ein langsames Aufsteigen der Gase, mithin wenig Metallverluste ergeben (Fig. 114 bis 118). Das Resultat vergleichender Versuche war, dass das berechnete Gesamtausbringen zwar zienlich gleich, das wirkliche Ausschmelzen der Metalle aber im Rachte - Ofen vollständiger erfolgte, insofern der Stein aus letzterem 8·5, der aus dem runden Ofen 11 Proc. Blei enthielt. Der Grund liegt jedoch nur darin, dass das Schmelzen in dem letzteren zu rasch betrieben wurde. Es sollen daher die Versuche mit einem grösseren achtförmigen Ofen fortgesetzt werden, dessen räumlicher Inhalt dem des Rachte-Ofens nahe kommt.

Auf Lautenthaler Hütte wurden 1250 000 Kilo Erz zu einem Versuchsschnmelzen im Rachte-Ofen verwendet. Die Beschickung bestand aus

100	Thln. Erz,
52·49	„ geröstetem Stein,
85	„ Kupferschlacken von Ocker,
62·51	„ Schlacken der eigenen Arbeit,
<hr/>	
300.	

Man verbrauchte 48·09 Thle. Kokes, setzte aber in 24 Stunden nur 6500 Kilo Erz, statt früher (bei blossem Zusatz von Schlacken) 7500 Kilo durch, und brachte aus

100·8 Proc. Blei,	102·5 Proc. Silber
100·3 „ Kupfer	

(natürlich bezogen auf die docimastisch gefundenen Mengen)¹⁾.

Koch giebt eine Zusammenstellung des Ausbringens und der Kosten

¹⁾ Strauch: B. H. Ztg. 1867, 323.

bei dem alten und dem neuen Process, woraus wir folgende Data entnehmen:

Beim Verschmelzen von 100 Thln. Erz fielen

	beim alten Process	beim neuen Process
Werkblei	46·60	65·35
Bleistein	45·50	54·79
Hüttenrauch	4·62	1·18
Ofenbruch	2·37	0·66
Schur und Bühnen	0·44	0·29
Schlacken	176·59	184·65
	<hr/> 276·12	<hr/> 306·92

Von dem in der Beschickung enthaltenen Blei wurden ausgebracht:
90·03 Proc. 98·03 Proc.

Und auf 100 Thle. Erz wurden an Kupfer gewonnen:
0·514 1·38

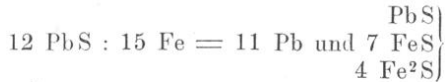
Der Gewinn beim Verhütten von 5000 Kilo Erz berechnete sich auf 52 Thlr. 25 Sgr. 10 Pf. (auf Lautenthaler Hütte bei ungünstigeren Verhältnissen auf etwa 45 Thlr.). Wenn also jetzt jährlich 11 500 000 Kilo Erz verschmolzen werden, so beträgt der Gewinn etwa 115 000 Thlr., und er würde sich bei der in Aussicht genommenen jährlichen Verhütung von 20 Mill. Kilo Erz auf 200 000 Thlr. steigern. Hierzu kommt noch der Ertrag der Schwefelsäurefabrikation.

Nachdem der geröstete Stein beim Erzschnmelzen zugeschlagen wird, und einen Theil der alten Kupferschlacken ersetzt, sind die Schmelzkosten für 5000 Kilo Erz von 90 Thlr. auf $74\frac{2}{3}$ Thlr. gesunken. (1 Ctr. früher 27 Sgr., jetzt 22·5 Sgr.)

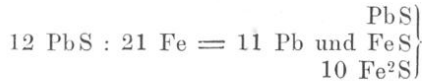
Theoretische Bemerkungen und analytische Daten für die Oberharzer Bleihüttenprocesse.

Die Zerlegung des Bleiglanzes durch Eisen. — Aus den früher (S. 35) mitgetheilten Versuchen von Nolte hatte sich ergeben, dass dasjenige Verhältniss, in welchem das Maximum von Blei aus Schwefelblei abgeschieden wird, das von 100 Thln. des letzteren gegen 27·5 bis 40 Eisen ist; d. h. 4 PbS gegen 5 bis 7 Fe. In diesem Fall werden 80 Thle. Blei erhalten, und da $100 \text{ PbS} = 86·6 \text{ Pb}$ sind, so erhält man nahe 92·4 Proc. oder $\frac{11}{12}$ der ganzen Bleimenge.

Zieht man den Process, wie er bei Anwendung von 27·5 Proc. Eisen vor sich geht, näher in Betracht, und setzt voraus, dass kein Theil Eisen unverbunden bleibt, so müssen zwei Schwefelungsstufen von Eisen entstehen. Der Vorgang wäre nämlich folgender:



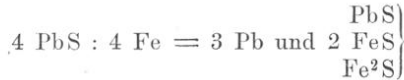
Bei dem Maximum von 40 Proc. Eisen aber hätte man



Die theoretische Ausbeute an Blei würde 91·7 Proc. der Gesamtmenge, oder 79·4 Thle. von 100 Thln. Schwefelblei sein.

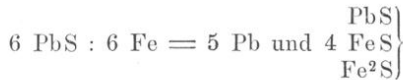
Unter solchen Umständen reducirt 1 Thl. Eisen 3·4 bis 2·4 Thle. Blei, oder zur Reduction von 1 Thl. Blei sind 0·3 bis 0·4 Thle. Eisen erforderlich.

Bei dem einfachen Verhältniss $\text{PbS} : \text{Fe}$, d. h. 100 Thle. Schwefelblei gegen 23·43 Thle. Eisen wurden nur 66 Thle. Blei reducirt, d. h. 76·2 Proc. der gesammten Menge, in runder Zahl $\frac{3}{4}$. Der Process muss also so verlaufen:



In diesem Fall reducirt 1 Thl. Eisen 2·8 Thle. Blei, oder 1 Thl. Blei erfordert 0·36 Thle. Eisen zur Reduction.

In der Praxis fallen auf 1 Thl. Eisen (welches allerdings Roheisen, d. h. kein reines Eisen ist) etwa 3,1 Thle. Blei, d. h. 6 At. Fe geben 5 At. Pb. Ist der Vorgang dabei:



so müssen 100 Thle. Schwefelblei 72·18 Thle. Blei oder 83·3 Proc. der Gesamtmenge, d. h. $\frac{5}{6}$ geben. Die Menge des Steins und des reducirt Bleies stehen dann in dem Verhältniss von 1 : 1·4 = 5 : 7 (in der Praxis 4 : 5 oder 3 : 4), und der Stein würde enthalten:

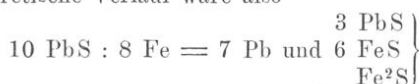
Schwefel	26·12
Eisen	45·72
Blei	28·16
	100

Im Grossen scheint man weniger Eisen anzuwenden, um nicht kupferhaltiges Blei zu gewinnen, insofern der Bleiglanz ja nicht rein ist, sondern FeS , Cu^2S , ZnS u. s. w. enthält.

Wenn man in den Schlichen einen mittleren Bleigehalt von 55 Proc. voraussetzt, welche 63·5 Proc. Bleiglanz entsprechen und 1 Rost = 36 Ctr. 14 Ctr. Werkblei und 15 Ctr. Stein giebt, so haben 100 Thle. Bleiglanz 61·43 Thle. Blei gegeben, d. h. nahezu 71 Proc. der gesammten Blei-

menge ($\frac{7}{10}$)¹). Wenn ferner, wie angegeben wird, 36 Ctr. Schlich mit 4·5 Ctr. Roheisen beschickt werden, und in diesem 96 Proc. Eisen vorzusetzen sind, so treten 22·8 Bleiglanz mit 4·32 Eisen in Wechselwirkung, entsprechend einem Atomverhältniss 5 PbS : 4 Fe oder 4 PbS : 3 Fe. Man hatte also auf 100 Thle. Bleiglanz nur 19 Thle. Eisen angewandt, und 61·4 Thle. Blei erhalten (1 Thl. Eisen = 3·23 Thle. Blei).

Der theoretische Verlauf wäre also



d. h. 100 Thle. Bleiglanz geben 60·6 Blei und 58·1 Stein, welcher aus

Schwefel	23·04
Blei	44·71
Eisen	32·25
	100

bestehen muss.

Dass die Menge des Steins etwas kleiner ist als die des Bleies, während sie in der Wirklichkeit etwas grösser ausfällt, muss den in den Erzen vorkommenden Sulfureten von Eisen, Kupfer, Zink u. s. w. zugeschrieben werden ²).

Die Zusammensetzung des Werkbleies.

Hampe hat vergleichende Analysen des alten Schlichwerkbleies und des jetzigen Werkbleies angestellt ³).

	Altes (Mittel) Proc.	Jetziges		
		a.	b.	c.
		Clausthal	Lautenthal	Altenau
Antimon	1·500	0·7203	0·5743	0·7685
Arsen	0·010	0·0064	0·0074	0·0009
Wismuth	0·001	0·0048	0·0082	0·0039
Kupfer	0·067	0·1862	0·2838	0·2399
Eisen	0·003	0·0064	0·0089	0·0035
Zink	0·003	0·0028	0·0024	0·0025
Nickel (Co)	0·002	0·0024	0·0071	0·0030
Silber	—	—	—	—
	1·586	0·9291	0·8921	1·0222

¹) Wenn Koch (S. 254) anführt, dass aus 100 Thln. Erz bisher 46·6 Werkblei ausgebracht wurden, so würde dies bei 55 Proc. Blei im Erz 73·2 Proc. des Bleiglanzes oder 84·73 Proc. der ganzen Bleimenge sein. ²) Bei jeder theoretischen Deutung der Niederschlagsarbeit darf nie vergessen werden, dass ein Theil des Bleiglanzes durch Verflüchtigung sich der Wirkung des Eisens entzieht.

³) Ztschrft. f. B. H. S. 18, 195.

Silbergehalt	Jetzt
Clausthal (1860 bis 66) 1·40 T. Thle.	1·412 T. Thle.
Lautenthal (1864 bis 67) 1·4125 T. Thle.	(1867 bis 70 = 1·352 „ „ im Mittel) 1·431 „ „
Altenau (1855 bis 68) 1·733 „ „	1·400 „ „

Zusammensetzung des jetzigen Werkbleies nach dem Umschmelzen, wobei das Clausthaler 4 Proc., das Lautenthaler 5·2 Proc. Schlicker gab.

	Clausthal	Lautenthal
Antimon	0·7066	0·5554
Arsen	0·0053	0·0032
Wismuth	0·0050	0·0083
Kupfer	0·1096	0·0907
Eisen	0·0042	0·0048
Zink	0·0017	0·0015
Nickel	0·0017	0·0038
	<hr/>	<hr/>
	0·8341	0·6677
Oder in anderen Proben		
Antimon	0·5823	0·3935
Kupfer	0·1040	0·1269

Und der Silbergehalt

1·42 T. Thle. 1·44 T. Thle.

Vergleicht man das ältere Werkblei mit dem jetzigen, so tritt zuerst der drei- bis vierfach grössere Kupfergehalt des letzteren hervor, eine Folge des Zuschlages der Unterharzer Kupferschlacken. Nach Einführung der Entsilberung durch Zink fällt das raffinierte Blei sehr kupferarm aus (0·001 bis 0·002 Proc.), weil das Kupfer sich ebenso leicht mit dem Zink legirt, wie das Silber, das Blei also durch jenes zugleich entkupfert wird.

Nickel, Kobalt und Wismuth stammen ebenfalls aus jenen Schlacken, die nach besonderen Untersuchungen 0,002 Proc. Wismuth, mitunter gewiss aber noch mehr enthalten.

Dagegen enthält das jetzige Werkblei weit weniger Antimon (die Hälfte oder ein Drittel), weil man den Abstrich nicht mehr mit verschmilzt, sondern zu Hartblei reducirt.

Vergleicht man ferner das jetzige Werkblei vor und nach dem Umschmelzen, so sieht man, dass die Gesamtmenge der fremden Metalle sich bei dem Clausthaler in dem Verhältniss von 10 : 9, bei dem Lautenthaler in dem von 4 : 3 vermindert hat. Setzt man die vorhandene Menge jedes einzelnen Metalles = 100, so sind nach dem Umschmelzen im

	Clausthaler	Lautenthaler
Antimon	98	97
Arsen	83	43
Wismuth	104	100
Kupfer	59	32
Eisen	66	54
Zink	61	62
Nickel	71	53

Durch das Umschmelzen wurden Antimon und Wismuth gar nicht abgeschieden. Dagegen wären vom Kupfer $\frac{1}{3}$ bis $\frac{2}{3}$, vom Eisen $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$, vom Zink $\frac{1}{3}$, vom Nickel $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ abgeschieden worden. Ob diese Ergebnisse allgemeine Gültigkeit haben, lässt sich erst nach Wiederholung der Versuche zu verschiedenen Zeiten sagen.

Hampe hat ferner die Durchschnittszusammensetzung des älteren Frisch- oder Muldenbleies (A.), sowie des späteren Armbleies vom Pattinsoniren (B.), und zwar vor Anwendung der Kupferschlacken beim Schlichschmelzen mitgetheilt:

	A.	B.
Antimon	0·134	0·010
Wismuth	Spur	0·0006
Kupfer	0·060	0·015
Eisen	0·003	0·004
Zink	0·004	0·001
Nickel	0·005	0·001
	<hr/>	<hr/>
	0·206	0·0316

Silber

A.	B.
0·028	0·022 T. Thle.
(aus zwölfjährigen Mitteln).	

Das Pattinsoniren hatte also den Gehalt fast auf $\frac{1}{7}$ herabgebracht. Nach Einführung der Unterharzer Kupferschlacken (Altenau: Juli 1866; Clausthal: Mai 1867; Lautenthal: December 1866) enthielt das pattinsonirte Blei 0·0386 Proc. Kupfer.

Ueber den Gehalt des raffinirten Bleies folgt das Nähere weiterhin in dem Abschnitte über die Zusammensetzung der käuflichen Bleisorten.

Die Zusammensetzung des Bleisteins.

Von den früher gefallenen Steinen, zur Zeit als man metallisches Eisen anwandte, d. h. vom Stein vom Schlichschmelzen, sind folgende Untersuchungen bekannt:

I. Clausthaler Hütte.

1. Krystallisirt in Würfeln; V. G. = 6·11. 2. Derb.

	1.						2.
	a.	b.	c.	d.	e.	f.	Bodemann
Schwefel . . .	15·34	15·75	17·5	20·45	16·12	25·65	23·82
Blei	73·34	73·19	63·0	48·81	52·27	39·79	41·50
Eisen	9·90	7·93	19·0	27·54	28·32	34·32	34·05
Kupfer	0·39	0·25	0·2	1·73	1·42	0·34	0·36
Zink	0·20	1·56	—	1·02	1·56	—	—
Silber	0·12	—	—	—	—	—	0·12
Antimon	0·40	0·79	—	0·45	0·31	—	0·66
	99·69	99·47	99·7	100	100	100·8	100·51

II. Lautenthaler Hütte.

1. Krystallisirt. 2. Derb.

	1.			2.	
	a.	b.	c.	d ¹⁾ .	e.
	Bodemann		Brüel	Bodem.	C. Bromeis
Schwefel	17·27	18·92	16·40	19·33	18·71
Blei	65·78	59·33	60·81 ²⁾	53·31	63·79
Eisen	13·15	19·79	20·55	21·77	13·72
Kupfer	1·15	1·10	0·49	0·23	1·53
Zink	0·67	0·17	0·55	2·25	2·25
Antimon	0·18	0·13	0·36	0·38	—
	98·20	99·41	99·15	97·26	100

Man ersieht hieraus den zwischen 40 und 70 Proc. schwankenden Bleigehalt dieser Steine.

Ihre chemische Constitution ist nicht leicht zu deuten. Selbst der krystallisirte Stein von Clausthaler Hütte enthält metallisches Blei, was sich beim Zerreiben und auf angeschliffenen Flächen zu erkennen giebt. Allein es ist nicht gut möglich, die Menge desselben genau zu bestimmen. Als ich das Pulver von I. d. schlammte, blieben $8\frac{1}{4}$ Proc. Rückstand, der zu dreiviertel aus Blei bestand. Kochende Chlorwasserstoffsäure, welche sonst Blei kaum angreift, löst die ganze Masse des Steins, sogar den abgeschlammten Theil, vollständig auf.

Das Eisen muss als Sulfuret und als Halbsulfuret vorhanden sein, denn wenn ersteres allein vorhanden wäre, müssten öfters sehr grosse Mengen Blei metallisch vorhanden sein, weit mehr, als sich mit Wahrscheinlichkeit annehmen lässt (in I. a. 13, c. 20·3, d. 24·5, f. 13·5 Proc. in I. 2. 15·8; in II. c. 34, d. 17·3 Proc.).

Frühere Annahmen Hausmann's, die Bleisteine enthielten Magnet-

1) Von dem Stück, wovon b.

2) Einschl. 0·11 Silber.

kies, sind durchaus irrig, weil diese Schwefelungsstufe in der Hitze zu Sulfuret, FeS, wird.

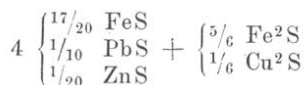
Von dem im Rchette-Ofen fallenden Stein aus neuester Zeit wurde oben (S. 258) eine Analyse mitgetheilt. Er enthält nur 8 Proc. Blei, ist also weit bleiärmer als alle früheren Steine; ist nichts davon unverbunden vorhanden, so kann man die Zusammensetzung in folgender Art berechnen:

		Schwefel	
Blei . . .	7·88 =	1·23 =	PbS 9·21
(² / ₃) Eisen . .	37·15 =	21·23 =	FeS 58·38
Zink . . .	1·12 =	0·56 =	ZnS 1·68
Kupfer . .	4·39 =	1·11 =	Cu ² S 5·50
(¹ / ₃) Eisen . .	18·57 =	5·30 =	Fe ² S 23·87
Antimon .	0·35 =	0·14 =	Sb ² S ³ 0·49
		29·57	99·13

Er wäre ziemlich nahe



Oder



Zusammensetzung der Schlacken.

Die Schlacken des früheren Schlichschmelzens sind schwarz, glänzend und glasisch oder steinig. Ihr V. G. ist = 3,538 (R.).

Analysen: I. Von Clausthaler Hütte. 1. Von gutem Gange, a. untere schwärzliche, b. obere grünliche Schlacke eines Stücks. Bodemann. 2. Schwarz. Rammelsberg. 3. Ulrich.

	1.		2.	3 ¹⁾ .
	a.	b.		
Kieselsäure	48·80	53·9	45·00	49·26
Thonerde	4·62	4·4	4·62	3·32
Eisenoxydul (Mn)	36·00	32·0	35·83	34·82
Kalk	3·26	5·6	6·31	5·45
Magnesia	1·24	1·3	0·75	0·60
Bleioxyd	5·30	4·2	7·80	4·12
	99·22	101·4	100·31	97·57

II. Von Lautenthaler Hütte. 4. Ulrich. 5. Streng.

III. Von Altenauer Hütte. 6. Ulrich. 7. Streng.

¹⁾ Nach Abzug von 1·71 FeS, 1·5 ZnS und 0·22 Sb²S³.

	4 ¹⁾ .	5 ²⁾ .	6 ³⁾ .	7.
Kieselsäure	43·24	44·10	55·58	41·90
Thonerde	2·69	11·01	3·94	4·09
Eisenoxydul	35·57	32·83	29·58	34·82
Kalk	7·20	5·55	5·54	11·64
Magnesia	0·66	0·17	1·12	1·36
Bleioxyd	7·70	7·00	4·95	2·40
Zinkoxyd	1·33	—	—	2·40
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	98·39	100·66	100·71	98·61

Es sind im Allgemeinen Bisilicate.

Die Schlacke von dem Rchette-Ofen-Betrieb, deren Analyse S. 258 angeführt wurde, zeichnet sich durch ihren grossen Thonerdegehalt aus. In ihr ist der Sauerstoff von



Sie ist also im Ganzen ein Gemisch von Singulo- und Bisilicaten,



und



oder specieller



Die S. 260 erwähnte Steinschlacke des neueren Betriebs ist sehr thonerdereich und zugleich sehr basisch, denn der Sauerstoff des Oxyds und der Säure ist = 5 : 4. Sie mag also aus Halb- und Drittelsilicat bestehen



und



wobei $\text{Al} : \text{R} = 1 : 6$ ist.

Unter den Ofenbrüchen finden sich zum Theil krystallisirte Producte, vor allem krystallisirter Bleiglanz von bekanntem Ansehen. Nach Metzger enthielt eine Probe 3·2 Proc. Schwefeleisen und 2·5 Schwefelantimon. Ferner Zinkblende in blätterigen, starkglänzenden Massen, Zinkoxyd in gelbgrünen Krystallen, sowie feine violettrothe Nadeln, welche vielleicht mit dem auf Nassauer Hütten beobachteten Antimonkupfernickel identisch sind.

Der Flugstaub oder Hüttenrauch, welcher sich in den Condensationsräumen niederschlägt, enthält nach einer älteren Untersuchung von Rivot 34·8 Proc. Blei im geschwefelten und etwa 18 Proc. im oxydirten Zustande, ausserdem Kieselsäure, Eisenoxyd, Zink, Antimon, Kohle u. s. w.

¹⁾ Nach Abzug von 1·58 FeS und 3·6 ZnS. ²⁾ Desgl. 5·86 FeS. ³⁾ Desgl. 3·16 FeS.

Die Bleihüttenprocesse auf der Victor-Friedrichs-Hütte.

Im östlichen Theil des Harzes wiederholen sich in gewisser Art die Erscheinungen am Oberharz. Dem Clausthal-Zellerfelder Plateau entspricht dasjenige von Harzgerode zwischen den Thälern der Selke und der Wipper, und das herrschende Gestein sind Thonschiefer und Grauwacke, welche an der Grenze des Silur und Devon stehen, Kalkzüge einschliessen und von zahlreichen Diabasmassen durchsetzt sind, welche, dem Schichtensystem eingelagert, als flache Kuppen zu Tage treten.

In diesem Gebiet setzt eine Reihe unter sich paralleler zwischen h. 4, 7 und 9 streichender Erzgänge auf, und zwar, von Norden nach Süden fortschreitend:

I. Nördlich von Harzgerode.

1. Der Schalkenburger Zug nahe bei Mägdesprung.
 2. Der Gang Nr. I des Herzog-Alexius-Erbstollens; führt Bleiglanz, Quarz, etwas Spatheisenstein und Schwerspath ¹⁾. Er ist in den Jahren 1839 bis 1845 betrieben worden.

3. Der Drusenzug. Der Bergbau auf diesem Gangzuge ist schon sehr alt (Grube Hoffnung Gottes), kam im Jahre 1736 zum Erliegen und ist noch nicht wieder aufgenommen.

4. Der reiche Davidgang, ebenfalls nicht mehr im Betrieb. Aus dem alten Stollen fliesst die eisenhaltige Badequelle von Alexisbad ab.

II. Südlich von Harzgerode, nördlich von Neudorf:

5. Der Feld- und Quellenzug. Auf ihm wurde die Grube Albertine von 1822 bis 1850 betrieben, und lieferte silberreichen Bleiglanz und auf einem Nebentrumm auch Nickelglanz ²⁾. Die allzugrossen Kosten der Wasserhaltung durch Dampfkraft zwangen indessen zur Einstellung des Abbaues, der nach Vollendung eines tiefen Stollens wird wieder aufgenommen werden können.

6. Der Fürst-Victor-Friedrichszug, dessen östliche Fortsetzung der Biwender Zug bildet, schon früher lebhaft verfolgt, wird auch jetzt noch theilweise abgebaut, und liefert Bleiglanz mit 2·2 bis 2·35 T. Thln. Silber, jedoch nur als Pocherz.

III. Südlich von Neudorf:

7. Der Hauptgangzug mit den Gruben Pfaffenberg und Meiseberg, der ein nördliches Einfallen hat, während alle vorhergenannten ein südliches haben. Auf ihm findet vorzugsweise der Betrieb des ganzen Reviers statt. Nach Westen scheint er sich in dem Birnbaumer Zug fortzusetzen. Aber überall sind die verschiedenen Erzmittel in ih-

¹⁾ Auf diesem Gange kam der Heteromorphit vor, der früher von Zincken und mir beschrieben wurde. S. Pogg. Ann. 77, 236. ²⁾ S. meine Untersuchungen in Pogg. Ann. 64, 189 und 68, 511.

rem Streichen mehr oder weniger ins Hangende oder Liegende verworfen, und auf den genannten Gruben ist der Erzgang überdies von einem Spatheisensteingang begleitet. Die einzelnen Erzmittel sind meist durch ein Netz von Trümmern gebildet, die sich in der Tiefe entweder auskeilen, oder erzleer fortsetzen.

Bleiglanz, Fahlerz, Bournonit, Kupferkies, Schwefelkies, Zinkblende, Spatheisenstein, Quarz, Kalkspath sind die Mineralien, denen Flussspath, Wolfram und Scheelit als Seltenheiten sich anreihen. Die Beobachtung führt zu dem Schluss, dass die Bildung dieser Mineralien in verschiedenen Perioden stattgefunden habe; Quarz ist in allen vertreten, Zinkblende nicht mehr in den jüngeren, Bleiglanz reicht etwas weiter, und Fahlerz und Kupferkies scheinen relativ neuere Bildungen zu sein. Allein die ursprüngliche Gangführung dürfte eine andere gewesen sein, denn man findet zahlreiche cubische Hohlräume und Eindrücke in Kalkspath oder Quarz, die unbezweifelt von Flussspath herühren.

Die jährliche Förderung der Gruben Pfaffenberg und Meiseberg betrug in der letzten Zeit (abgesehen von Spatheisenstein) 750 000 bis 800 000 Kilo Erz, entsprechend 290 000 bis 300 000 Kilo Blei und 500 bis 525 Kilo Silber¹⁾.

Die Erze, als Wände und Grubeklein gefördert, werden in den Scheidestuben einer Handscheidung unterzogen, wodurch sogenannte Knörper gewonnen werden, und zwar

1. Stuferze (reiner Bleiglanz).
2. Ordinäre Rohschmelzer (mehr als die Hälfte Bleiglanz, in Spatheisenstein).
3. Blendige Rohschmelzer.
4. Gemischter Kies (worin Kupferkies, Fahlerz, Bournonit).
5. Abschlag oder Scheidemehl.

Die vier ersten Sorten gelangen als Knörper, d. h. Stücke von 0·025 bis 0·033 M. Seite zum Verschmelzen. Ausserdem fallen Pocherze verschiedener Art, welche auf den Pochwerken in Setzgruppen und Schliche verwandelt werden.

Die jährliche Production wird, wie gesagt, zu etwa 800 000 Kilo Erz angegeben, und der Metallgehalt zu 26·5 bis 36 Proc. Blei und zu 0·512 bis 0·68 T. Thln. Silber, während der Durchschnittsgehalt der zum Verschmelzen kommenden Erze und Schliche 34 bis 35 Proc. Blei, 0·07 Kupfer und 0·6 T. Thle. Silber beträgt.

Für diese Arbeiten dient die Victor-Friedrichs-Hütte (Silberhütte) im Selkethal oberhalb Alexisbad. Man unterscheidet Erzschnmelzen und Schlichschnmelzen. Zu jenem kommen die Knörper (Rohschmelzer) und

¹⁾ Die vorstehenden geognostisch-bergmännischen Notizen verdanke ich der Güte des Bergmeisters Kegel in Neudorf.

Setzgraupen von 8 Cubikcentimetern, zu diesem die kleineren und die Schliche.

Die Bleiarbeit ist einfache Niederschlagsarbeit. Man beschickt 100 Thle. Erz oder Schlich mit 80 bis 90 Thln. Schlacken der früheren Arbeiten, mit 20 Thln. geröstetem Ofenbruch und Abraumschlacke und 5 Thln. Bruch Eisen. Diese Beschickung wird mit Holzkohlen und Cokes in dem Gemischverhältniss beider von 1 : 2, bei kaltem Winde von 0·02 bis 0·026 M. Quecksilberpressung verschmolzen. Der Ofen ist ein Sumpfofen, von der Form zur Gicht 5·1 M. hoch, im Niveau der Form 1·05 M., an der Gicht 0·81 M. tief und etwa 0·6 M. weit. Die Vorderwand besteht jetzt bis zur Höhe von 3·1 M. aus gusseisernen Platten, weiter hinauf aus Thonsteinen. 5000 Kilo Erz werden in 24 bis 26 Stunden, dieselbe Menge Schlich in 30 bis 32 Stunden durchgesetzt.

Aus den angegebenen Mengen resultiren 1100 bis 1200 Kilo Werkblei und 1500 bis 1700 Kilo Bleistein neben 7 bis 800 Kilo Schlacken.

Der Bleistein hält 30 bis 33 Proc. Blei und 0·66 T. Thle. Silber. Er wird zerschlagen zu 25 bis 30 000 Kilo auf einer Unterlage von Well- und Scheitholz in Haufen geröstet, welche 5 bis 6·3 M. lang, 1·57 M. breit und 0·78 M. hoch sind. Sie werden bis zu Zweidrittel ihrer Höhe mit kiesigen Schlichen und Hüttenrauch überdeckt, und sind mit den nöthigen Dampfabzügen versehen. Der geröstete Stein wird mit 18 bis 20 Proc. Erz und 3 bis 4 Proc. verschmolzen. Es folgt dann ein zweites und ein drittes Steindurchstechen, bei welchem letzterem bleiische Zuschläge gegeben werden. Bei dem vierten lässt man den Erzzusatz weg, und giebt nur 2 Proc. Eisen hinzu.

Nach dem vierten Durchstechen enthält der Bleistein 20 bis 25 Proc. Kupfer. Um letzteres zu gewinnen, röstet man ihn und laugt ihn aus. Die Vitriollauge, welche eisenhaltig ist, liefert durch Krystallisiren einen gemischten Vitriol (Halbceper V., Salzburger oder Admonter V. im Handel) mit 10 bis 12 Proc. Kupfer.

Nach gefälliger Mittheilung seitens des Herrn Bergraths Rienecker zu Victor-Friedrichshütte setzt man jetzt der Knörperbeschickung 20 Proc. gerösteten Bleistein, und bei dem Steinschmelzen dem gerösteten Stein 20 Proc. strengflüssige Bleierze zu. Bei der Schlichbeschickung werden 10 bis 20 Proc. feinste Setzgraupen, 90 bis 100 Proc. Schlacken vom combinirten Schmelzen und 15 bis 20 Proc. geröstete Abraumschlacken neben 2·5 bis 5 Proc. Eisen zugeschlagen. — Der Bleistein wird so oft geröstet und bei dem combinirten Schmelzen mit aufgegeben, bis er 10 bis 15 Proc. Kupfer enthält, worauf er concentrirt und entsilbert, resp. durch Auslaugen auf Vitriol verarbeitet wird.

Das Werkblei, welches 1·74 bis 1·79 T. Thle. Silber enthält, wird in Quantitäten von 5000 Kilo in einem Treibheerd von 2·5 M. Durchmesser, dessen Heerd aus Mergel und ausgelaugter Asche besteht, bei Holzfeuerung abgetrieben. Es liefert

	8·85 Kilo	Blicksilber.
4400	„	Glätte.
450	„	Abstrich.
725	„	Heerd.

Das Blicksilber wird in einem kleinen Zugofen auf einem aus Mergel und Knochenasche bestehenden Test unter einer Muffel feingebrennt. Man setzt 17·5 bis 20 Kilo auf, und erhält 94·1 Proc. Brandsilber von einem Feingehalt = 993·04 T. Thle.

Die letzten silberreicheren Portionen der Glätte (50 bis 75 Kilo) werden beim nächsten Treiben wieder aufgegeben, oder beim Steinschmelzen zugeschlagen.

Der Abstrich wird im Schachtofen bei Holzkohlen reducirt, das Hartblei wird raffinirt und in den Handel gebracht. Es enthält 9 bis 10 Proc. Antimon und ein wenig Kupfer und Arsen.

Die vorstehenden Angaben sind grossentheils einer dem Verein deutscher Ingenieure von dem Sächsisch-Anhaltischen Bezirksverein gewidmeten Festschrift entlehnt¹⁾.

Das Verfahren auf Victor-Friedrichshütte unterscheidet sich von dem früheren Oberharzer besonders dadurch, dass ein Theil der Erze in Stückform (als Knörper) verhüttet wird. Geringerer Angriff der Ofenschächte, deshalb längere Campagnen, und weniger Flugstaub sind Vorzüge dieser Methode, welche man erst später eingeführt hat²⁾.

Selten bildet sich bei der Bleiarbeit eine Speise. Eine solche, von krystallinisch blättrigem Gefüge, enthielt nach einer Analyse in meinem Laboratorio:

Schwefel	2·04
Arsen	29·13
Nickel	48·85
Kobalt	0·89
Eisen.	15·74
Kupfer	3·35

100

und ist demnach



gleich einigen anderen Speisen.

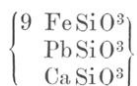
Ein Ofenbruch, strahlig, gelbbraun, von der Sohle des Ofens herührend, enthält nach Rienecker's Untersuchung in meinem Laboratorio:

Kieselsäure	42·00
Eisenoxydul.	40·53
Bleioxyd	13·78
Kalk.	3·54

99·85

¹⁾ Mittheilungen über den Stand der Industrie im Sächsisch-Anhaltischen Vereinsbezirke. Berlin 1867. ²⁾ Vgl. Rienecker im Bergwerksfreund 11, 572.

Es ist ein Bisilicat, entsprechend der Mischung



Die Jahresproduction der Victor-Friedrichshütte beläuft sich auf 400 bis 450 Kilo Silber, 250 000 bis 300 000 Kilo Glätte, und 15 000 bis 20 000 Kilo raffinirtes Hartblei bei einem Verschmelzen von 7 bis 800 000 Kilo Bleierzen.

Die Blei-, Kupfer- und Silberhüttenprocesse im Siegenschen.

Seit Jahrhunderten blüht im Siegenerlande das Eisenhüttenwesen. Spath- und Brauneisenstein sind die Erze, aus denen man weisses Roheisen erbläst, welches wiederum das Material für jenen Rohstahl abgiebt, der den Solinger Stahlwaaren einen grossen Ruf und eine allgemeine Verbreitung verschafft hat. Erst später trat die Förderung und Verhüttung von Blei- und Kupfererzen hinzu, so dass man in den vier Geschworenenrevieren des Bergamtsbezirks Siegen: Müsen, Eisern, Gosenbach und Grundseel-Burbach, im Jahre 1851 dreissig im Betrieb stehende Gruben zählte, welche (einschliesslich dessen, was die Eisensteinsgruben lieferten) 1'928 200 Kilo Bleierze, 329 450 Kilo Fahlerze und 278 800 K. Kupfererze gefördert hatten. Im Jahre 1860 waren 16 Hüttenwerke im Gange, darunter die Müsener Metallhütte, jetzt gewerkschaftlich; die Loher Metallhütte, seit 1857 dem Köln-Müsener Actien-Bergwerks-Verein gehörig, und die Rothenbacher Hütte, jetzt ebenfalls in gewerkschaftlichem Besitz.

Die Erze brechen auf Gängen des rheinischen Schiefergebirges, und der Bleiglanz herrscht unter ihnen vor. Daneben gewinnt man Fahlerz, Kupferkies, Kupferglanz, Bournonit, Schwefelkies, Zinkblende, Kobalt-nickelkies, Nickelglanz u. s. w.

Der Bleiglanz ist grob- und feinkörnig, bis dicht, und enthält 0·33 bis 1·65 T. Thle. Silber.

Das Fahlerz ist krystallisirt und derb. Es gehört zu den Arsen-Antimonfahlerzen.

1. Krystallisirtes vom Stahlberg bei Müsen. V. G. = 4·58. Sandmann.

2. In Combinationen von Tetraëder, Granatoëder, Würfel und dem Pyramidentetraëder $a : a : \frac{1}{2} a$ krystallisirtes von der Schwabengrube bei Müsen. V. G. = 4·793. Rammelsberg.

3. Derbes von der Landskrone. Aldendorf (In meinem Laboratorium).

	1.	2.	3.
Schwefel	25·61	25·46	24·59
Antimon	19·78	19·15	25·86
Arsen	5·00	4·93	1·56
Kupfer	38·55	39·88	38·78
Silber	0·69	0·60	0·78
Zink	6·52	3·50	3·40
Eisen	2·30	3·43	3·30
Nickel }	—	1·64	1·45
Kobalt }	—	—	0·33
Wismuth	—	—	0·33
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	98·45	98·59	100·05

Der Silbergehalt soll bis 1 Proc. = 10 T. Thle. steigen.

Der Kupferkies, krystallisirt und derb vorkommend, und im reinen Zustande 34·6 Proc. Kupfer enthaltend, soll ebenfalls silberhaltig sein (0·26 bis 0·5 T. Thle.).

Der Kupferglanz ist derb. Er enthält nach einer älteren Analyse von Ullmann (1) und nach einer neueren, von Zwick (2) in meinem Laboratorium angestellten:

	1.	2.
Schwefel	19·20	22·54
Kupfer	80·30	75·22
Eisen	0·76	1·53
	<hr/>	<hr/>
	100·26	99·29

Die Zinkblende ist gewöhnlich braunschwarz, derb, und blätterig. Eine derbe braune Abänderung von der Grube Mückenwiese bei Burbach enthält (nach Abzug der Gebirgsart) nach Schnabel:

Schwefel	33·38
Zink	56·84
Eisen	9·78
	<hr/>
	100

Sie ist also $\left\{ \begin{array}{l} 5 \text{ ZnS} \\ \text{FeS} \end{array} \right\}$

Die Hüttenprocesse sind durch die Gegenwart der drei nutzbaren Metalle bedingt. Die Blei- und Fahlerze werden in Haufen und Stadeln, auf der Lohhütte seit 1859 im Flammofen geröstet, und dann mit Eisen oder Frischschlacken verschmolzen, wodurch man Werkblei und Bleistein erhält, welcher letztere mit silberhaltigen Kupfererzen in mehreren Feuern geröstet und dann verschmolzen wird, um (neben Werkblei) einen kupferreicheren Stein zu erhalten, welchen man unter Zusatz ähnlicher

Erze ähnlich behandelt, bis er schliesslich auf Schwarzkupfer verarbeitet wird.

Das Rösten der Bleierze erfolgte bisher in Haufen von 50 000 bis 75 000 Kilo, und zwar in zwei Feuern. Graupen und Schliche wurden in Kalkblei eingebunden. — Fahlerze röstete man in Stadeln. — Von den Kupfererzen wurden die silberhaltigen, d. h. die mehr als 0·166 T. Thle. enthaltenden sämmtlich, die silberarmen nur insoweit in Stadeln geröstet, als sie beim Concentriren des Kupfersteins zur Verwendung kamen.

Das Verschmelzen der gerösteten Erze erfolgte in Halbhohöfen mit trapezoidalem Schacht, welcher sich 1·9 bis 2·5 M. über dem Formstein erhebt, und bei verticaler Stellung der Brandmauer sich nach oben verjüngt. Ueber der Gicht setzt er sich als Esse noch 7·8 M. fort. Man bläst mit 2 bis 3 gusseisernen Formen und stellt den Ofen bei offener Brust mit Spur und Tiegel aus Gestübe zu. Für manche Schmelzarbeiten bediente man sich bisher auch Krummöfen, von der Form bis zur Aufgebeöffnung 1·25 bis 1·4 M. hoch, von rechtwinkligem und gleichbleibendem Schachtdurchmesser, mit 1 bis 2 Formen und unter einem besonderen Schlot stehend. Sie sind wie die Halbhohöfen zugestellt, sollen diesen nachstehen, aber bei blendereichen Beschickungen ein reineres Werkblei und weniger Ofenbrüche geben.

Durch Gattiren sucht man möglichst gleichförmige Beschickungen zu erlangen, denen man arme Erze, Schlacken, Wascheisen und alte Frischschlacken zuschlägt. Die Beschickung setzt man gegen die Brandmauer, die Kokes gegen die Vorwand, bläst mit kaltem Winde von 0·005 bis 0·007 M. Quecksilberpressung, und schmilzt bei dunkler Gicht und einer 0·1 bis 0·15 M. langen Nase. Ein Halbhohofen setzt in 24 Stunden 3750 bis 4000 Kilo Erz = 7500 bis 9000 Kilo Beschickung durch, und verbraucht 1 Thl. Kokes auf 9 bis 10 Thle. der letzteren.

Auf Lohhütte, wo die Erzsliche in neuerer Zeit in einem Flammofen 18 bis 24 Stunden geröstet werden, wobei sie 8 bis 9 Proc. am Gewicht verlieren, geschieht das Verschmelzen in dreiförmigen Halbhohöfen, indem man Blei-, Fahl- und Kupfererze gattirt.

Die Producte der Bleiarbeit sind Werkblei und Bleistein.

Das Werkblei enthält etwa 5 Proc. fremde Metalle (3 bis 4 Antimon und Arsen, 1·5 Kupfer) und 2 bis 4, selbst 4·66 T. Thle. Silber. Es wird abgetrieben.

Der Bleistein (erster Bleistein) führt 25 bis 38 Proc. Blei, 6 bis 8 Kupfer und 1·33 bis 2 T. Thle. Silber, so dass in ihm auf dieselbe Menge Blei die 1½fache Menge Silber von der im Werkblei kommt. Er ist blaugrau und krystallinisch körnig. Ich habe eine Probe von Schmidt analysiren lassen, welcher erhielt:

Schwefel	21·25
Blei	41·31
Eisen	21·16
Kupfer	12·82
Zink }	3·15
Nickel }	
Antimon	Spur
	<hr/>
	99·69

Diese Zahlen lassen sich berechnen als:

	S	
PbS . .	47·70 =	6·39
ZnS . .	4·72 =	1·57
FeS . .	22·16 =	8·06
Fe ² S . .	9·08 =	2·02
Cu ² S . .	16·05 =	3·23
		<hr/>
		21·27

Oder

$$3 \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} \text{ FeS} \\ \frac{2}{5} \text{ PbS} \\ \frac{1}{10} \text{ ZnS} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \frac{3}{5} \text{ Cu}^2\text{S} \\ \frac{2}{5} \text{ Fe}^2\text{S} \end{array} \right\}$$

Bei fehlerreichen Beschickungen bildet sich eine gewisse Menge Bleispeise, welche wieder mit aufgegeben wird.

Die Schlacken der Bleiarbeit sind theils unreine, d. h. Blei- und Steintheile enthaltende, welche wieder zum Verschmelzen kommen, theils reine, welche als Zuschlag dienen. Sie sind frisch, erstarren schnell, sind schwarz und öfter krystallinisch.

Eine von Haslacher mitgetheilte Analyse ergab nach Abzug von 3 Proc. Steintheilen:

Kieselsäure	31·01
Eisenoxydul	49·65
Kalk, Magnesia	7·09
Thonerde	4·34
Bleioxyd	4·14
Zinkoxyd	3·77
	<hr/>

100

Die Schlacke ist demnach ein Singulosilicat.

Die Bleisteinarbeit umfasst die weitere Behandlung des Steins, welcher, in Scheiben abgehoben und zerschlagen, in Haufen in zwei Feuern geröstet wird, und dem man dabei $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{20}$ von dem ersten Abstrich der Treibarbeit beifügt. Er wird dann mit gerösteten silberhaltigen Kupfererzen, bleiischen Zuschlägen und Bleiarbeitsschlacken über Krummöfen verschmolzen, und giebt Werkblei, Stein und Schlacken.

Das Werkblei hält 2·66 bis 3·33 T. Thle. Silber.

Der Stein (zweiter Bleistein) soll 20 bis 25 Proc. Blei, 10 bis 15 Kupfer und 1·66 bis 2 T. Thle. Silber führen. In Blasenräumen findet man zuweilen Kupfer ausgeschieden.

Die Steinschlacke, bleiärmer als die Bleischlacke, ist zugleich minder basisch.

Der zweite Bleistein wird ebenfalls in zwei Feuern geröstet und mit gerösteten Kupfererzen in gleicher Art verschmolzen. Das hierbei fallende Werkblei ist reich an Kupfer und Silber (2·66 bis 3 T. Thle.), der dritte Bleistein aber, welcher angeblich 10 bis 20 Proc. und mehr Blei, 25 bis 40 Kupfer und 1·33 bis 1·66 T. Thle. Silber enthält, unterliegt bei mehr als 12 Proc. Blei denselben Operationen noch einmal, und heisst dann Kupferstein.

Auf Lohhütte besteht die Bleisteinarbeit nur in einem ein- bis zweimaligen Rösten und Schmelzen des Steins.

Die Kupferarbeit hat die fernere Zugutemachung des Kupfersteins zum Zweck. Um ihn zu entsilbern, wird er mit bleioxydhaltigen Stoffen (Glätte, bleiischen Producten vom Abtreiben) umgeschmolzen. Das sich reducirende Blei zersetzt das Schwefelsilber des Steins und das Silber tritt in den Rest des Bleies. Man wählt die Zuschläge so, dass auf 1 Thl. Silber 240 Thle. Blei in der Beschickung vorhanden sind, schlägt einige Procente silberarmer Kupfererze zu, und beschickt das Ganze mit Bleischlacken, bei Anwendung von Heerd auch mit Thonschiefer.

Enthielt der Stein 2 T. Thle. Silber, so gewinnt man bei dieser ersten Entsilberung im Krummofen ein Werkblei mit nahe gleichem Gehalt, und einen um die Hälfte entsilberten Kupferstein. Wird die Operation mit diesem wiederholt, so hält das Blei 1·33 bis 1·5 T. Thle., der zweimal entsilberte Stein 0·66 bis 0·8 T. Thle. Silber (neben 8 Proc. Blei und 40 bis 42 Kupfer). Wird der ursprüngliche Kupferstein silberärmer, so dass der Gehalt nach zweimaliger Arbeit 0·33 bis 0·4 T. Thle. ausmacht, so kommt er zur Concentrationsarbeit, bei 0·66 und mehr unterliegt er einer dritten Entsilberung.

Reiche Fahlerze verhüttet man für sich; sie werden schwach geröstet, und durch bleiische Zuschläge entsilbert.

Ueber die Zusammensetzung des Kupfersteins (vor dem Entsilbern) geben nachfolgende Analysen von zwei verschiedenen Proben, welche ich habe anstellen lassen, näheren Aufschluss:

	1.	2.
Schwefel	19·96	19·49
Kupfer	49·72	54·07
Blei	20·68	15·76
Eisen	6·06	8·01
Zink, Nickel	2·63	1·70
	<hr/>	<hr/>
	99·05	99·03

Beide Steine bestehen hiernach im Wesentlichen aus Cu^2S , Pb S , Fe S und $(\text{Zn, Ni}) \text{S}$, und enthalten entweder etwas Fe^2S oder ein wenig metallisches Kupfer.

Reine Kupfererze, d. h. Kupferkies und Kupferglanz, werden gleichfalls für sich verhüttet, d. h. geröstet und mit Schlackenzusätzen verschmolzen, wodurch bleifreie Kupfersteine resultiren. Eine Probe eines solchen, von Pützer in meinem Laboratorio untersucht, enthielt:

Schwefel	23·31
Kupfer	50·75
Eisen	24·55
Nickel, Zink	0·86
	99·47

und kann als



angesehen werden.

Ist der Kupferstein, welcher aus der Bleiarbeit hervorgeht, genügend entsilbert, so unterliegt er dem Concentriren oder Spüren, d. h. er wird mit Vorsicht zweimal geröstet und mit gerösteten Kupfererzen und mit Bleischlacken über einem Krummofen verschmolzen. Ausser etwas von einem kupferreichen und 1 bis 1·3 T. Thle. Silber enthaltenden Werkblei gewinnt man hierdurch einen Concentrations-Kupferstein mit 45 bis 50 Proc. Kupfer, 4 bis 6 Blei und 0·3 bis 0·6 T. Thle. Silber. Mitunter bildet sich in Folge zu starken Röstens eine gewisse Menge von Bleikupfer, Raubblei genannt, und 40 bis 45 Proc. Blei, 35 bis 40 Kupfer führend, und zugleich silberhaltig, welches im Krummofen gesaigert wird, wobei es Werkblei und ein Saigerschwarzkupfer liefert, welches letztere wieder in die Kupferarbeit gelangt.

Der Concentrationsstein wird in Haufen wiederholt ab- und todteröstet und dann über einem als Brillenofen zugestellten Krummofen auf Schwarzkupfer verschmolzen. Als Zuschlag dient eine geringe Menge Concentrations- und Schwarzkupferschlacke.

In ähnlicher Art wird auch der Kupferstein der reinen Kupferarbeit concentrirt.

Das Schwarzkupfer beider Arbeiten ist sehr verschieden. Das aus der Bleiarbeit hervorgegangene bildet graurothe Massen, welche an der Oberfläche öfter in grossen regulären Octaëdern krystallisirt sind. Der Bruch ist körnig, von sehr unreiner Farbe. Es soll oft nur 70 Proc. Kupfer enthalten. Eine auf meine Veranlassung von Winkler untersuchte Probe gab:

Kupfer	89·82
Blei	8·90
Nickel	0·98
Eisen	0·03
Antimon	0·54
Schwefel	0·70
	<hr/>
	100·97

Das aus der reinen Kupferarbeit stammende Schwarzkupfer ist natürlich weit reiner, namentlich bleifrei.

Der neben dem Schwarzkupfer fallende Stein (Dünnstein), von bleigrauer Farbe, körnigem Bruch, wird nach mehrfachem Rösten als Zuschlag beim Garmachen des Kupfers benutzt. Ein bleifreier und also wohl von der Kupferarbeit herrührender¹⁾ enthielt zwei Analysen:

Schwefel	20·75	21·1
Kupfer	72·91	70·3
Eisen	5·44	5·8
Nickel }	0·84	1·8
Zink }		
	<hr/>	
	99·94	99·0

und besteht fast nur aus Cu^2S und FeS .

Auf Lohhütte geschieht das Rösten des Concentrationssteins zum Zweck der Schwarzkupferarbeit im Flammofen.

Das Schwarzkupfer wird im Gaarherde bei Kokes in Gaarkupfer verwandelt, welches noch 0·33 bis 0·66 T. Thle. Silber enthalten soll, während die Gaarschlacke oder das Gekrätz, welches bei der Blei- und Concentrationsarbeit Verwendung findet, ausser Kieselsäure und Kupferoxydul insbesondere Eisenoxydul, Bleioxyd, Nickeloxyd, Zinkoxyd u. s. w. enthält.

Das Abtreiben des Werkbleies, die dabei erfolgende Gewinnung von erstem und zweitem Abstrich (S. 137) und von Glätte, von denen die reinere in den Handel kommt, die unreine gleich dem Abstrich zu Hartblei verfrachtet wird, und das Feinbrennen des Blicksilbers auf dem Test bis zu einer Feine von 997 bis 998 T. Thln., zu Brandsilber, worin Gold und Platin sich nachweisen lassen — dies sind die an die Bleiarbeit sich anschliessenden Hüttenprocesse.

Bei der vorliegenden Darstellung wurde ein Aufsatz von Haslacher benutzt²⁾.

¹⁾ Als Spurstein bezeichnet.

²⁾ Ztschr. pr. B. H. S. 10, 172.

Przibram in Böhmen.

Die unteren silurischen Bildungen in der Gegend von Przibram, welche aus Thonschiefer und Grauwacke bestehen, werden von Gängen durchsetzt, unter deren Erzen silberhaltiger Bleiglanz obenansteht. Er wird von Weissbleierz und Pyromorphit, die aus ihm entstanden sind, begleitet. Ausserdem aber findet sich Zinkblende, deren strahlige Abänderung nach Löwe durch einen Gehalt von 1·73 Proc. Kadmium sich auszeichnet; ferner Fahlerz (silberarm), Kupferglanz, Kupferkies, Bournonit, gediegen Silber, Rothgültigerz, Sprödglaserz, Schwefelkies, Brauneisenerz, Antimonglanz, Antimonblüthe, Boulangerit und andere Schwefelantimonbleiverbindungen, und an bestimmten Stellen (Johannesgang) auch Uranpecherz und Kupfernickel¹⁾. Die Gangarten bestehen aus Kalkspath, Braunspath, Schwerspath, Spatheisenstein und Quarz. Die beiden letzten finden sich auf allen Gängen, Kalk- und Braunspath auf den mächtigsten, während Schwerspath und Bitterspath seltener sind. Auch Fragmente des Gesteins und von Diorit sowie thonige Massen kommen auf den Erzgängen vor.

Man hat gefunden, dass der Silbergehalt der Erze mit der Tiefe zunimmt, insofern er nämlich von der Beimengung von Fahlerz und Sprödglaserz herrührt. In dem sogenannten oberen Horizont ist der Silbergehalt des Bleiglanzes 1·25 bis 1·87 T. Thle., während man auf gewissen Gängen in grösserer Tiefe 6·25 bis 7·8 T. Thle. trifft. Ueberhaupt wächst die Menge des Bleiglanzes mit der Tiefe und es sind die inneren dünnen Schichten, wie man behauptet, silberärmer als das übrige.

Da, wo die Zinkblende für sich auftritt, enthält sie Spuren von Silber; ist sie aber, wie gewöhnlich, mit Bleiglanz verwachsen, so steigt ihr Silbergehalt auf 2·5 bis 3·1 T. Thle., während er im Durchschnitt 0·5 bis 0·6 T. Thle. beträgt. Nach vielfachen Versuchen von Grimm variiert er in der reinen Blende von Spuren bis 4·3 T. Thle., und Derselbe behauptet, dass die von Bleiglanz begleitete silberhaltige keine Einmengung desselben entdecken lässt.

Eschka hat die Zusammensetzung der Przibramer Erze, wie sie im Jahre 1857 zur Verhüttung kamen, untersucht²⁾.

I. Reiches Erz. II. Armes Erz. III. Durchschnittsgehalt.

¹⁾ Grimm, die Erznie derlage bei Przibram in Böhmen: B. u. H. Jahrbuch (1856) 5, 93. ²⁾ B. H. Jahrbuch (1864) 13, 26.

	I.	II.	III.
Schwefelblei	86·76	39·92	47·07
Schwefelsilber	0·57	0·25	0·31
Schwefelzink	3·24	17·60	14·71
Schwefelantimon	2·28	1·04	1·68
Schwefeleisen (FeS ²)	0·52	2·19	2·10
Kohlensaures Eisen	2·77	12·03	10·62
Kohlensaurer Kalk	0·75	1·75	1·75
Kieselsäure }	2·95	19·10	17·05
Thonerde }			
	99·84	98·78	98·99
Also Blei	75·13	34·57	40·76
„ Silber	4·97	2·23	2·68 T. Th.

Auffallend ist es, dass von Kupfer nur Spuren vorhanden sein sollen.

Die Przibramer Hüttenprocesse erhalten durch den ansehnlichen Gehalt der Erze an Blende und Kieselsäure ihren eigenthümlichen Charakter, denn beide Körper sind dem Ausbringen des Bleies nicht eben günstig.

Die Erze zerfallen in drei Klassen: 1) silberhaltiger Bleiglanz; 2) Bleiglanz mit Blende und den übrigen Mineralien; 3) Blende mit Silbererzen, frei von Bleiglanz (trockne Erze). Nachdem man versucht hatte, die ersten für sich zu verschmelzen, kehrte man zu dem Verfahren zurück, die Gattirung aller gleichzeitig zu verhütten. Da aber die letzte Klasse einen Zuschlag von Schwefelkies verlangt, damit sich genügend Stein bilde, welcher das Silber aufnimmt, und es an jenem fehlt, so musste man entweder die Blende bei Seite lassen und ihren Silbergehalt opfern oder sich den Uebelständen aussetzen, welche zinkreiche Beschickungen darbieten.

Die gewöhnliche Arbeit besteht aus zwei Theilen: dem Rösten und dem Schmelzen im Schachtofen mit Zusatz von Eisen und Frischschlacken. Früher röstete man die Erze in Haufen in drei Feuern, später hat man Flammöfen benutzt, deren Heerd 4·7 M. lang und 3·45 M. breit ist. 1000 Kilo röstet man 6 Stunden, und giebt in der letzten Stunde so viel Hitze, dass die nahe der Feuerbrücke liegenden Theile zusammenballen.

Das Schmelzen geschieht in Halbhöfen mit trapezoidalem Schachtdurchschnitt, an der Formwand 0·68 M., an der Brustwand 0·63 M. breit und 0·94 M. tief; von der Form zur Gicht 3·3 M. hoch, und von jener bis zur Sohle 0·3 M. tief. Die Oefen sind einförmig; und man schmilzt mit Holzkohlen und mit einer Nase. Die Beschickung besteht aus 100 Thln. Erz, 6 bis 8 Thln. Eisen, 10 bis 12 Thln. bleiischen Producten und 36 bis 48 Thln. Eisenfrischschlacken. Eine Campagne dauert 18 bis 24 Tage und wird durch die Veränderung des Gestells und das Ansetzen zinkischer Ofenbrüche beschränkt.

In zwanzig durchschnittlich achtzehntägigen Campagnen verhüttete

man 37 600 Kilo Erz, 113 500 K. Krätzen und 6250 K. bleiische Producte, und brachte 11 300 K. Blei mit einem Aufwand von 117·5 Cub.-M. Holzkohle aus.

Die Producte sind Werkblei, Tiegelschlacke und Triftschlacke. Das erstere hat 6·25 T. Thle. Silber. Die Tiegelschlacke, d. h. die in dem Stichheerd das Werkblei bedeckende Schlacke ist ein Gemenge von Schlacke und Stein; sie wird (die reichere) geröstet und wie das Erz verschmolzen oder (die ärmere) mit Gekrätz für sich verarbeitet.

Diese geringe Steinbildung ist dem Prozess von Przibram eigenthümlich, und fällt bei so blendereichen Erzen auf. Sie lässt schliessen, dass in dem gerösteten Erz nicht viel Schwefel enthalten sein kann. Mrazek¹⁾ hat eine Probe des abgerösteten und zusammengeballten Erzes aus einem Flammofen untersucht, dessen Gewölbe flacher war als früher, und in welchem das Erz nach sechsständigem Rösten noch zwei Stunden in einer so hohen Temperatur verweilt hatte, dass es nahe der Feuerbrücke teigig wurde. Es war dunkelgrau und zeigte im Bruch viele Pünktchen von Bleiglanz, Blende und Quarz.

Schwefel	3·85
Bleioxyd	25·61
Zinkoxyd	22·62
Eisenoxyd	10·31
Eisenoxydul (Mn)	5·13
Thonerde	7·15
Kalk	0·78
Magnesia	0·23
Kieselsäure	21·43
Antimonsäure	1·50
Silber	0·13

98·74

Von Schwefelsäure nur Spuren. Die beim Rösten entstandenen Sulfate von Blei und Zink scheinen also durch die Kieselsäure zersetzt zu sein. Da die Masse mit Chlorwasserstoffsäure sämmtlichen Schwefel als Schwefelwasserstoff entwickelt und gallertartige Kieselsäure absetzt, so ist ein Silicat gebildet, und Mrazek glaubt, jener rühre von noch unveränderten Bleiglanz- und Blendetheilen her, deren quantitative Bestimmung freilich nicht möglich war, die aber von dem Genannten auf 4·2 Proc. Bleiglanz und 10 Proc. Blende geschätzt werden. Das Eisen ist vielleicht als Magneteisen vorhanden.

Berechnet man 10 Proc. unzersetzte Blende, so müssen 3·88 Bleiglanz, dem Schwefel zufolge, vorhanden sein, weil

3·36 Blei und 0·52 Schwefel

6·67 Zink „ 3·33 „

3·85 Schwefel

¹⁾ B. H. Jahrbuch (1866) 16, 392.

Dann enthält das Röstgut, da jene = 3·62 PbO und 8·31 ZnO sind,

22 Proc. Bleioxyd und
14 „ Zinkoxyd

Man muss in der That fragen, zu welchem Zweck die 6 bis 8 Proc. Eisen der Beschickung dienen, wenn sie nur 4 Proc. Bleiglantz enthält, der doch durch das Uebermaass des Bleioxyds in ihr und den bleiischen Producten zerlegt werden muss?

Auch von dem Bleistein liegen Untersuchungen vor: I. Vom Jahre 1852. Klasek¹). II. Von 1863. Balling²).

	I.	II.
Schwefel	21·81	21·86
Blei	10·37	9·38
Eisen	62·78	63·10
Zink		1·53
Kupfer	} 2·56	0·77
Nickel (Co)		0·39
Antimon	2·67	1·11
Arsen	—	0·29
Silber	0·06	0·10
	<hr/> 100·25	<hr/> 98·53

Der Schwefelgehalt entspricht genau der Voraussetzung, dass nur Fe²S vorhanden sei; denn es erfordern

	I.	II.
Sb, As	1·06	1·63 Schwefel
Zn, Cu, Ni	1·28	0·19 „
Pb	1·61	1·45 „
Fe	17·94	18·03 „
	<hr/> 21·89	<hr/> 21·30 Schwefel

I. ist nahezu RS + 6 Fe²S

II. „ „ RS + 11 Fe²S.

Die Schlacken. — Von den im Jahre 1863 gefallenen Schlacken hat Mrazek eine genaue Durchschnittsanalyse gemacht. Die Masse war feinkrystallinisch, enthielt einzelne Bleikörnchen, aber keine Steintheile; ihr V.-G. war 3·75.

¹) B. H. Jahrbuch (1864) 13, 360.

²) Ebendas. (1867) 16, 409.

Die Bleihüttenprocesse

Phosphorsäure	2·52
Kieselsäure	28·10
Thonerde	5·00
Eisenoxydul	47·60
Zinkoxyd	7·25
Bleioxyd	2·38
Kupferoxyd	0·31
Nickeloxyd (Co)	0·17
Kalk	3·35
Magnesia	0·76
Schwefel	2·71
	<hr/>
	100·15

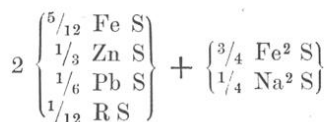
Auf nassem Wege liess sich die Trennung der Schwefelmetalle und der Silicate nicht ermöglichen. Die Schlacke wurde deshalb mit $\frac{5}{3}$ Thln. bleifreien Glases und 1 Thl. Borax umgeschmolzen, wodurch sich eine gewisse Menge Stein von folgender Zusammensetzung abschied:

Schwefel	26·94
Eisen	37·80
Blei	12·80
Zink	11·00
Kupfer	2·60
Nickel (Co)	1·50
Silber	0·11
Antimon	1·10
Natrium	3·20
	<hr/>
	97·05

Dieser Stein ist weit ärmer an Eisen und reicher an Zink als die oben angeführten Proben. Bei der Berechnung findet man, dass er $\text{Fe}^3\text{S}^2 = \text{FeS} + \text{Fe}^2\text{S}$ enthalten muss, denn es erfordern:

	Schwefel	
Blei	3·00	} 17·12
Zink	5·50	
Kupfer (Ni, Ag)	1·42	
$\frac{1}{3}$ des Eisens	7·20	
$\frac{2}{3}$ „ „	7·20	} 9·43
Natrium	2·23	
Antimon	0·44	
	<hr/>	
	26·99	

Er wäre mithin annähernd



Mrazek nimmt an, Na^2S sei aus einem Aeq. FeS entstanden, dessen Eisen oxydirt wäre. Das Natrium entspricht 3·9 Eisen, allein dies ist lediglich eine Hypothese, da der ursprüngliche Stein jedenfalls überwiegend Fe^2S enthält. Es wäre allzu willkürlich, wollte man auf Grund dieser Versuche die Sulfurete in der Schlacke berechnen, deren Phosphorgehalt aus den Eisenfrischschlacken her stammt. Mrazek hat dies allerdings versucht und nimmt 10 Proc. Stein in der Schlacke an, wonach dann weiter folgt, dass vom Blei der rohen Schlacke 41 Proc., vom Zink 81 Proc. als Silicate vorhanden sind. Im Ganzen scheint die Schlacke aus Singulosilicaten zu bestehen.

Percy bemerkt mit Recht, die mikroskopische Prüfung der Schlacke wäre sehr zweckmässig gewesen.

Da die V.-G. der Schlacke, der aus ihr ausgeschmolzenen Sulfurete und des eigentlichen Steins sich wie 3·75 : 5·23 : 5·66 verhalten, so müsste sich der Stein aus der vollkommen flüssigen Schlacke absondern können, vorausgesetzt, dass er dazu die nöthige Zeit habe. Allein der Zinkgehalt macht den Stein gleichwie die Schlacke jedenfalls strengflüssig und dieser Umstand mag hier von wesentlichem Einfluss sein. Jedenfalls aber verdienen die Versuche weiter verfolgt zu werden.

Mit Rücksicht auf die Erfahrungen anderer Hütten, welche blende-reichen Bleiglanz verhütten (z. B. Lautenthaler Hütte auf dem Harz), hat man in Przibram sich bemüht, den durch den Schwefelgehalt der Schlacken bewirkten Blei- und Silberverlust zu vermindern.

Grimm fand schon 1842, dass durch Verminderung des Bleischlackenzuschlags beim Schmelzen die Ausbeute grösser wurde und Stein sich absonderte. Schliesslich liess man jenen ganz fort, ohne dass der Erfolg schlechter gewesen wäre. Zwei Jahre später veränderte man den Ofen; der Heerd wurde in den Ofen verlegt und entsprechend weiter und tiefer, auch der Form näher, um die Heerdsohle stärker zu erhitzen, und dadurch dem Ansetzen fester Massen vorzubeugen. Die Beschickung setzte man aus 100 Thln. Erz, 10 Thln. Eisen, 70 Thln. Frischschlacken und 4 bis 5 Thln. Kalk zusammen. Das Erz enthielt 40 bis 62 Proc. Blei und 2·2 bis 2·5 T. Thle. Silber. Nachdem ein Theil der Erze verschmolzen war, röstete man den Stein, und setzte bei der weiteren Arbeit 15 Proc. desselben zu, verminderte aber die Schlacken auf 60 Proc. — Waren auch die Resultate noch nicht ganz befriedigend, so waren sie doch weit besser als die früheren. Die Leitung des Processes war etwas schwierig, indessen brachte man 30 Proc. der Beschickung an Stein aus, und die Schlacken enthielten nur 1 bis 3 Proc. Blei.

Grimm ist nach seinen Erfahrungen überzeugt, dass die Niederschlagsarbeit bloss für die reicheren Erze dort zulässig sei, wenn der Bleigehalt 65 Proc. übersteigt, und dass die Verhüttung der ärmeren nur nach vorgängiger Abscheidung der Blende genügend erfolgen könne.

Im Jahre 1846 suchte Grimm die blende-reichen Erze so zu rösten, dass sich möglichst viel Zinksulfat bildete, und dies mit Wasser auszulau-

gen. Dies gelang durch Anwendung geringerer Hitze und das Auslaugen am besten durch Zusatz von etwas Schwefelsäure.

Versuche dieser Art im grossen Maassstabe hat man in Przibram 1863 angestellt, allein das Auslaugen ging zu langsam von Statten und die Kosten stiegen zu hoch, so dass man diesen Weg wieder aufgab¹⁾.

Im Jahre 1862 machten die ärmeren Erze, welche 40 Proc. Blei und 2·5 T. Thle. Silber enthielten, $\frac{6}{7}$ bis $\frac{7}{8}$ des gesammten Schmelzmaterials aus, während die reicheren 74 Proc. Blei und 5·3 T. Thle. Silber führten. Jene wurden durch die gewöhnliche Bleiarbeit, diese ungeröstet durch die Niederschlagsarbeit zu Gute gemacht.

Ueber die letzten Veränderungen in den Jahren 1867 bis 1869 liegt nur ein kurzer Bericht vor²⁾. Man hat die Hohöfen umgebaut und runde fünfförmige Oefen mit Wasserformen und verschlossener Gicht eingeführt. Der Zusatz von Eisen wird nur beim Erzschnmelzen gegeben, und Frischschlacke in sehr verminderter Menge nur bei blende-reichen Erzen. Als Brennmaterial dient ein Gemenge von Holzkohle und Kokes. Nach diesen Mittheilungen betrug

	1866	1869
der Bleiverlust . . .	37·16 Proc.	24·78 Proc.
„ Silberverlust . . .	10·95 „	2·64 „

Trennung von Bleiglanz und Zinkblende nach Spence.

In den Mona- und Parys-Gruben auf der Insel Anglesea findet sich ein höchst inniges Gemenge beider Mineralien, Bluestone genannt, welches in keiner Weise sich scheiden lässt und dessen Verhüttung bisher nicht möglich war. Peter Spence in Manchester hat im Jahre 1867 ein Patent³⁾ auf die Behandlung solcher Erzmischungen genommen, deren Princip folgendes ist: Das Erz wird gepocht und fein gesiebt, das Pulver mit kalter concentrirter Chlorwasserstoffsäure von 1·21 zu einem Teig angerührt, den man eine Woche lang liegen lässt. Die Zinkblende soll dadurch nicht angegriffen werden, während sich der Bleiglanz in Chlorblei verwandelt, welches man durch heisses Wasser auflöst. Die Menge der Säure hängt vom Gehalt an Bleiglanz ab; bei 10 Proc. Blei nimmt man 25 Proc. Säure.

Das Verschmelzen von Bleischlacken.

In allen Bleihüttenprocessen, bei welchen die Reduction des Bleis nicht von einer Steinbildung begleitet ist, bilden sich bleihaltige Schlacken, welche also das Blei in oxydirter Form enthalten, und eine besondere Zugutmachung erfordern, die im Wesentlichen ein reducirendes Schmel-

¹⁾ B. H. Ztg. 1864, 104.
from its ores. 1867. April.

²⁾ B. H. Ztg. 1870, 414.

³⁾ Separating Zinc

zen unter Mitwirkung von Körpern sein muss, die das Bleioxyd der Schlacken gleichsam frei machen und an seine Stelle treten, d. h. basischer Natur sind.

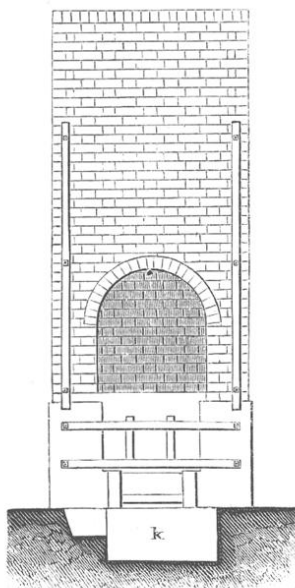
Wir haben gesehen, dass das Schlackenschmelzen in Freiberg jetzt unter Zusatz von geröstetem (und rohem) Stein, und unter Umständen von bleihaltigen Producten, Kalk oder Flussspath, über Schachtöfen erfolgt, und neben Werkblei einen 8 Proc. bleihaltigen Stein liefert. Hier wird also unter dem reducirenden Einfluss der Ofengase und durch Mithülfe des Schwefelbleies im zugeschlagenen Stein das Bleioxyd der Schlacken und des Steins reducirt; dennoch bleibt ein Theil übrig, der in den neuen Stein eingeht, und welcher einerseits in dem zugeschlagenen Stein im Uebermaass vorhanden, theils aus Bleisulfat bei dem Process regenerirt sein mag.

Der Schlackenheerd.

Die bei dem englischen Flammofenbetrieb fallenden Rückstände sind reich an Bleioxyd. Zu ihrer Verhüttung bedient man sich des Schlackenheerdes, welcher einem kleinen Schachtofen (Krummofen) analog ist.

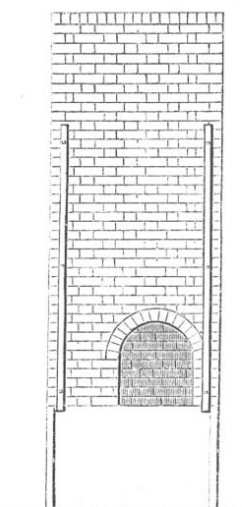
Der englische Schlackenheerd stimmt auf den verschiedenen Hütten in seinen wesentlichen Theilen überein. Die nachfolgenden Figuren und Details beziehen sich auf einen neuerlich auf den Werken der Keld Head Mining Company zu Leyburn bei Wensleydale, Yorkshire,

Fig. 119.



Vorderansicht.

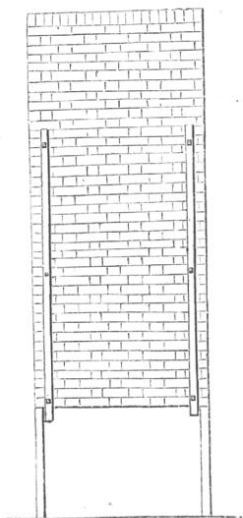
Fig. 120.



Linke Seite.

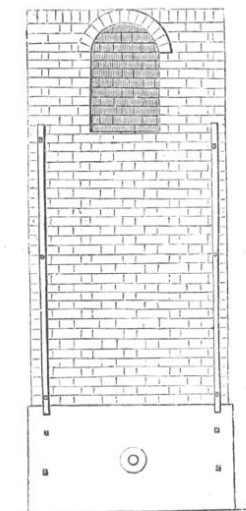
construirten Heerd, und wurden von Weston für Percy's Originalwerk geliefert.

Fig. 121.



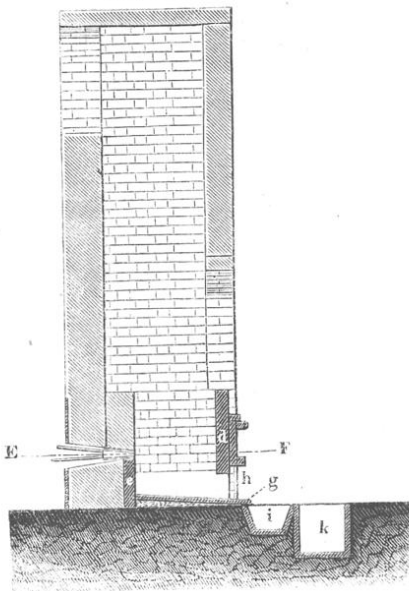
Rechte Seite.

Fig. 122.



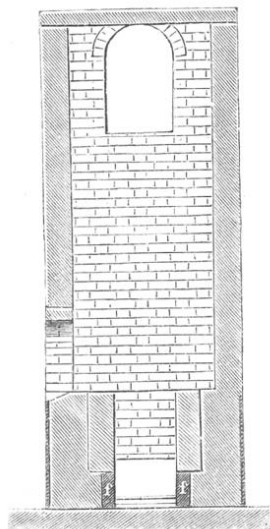
Hintere Ansicht.

Fig. 123.



Senkrechter Durchschnitt nach *AB*
in Fig. 125.

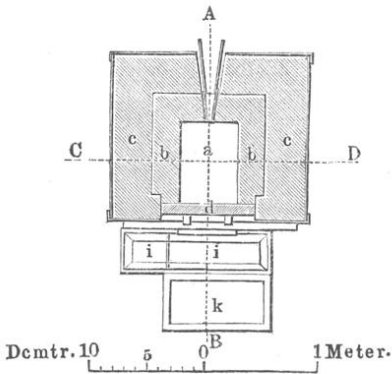
Fig. 124.



Senkrechter Durchschnitt nach *CD*
in Fig. 125.

a Ofenschacht. *b* Verlauf der Feuerbrücke. *cc* Ofenmantel von gewöhnlichen Ziegeln. *d* Eisenplatte an der Arbeitsseite (fore-stone). *e*

Fig. 125.



e Eisenplatte der Rückseite unter der Form. *ff* Träger von Eisen (bearers) für die Seitenwände. *g* Eisenplatte (bed-plate), die Sohle des Ofens bildend, nach vorn geneigt. *h* offener Raum zwischen der Brust und Sohlplatte. *ii* gusseiserner Bleisumpf (lead-trough) durch eine Scheidewand in zwei ungleiche Hälften getheilt, die grössere geradezu, und die kleinere links (Fig. 125). Am Boden hat sie eine Oeffnung, durch welche beide Abtheilungen in Verbindung stehen. *k* ausgemauertes Reservoir (slag-pit).

Horizontaler Durchschnitt nach *EF* in Fig. 123.

Der Schacht ist in Wirklichkeit niedriger als die Figuren andeuten, und oben nicht flach, sondern gewölbt. Das äussere Mauerwerk des unteren Theils des Ofens ist durch Eisenplatten und Verankerung armirt. Fig. 122 zeigt oben die gewölbte Oeffnung, welche zu den Flugstaubkammern und der Esse führt. Auch in der Vorderwand und an der linken Seite befinden sich gewölbte Oeffnungen.

Die Sohlplatte wird mit einer Lage hart gebrannter und feingesiebter Steinkohlenasche bis 0.025 M. unter dem Formniveau bedeckt, und der Zwischenraum *h* ist mit Thon verschlossen. Der Aschenboden wirkt gleich einem Filtrum, indem die Schlacke über ihn fort durch Oeffnungen, die man in jenen Thonverschluss stösst, abfließt, das Blei aber hindurch dringt und in den Bleisumpf fließt. Die grössere Abtheilung desselben ist mit porösen Cindern gefüllt, so dass die mitfolgende Schlacke über den Rand fort in die Schlackengrube fließt, welche vorher mit Wasser gefüllt wird, während das Blei aus der kleineren Abtheilung ausgekelt wird.

Die Producte des Schlackenheerdes sind Schlackenblei und gläsig schwarze Schlacke, welche auf die Halde kommt. Als Brennmaterial gebraucht man Kokes und Torf. Die Arbeit wird von zwei Mann verrichtet in achtstündigen Schichten, wovon 6 Stunden fortdauernd geblasen wird, während 2 Stunden zur Vorbereitung und zur Entleerung des Heerdes nöthig sind. Diese Vorbereitung besteht darin, dass man die an den Seiten festgeschmolzenen Massen ausräumt, welche zum Umschmelzen bei Seite gelegt werden, und einzelne schadhafte Theile des Ofens mit Thon ausbessert. Will man den Ofen in Brand setzen, so legt man Torfstücke ein und bringt etwas brennende Kohle vor die Form,

worauf man zu blasen anfängt. Dann füllt man etwa 50 Kilo Kokes ein, und bringt ein wenig jener halb geschmolzenen Rückstände ein, welche mit dem Namen Brouse bezeichnet werden (S. 190). Dies alles nimmt $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden in Anspruch. Steigt die Hitze, so setzt man graue Schlacke, gemengt mit etwas Brouse und schwarzer Schlacke ein, und wenn der Schmelzer glaubt, dass die Schlacken in Fluss gerathen sind, so stösst er mittelst eines zugespitzten Eisens in der Mitte der Thonverkleidung ein Loch. Die Schlacke fliesst durch dasselbe aus, und der Heerd ist nun im Gange, so dass man die Materialien nach Bedürfniss nachträgt, und den Wind möglichst gleichmässig zu vertheilen sucht.

Ist die Schmelzung ungleich oder die Hitze zu gross, so vermindert man die Kokesmenge. Am Schluss räumt man, nach Abstellung des Windes, die Thonverkleidung fort, zieht das Aschenbett mittelst eines Poker heraus, indem man die anhängende Schlacke (slag-hearth-brouse) für eine neue Arbeit aufbewahrt. Mittelst Wasser löscht man das Feuer im Heerd und kühlt denselben etwas ab.

In manchen Fällen ist ein Zusatz von Puddelschlacken zweckmässig. Enthält das Schmelzgut mehr als 35 Proc. Blei, so versetzt man es mit schwarzer Schlacke oder anderen bleiarmer Substanzen.

Vor den früher im nördlichen England gebräuchlichen Schlackenheerden hat der beschriebene den Vorzug, dass mehr Blei ausgebracht wird und die schwarze Schlacke reiner ist. Vergleichende Versuche mit einer und derselben grauen Schlacke in beiden Heerden während vier Schichten ergaben, dass im alten Heerde in 6 Stunden 2286 Kilo Schlacke mit Aufwand von 457 K. Kokes verschmolzen wurden und 406·4 K. Blei gaben, während in dem neuen Heerde in derselben Zeit 4064 K. mit derselben Menge Brennstoff durchgesetzt werden konnten, und 914·4 K. Blei gaben.

Nach Pattinson's¹⁾ Mittheilungen vom Jahre 1832 dauerte die Schicht damals 14 bis 16 Stunden, und ergab 508 bis 1066·8 K. Blei je nach der Natur der Schlacken. Im Grossen rechnete man 1 Thl. Schlackenblei auf 13 Thle. Metall aus dem Flammofen.

Kleiner spanischer Schlackenheerd. — Nach Petitgand ist das Mauerwerk durch Strebepfeiler gestützt, während das Feinere aus grossen Steinen von Launa, einer Art feuerfesten Thons aus zersetztem Talkschiefer, besteht. Die Heerdsohle besteht zu $\frac{2}{3}$ aus diesem und zu $\frac{1}{3}$ aus Koke; ein Kanal führt zu einem kleinen kreisrunden Vortiegel. Der Schacht ist im Querschnitt rectangulär, und die gewöhnlichen Maasse sind:

Höhe von der Sohle bis zur Gicht 0·85 bis 1·3 M.,

Weite von vorn nach hinten 0·84 bis 0·9,

Breite 0·7 bis 0·74 M.

Man bläht mit einer Form und doppelten Lederbälgen, welche durch

¹⁾ Transact. Nat. Hist. Soc. of Northumberland etc. 2, 165.

Menschen- oder Thierkraft bewegt werden, und in einer Minute 4 bis 5 Cub.-M. Luft liefern.

Die Beschickung besteht zu $\frac{1}{3}$ aus reichen Schlacken und $\frac{2}{3}$ alten Schlacken, Krätzen und sonstigen Abfällen der früheren Arbeiten. Man verarbeitet 20 bis 24 Quintals (5486 bis 6858 Kilo) reicher Schlacken in 24 Stunden bei Kokesfeuerung, und soll arme Schlacken mit 1 bis 1.5 Proc. Blei erhalten. Die Ausbeute wird auf 15 bis 18 Proc. des Schmelzguts angegeben.

Der spanische Schlackenheerd. — Diese Art von Schachtöfen rührt nach Petitgand¹⁾ von Roux de Freycinet her, dem Director der Hütten von San Isidoro in der Bucht von Escombrerar im südlichen Spanien, und war für die Verschmelzung alter römischer Bleischlacken bestimmt²⁾. Der Ofenschacht ist kreisrund und aus 0.23 M. dickem Mauerwerk hergestellt.

Der spanische Schlackenheerd ist neuerlich in England und Wales vielfach versucht worden. Er soll sich für leichtflüssige arme Schlacken, wie die von Derbyshire, nicht aber für die von den Flintshire-Oefen stammenden reichen Rückstände eignen, und einen grossen Bleiverlust durch Verflüchtigung mit sich führen. Percy beschreibt einen solchen Heerd, welchen er auf der Hütte von Alport bei Bakewell in Derbyshire in Gebrauch fand, und über den ihm von Bennetts, Hornblower und Francis Barker nähere Mittheilungen gemacht wurden.

Wie man sich erinnert, ist das Blei in den schlackigen Rückständen der Flintshire-Oefen grösstentheils als Silicat enthalten. Die Reduction geschieht durch Kohle und Kohlenoxyd unter gelegentlichem Zusatz von eisenoxydulreichen Substanzen, wie Puddelschlacken. Ist schwefelsaures Blei in ihnen vorhanden, so kann sich Bleistein bilden.

Der Ofen besteht aus einem cylindrischen nach oben verjüngten Schacht aus feuerfesten Steinen; er hat eine offene Brust, welche zeitweilig mit Steinen versetzt wird. Eine Stichöffnung führt zu einem Vortiegel oder Sumpf (Kettle). Man bläst mit drei Wasserformen, die horizontal liegen. Die Ofensohle, aus feuerfestem Thon und Kokesgestübe fest geschlagen, trägt eine Lage zerkleinerten Kokes, welche wöchentlich einmal erneuert wird. Der ganze Ofen ist durch eiserne Längs- und Querschienen befestigt. Er wird von vier Mann bedient, welche zwölfstündige Schichten machen, in denen sie etwa 7000 K. Schlacken verschmelzen. Das Blei filtrirt durch eine Cinderschicht in den Vortiegel, während die Schlacke seitwärts durch ein eisernes Gerinne in Wasser fliesst. Durch angelegtes brennendes Holz verhindert man das Erstarren des Bleis.

¹⁾ Exploitation et traitement du plomb dans le Midi de l'Espagne, Revue universelle 1861, 94.

²⁾ Grosse Aufmerksamkeit hat in letzter Zeit die Verschmelzung der alten griechischen Bleischlacke von Laurium erregt, welche zu einem Streit zwischen den Käufern und der griechischen Regierung Anlass gegeben hat.

Um 85 300 K. Schlacken mit 8 Proc. Blei zu schmelzen, braucht man 10 000 bis 12 200 K. Kokes, und schlägt mitunter Puddelschlacken und Flussspath zu. Sammelt sich etwas Stein auf dem Blei an, so wird er abgehoben. Das letztere (rough-lead) wird vor dem Verkauf umgeschmolzen.

Die in dem spanischen Schlackenheerd entstehende Schlacke ist gewöhnlich schwarz und glasisg. Eine vom Verhütten grauer Schlacken zu Bagillt bei Holywell stammende ist von Weston in Percy's Laboratorium untersucht worden:

Kieselsäure	33·94
Thonerde	13·00
Kalk	20·70
Eisenoxydul	12·34
Bleioxyd	10·64
Zinkoxyd	8·78
	<hr/>
	99·40

Sie war mithin Singulosilicat. Aber ein Gehalt von 9·9 Proc. Blei spricht für die Unzweckmässigkeit des Verfahrens, und in der That wurde dasselbe aufgegeben, da die graue Schlacke zu reich an Blei für den spanischen Heerd war.

Carthagena-Ofen. — Die nachfolgenden Angaben sind dem früher citirten Werk von Petitgand und handschriftlichen Mittheilungen desselben an Percy entnommen.

Diese Oefen heissen in Spanien hornos de gran tiro, hornos economicos oder pavos. Sie sollen zuerst von Juan Martin Delgado im Jahre 1847 zu Santa Lucia bei Carthagena eingeführt sein, und ganz besonders für die Verhüttung der armen Weissbleierze der Sierra de Carthagena, welche 6 bis 15 Proc. Blei und 0·5 bis 0·6 T. Thle. Silber enthalten. Es sind nach Petitgand erdige Gemenge von Carbonaten mit Eisenoxyd, Thon, Kieselsäure, Oxyden von Antimon und Zink, begleitet von blendehaltigem Bleiglanz, Schwefelkies und Arsenikkies¹⁾.

Beschreibung des Ofens. — Die Fig. 126 bis 128 (S. 295 u. 296) rühren ursprünglich von Petitgand her.

A Esse. *B* Mauerung, auf welcher die Esse aufgeführt ist. *C* Zugcanal zwischen Ofen und Esse. *D* Beschickungsthür (cargador). *E* Heerd. *F, F'* Schaulöcher direct über den Formen. *G* Formen aus feuerfestem Thon. *H* Schlackentrift. *R* Bleisumpf, durch einen Stichelkamm mit dem Heerd verbunden.

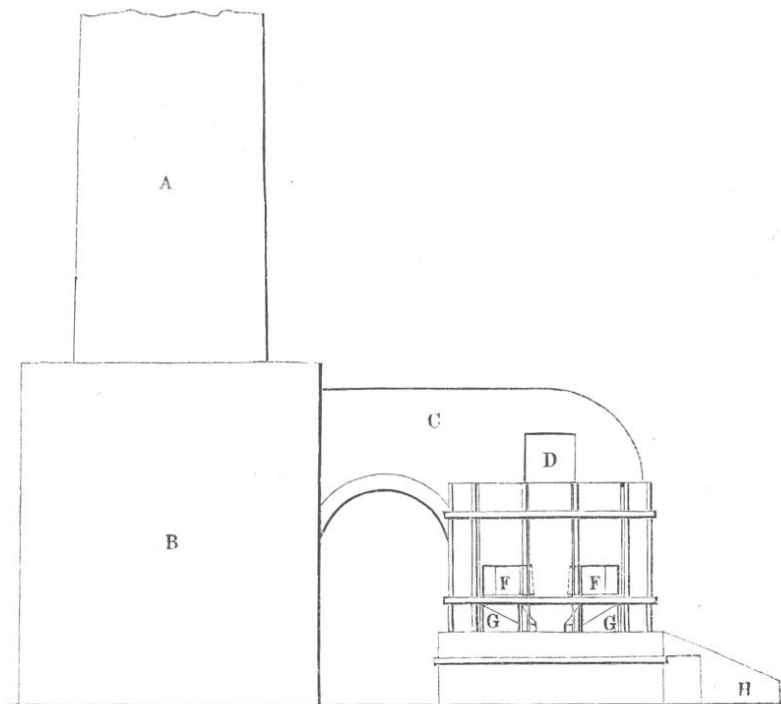
Der Heerd oder die Sohle des Ofens besteht aus feuerfestem Material, welches mit Kokes- oder Holzkohlenpulver lagenweise festgestampft

¹⁾ Nach Strabo waren zu seiner Zeit 40 000 Menschen bei Carthagena mit der Bleigewinnung beschäftigt und es wurden täglich 20 000 Drachmen Silber gewonnen (im Werthe von etwa 5500 Thlrn.).

wird. Die Esse ist 13 bis 14 M. hoch, und meist dient eine gemeinschaftlich für zwei Oefen, in welchem Falle sie durch eine Scheidewand bis zu Zweidrittel der Höhe getheilt ist. Wenn Flugstaubkammern vorhanden sind, so führt der Zugcanal zunächst in diese. Man findet diese Oefen bei Carthagena aus Talkschiefer, bei Adra aus gewöhnlichen, innen aus feuerfesten Ziegeln gebaut; aussen sind sie durch Eisenschienen (Fig. 126) verstärkt.

Das Eigenthümliche dieser Oefen besteht darin, dass sie, obwohl

Fig. 126.



Ansicht des Ofens mit der Esse.

Schachtöfen, doch kein Gebläse haben, und der Luftzug allein durch die Formen und die Esse hervorgebracht wird.

Die Beschickung. — Eine Charge besteht gewöhnlich aus 300 bis 420 Kilo Erz (8 bis 10, selbst 12 Proc. Blei) und 70 bis 80 K. Schlacken, welche $\frac{1}{6}$ reiche Schlacken enthalten, und Kokes nebst etwas Holz¹⁾.

¹⁾ Beim Beginn der Campagne füllt man den Ofen mit Holz (von *Chamaerops humilis*, *Stipa tenacissima* etc.), während die Formen halb geöffnet sind. Erst nach 5 bis 6 Stunden wirft man Blei ein, welches die Heerdsohle befestigt.

Oft setzt man mehr alte aus den Römerzeiten herstammende Schlacken zu. Die Schmelzer sollen nach Petitgand in der Beurtheilung des Processes bei abweichender Natur der Beschickung sehr viel Gewandtheit

Fig. 127.

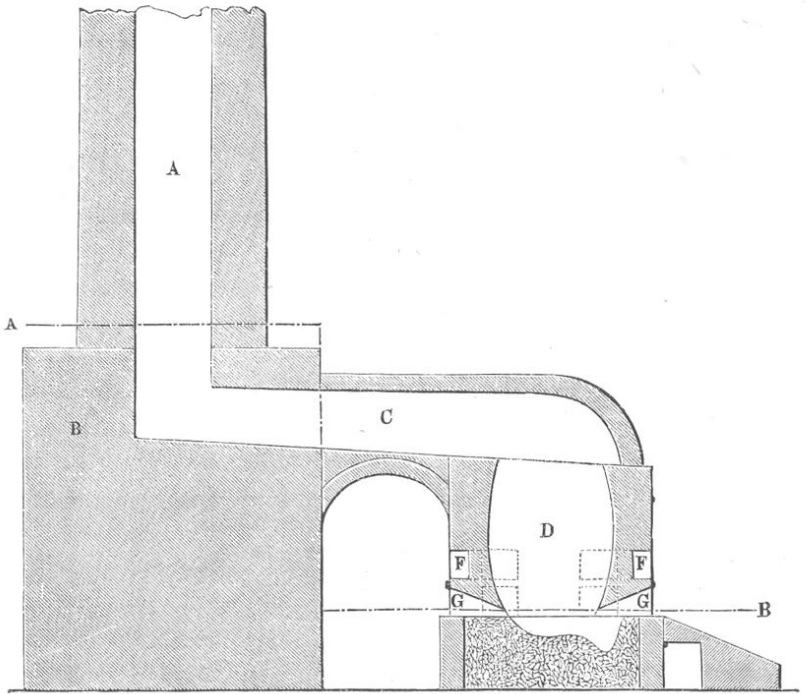
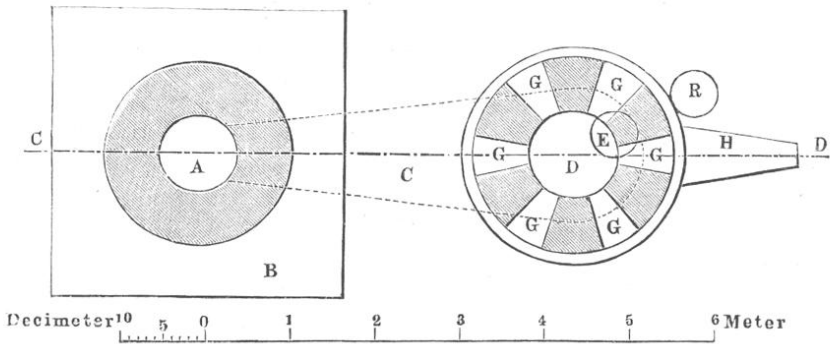
Senkrechter Durchschnitt nach *CD* in Fig. 128.

Fig. 128.

Horizontalschnitt nach *AB* in Fig. 127.

zeigen. Es wird darauf geachtet, dass die Formen sich nicht versetzen; sie müssen immer hell sein, was das Zeichen eines regelrechten Schmelzganges ist. Zeigt sich die Schlacke zu dünnflüssig, so giebt man mehr bleiglanzhaltiges Erz auf, öffnet überhaupt die Beschickungsthür nur beim Eintragen. Ferner trägt man Sorge, das Erz an die Stellen zu setzen, wo die Hitze am stärksten ist, und dieses Temperaturmaximum in der Mitte zu erhalten, wodurch die Ofenwände am besten geschützt werden. Unter günstigen Umständen dauert eine Schmelzcampagne 2 bis 3 Monat, selbst länger, so lange der Heerd sich brauchbar erhält. Durch die Schaulöcher stösst man häufig die über den Formen festschmelzenden Stoffe los, was bei der geringen Dicke der Schachtwände keine Schwierigkeit hat.

Nach je 6 Stunden sticht man ab, rührt das Blei im Sumpf mit Holz um, schäumt es und giesst es in Formen zu Barren von 45 bis 52 Kilo, die in dortiger Gegend allgemein üblich sind.

Das Blei von Carthagena, sowohl aus Weissbleierz wie auch aus Bleiglanz, ist hart, und muss deshalb weich gemacht werden. Es enthält 0·7 bis 0·75 T. Thle. Silber¹⁾. Wenn die Beschickung im Durchschnitt 12 Proc. Blei enthält, und 9 Proc. ausgebracht werden, so würde der Bleiverlust 25 Proc. betragen, und mag in Wirklichkeit noch grösser sein.

Wiewohl die Kosten der Carthagena-Oefen durch den Wegfall der Gebläse (Mangel an Wasser im südlichen Spanien ist ein grosses Hinderniss für solche und ähnliche industrielle Anlagen) sich sehr vermindern, so ist die Bezeichnung „ökonomische Oefen“ doch unpassend. Petitgand ist überzeugt, dass sie zur Entwicklung des Hüttenwesens um Carthagena wesentlich beigetragen haben, und für die dortigen Erze erfüllen sie Ansprüche, welche in den älteren Oefen nicht gleichzeitig befriedigt werden. Aber sowohl die Verhüttung von oxydirten Bleierzen als von alten Bleischlacken bedingt, dass diese Oefen keine oxydirende Wirkung ausüben dürfen, während Petitgand in denselben einen Luftüberschuss voraussetzt. Jeder Hüttenmann wird überzeugt sein, dass ein solcher Ofen mit einem Gebläse mehr Erz bei weniger Brennmaterial verschmelzen werde.

Der hohe Preis der Brennmaterialien und die Abgaben vermindern den Ertrag oft so, dass nur der Silberwerth bleibt.

Zu Lanteira in der Sierra Nevada sah Petitgand den Carthagena-Ofen für die Darstellung von Kupferstein aus kiesigen Erzen nicht mit Vortheil benutzt, in Catalonien bei quarzhaltigem Bleiglanz ebenso. Auch in der Provinz Guadalupe in Estremadura und in Frankreich hat man ihn zum Verschmelzen von Bleiglanz aus Algier und Sardinien versucht. Auf einigen Hütten war er im Jahre 1859 noch zur Verhüttung von grauen Schlacken im Gebrauch, es ist aber sehr fraglich, ob dies 1869, mit Ausnahme von Villaricos und Adra, noch der Fall war.

¹⁾ Nach anderen Angaben jedoch 1·0 bis 2·0 T. Thle.

Verhüttung von Vitriolbleierz.

Zu Bagillt bei Holywell sah Percy 1859 ein grosses Quantum australischen Bleierz in Verarbeitung, welches das Metall als Sulfat enthielt, und an Blei 38 Proc., an Silber 9·6 T. Thle. und etwas Gold führte.

Die erdige braunrothe Masse, in welcher Glimmerschiefertheile, besteht nach einer in Percy's Laboratorium von Smith und Ward ausgeführten Analyse aus:

Schwefelsäure	20·66	
Bleioxyd	42·34	= Blei 93·3
Eisenoxyd	16·91	
Eisenoxydul	2·02	
Manganbioxyd	0·10	
Thonerde	1·09	
Kalk	0·21	
Kieselsäure	10·56	
Thonerde (MgO)	2·65	
Kupfer	0·27	
Zink	0·24	
Nickel (Co)	0·02	
Antimon	0·11	
Silber	0·10	
Wasser	3·48	
	<hr/>	
	100·76	

Mit 42·34 Bleioxyd müssen 15·19 Schwefelsäure zu 57·53 Proc. Vitriolbleierz verbunden sein; der Rest = 5·47 ist daher wohl als Eisenoxydsulfat vorhanden.

Das Erz wurde im Schmelzofen (flowing-furnace) mit Eisenoxyd und Kohlenklein verschmolzen, und zwar bestand eine Charge aus:

1275 Kilo Erz,	
76·5 „ Kohlenklein,	
51 „ Abbränden von Schwefelkies (von Sodafabriken),	
38 „ Roheisen (vor die Stichöffnung gelegt).	

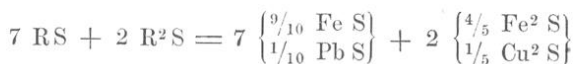
Drei derartige Chargen setzte man in 24 Stunden durch, wobei in je 8 Stunden einmal abgestochen wurde. Das Blei war hart; es wurde für sich abgetrieben und enthielt 3·98 T. Thle. güldisches Silber.

Die Schlacke sah wie Puddelschlacke aus und enthielt 2 Proc. Blei.

Nach der Analyse von Smith enthielt der Stein:

Schwefel	27·80
Eisen	51·61
Blei	13·50
Kupfer	5·00
Silber	0·08
	97·99

Da neben PbS und Cu²S noch Fe⁶S⁵ bleibt, so war dieser Stein



An Stein fielen pro Charge 38 Kilo; er wurde zerkleinert, mit etwas Kalk vermisch, um Sintern zu verhüten, geröstet, und mit etwas Kohlenklein geschmolzen. Er lieferte Werkblei (1·22 T. Thle. Silber), Stein und Schlacke. Jener wurde nach abermaligem Rösten und Schmelzen als Kupferstein verkauft.

Bei diesem Process suchte man also das Bleisulfat durch kohlige Substanzen zu reduciren und etwa entstandenes Schwefelblei durch Eisen zuersetzen. Ueberdies verlangte der Kieselsäuregehalt des Erzes das Hinzutreten von oxydirtem Eisen, wenn eine Singulosilicatbildung erfolgen sollte.

Bleisulfat, welches bei technischen Processen als Nebenproduct erhalten wird, kommt öfter im Grossen zur Reduction. Rivot und Phillips haben sich dazu eines Flammofens bedient, und jener behauptet, es müsse immer zunächst in Silicat verwandelt werden, was durch Fritten mit 20 Proc. Kieselsäure und 1·5 Proc. Kohlenpulver und nachheriges Schmelzen geschehen soll. Die Kohle wird zur leichteren Zersetzung der Schwefelsäure zugefügt. Allein die Schlacken enthielten 18 bis 20 Proc. Blei und viel Blei scheint sich verflüchtigt zu haben. Ein Zusatz von Eisen besserte nichts, denn das Metall sank zu Boden, und kam so mit der Masse sehr unvollkommen in Berührung, während andererseits das Blei Eisentheilchen enthielt.

Dann versuchte man, das Silicat mit 20 bis 22 Proc. Schwefelkies (vom Gewicht des Bleisulfats) durchzuarbeiten. Es entwichen Schwefel und schweflige Säure und die Masse floss zuletzt ruhig. So erhielt man Blei und reiche Schlacken, bei mehr Schwefelkies ausserdem noch Stein (bei armer Schlacke). Hierbei muss sich die Einwirkung von Schwefel-eisen auf Bleisilicat geltend machen, woraus Eisensilicat, Blei und schweflige Säuren hervorgehen.

Auch bei Anwendung von Schachtöfen glaubt Rivot, dass das Bleisulfat zuerst in Silicat verwandelt werden müsse.

Schnedermann¹⁾ empfiehlt, das Bleisulphat mit 67 Proc. kohlen-saurem Kalk, 37 Proc. Flussspath und 12 bis 16 Proc. Kohle zu schmel-

¹⁾ Vergl. S. 31.

zen. Völkel¹⁾ räth die unmittelbare Reduction mit Kohle im Flammofen an, die Schlacken würden mit Eisenfrischschlacken im Krummofen zu Gute gemacht, und man gewinne so 60 Proc. Blei (Gehalt 68·3 im Bleisulfat). Siehe das Verhalten des Bleisulfats gegen Kohle und andere reducirende Körper S. 31.

Verhüttung von Weissbleierz und Pyromorphit (Carbonat und Phosphat).

Erze dieser Art kommen z. B. in Derbyshire vor und heissen dort Linnets. Smith untersuchte Proben, welche 24·6 Proc. Blei als Carbonat enthielten, und andere mit 35·1 Proc. Blei und 2·62 Phosphorsäure, was auf einen Gehalt von 16·7 Pyromorphit und 29 Weissbleierz deutet.

Solche Erze werden zu Alport im spanischen Schlackenheerd mit alten Bleischlacken, schwarzen Schlacken und Erzschlichen (Grabenschlich) verschmolzen, indem man die Schlacken und Kokes zuerst einträgt und die Linnets darüber ausbreitet. Früher wurde gezeigt, dass das Bleiphosphat durch Kohle vollständig zu reinem Blei reducirt wird (S. 47).

Die Reduction oder das Frischen der Glätte.

Die Reduction der Glätte zu Blei erfolgt durch Kohle oder kohlige Substanzen in Schacht- oder Flammöfen.

Das Glättfrischen im Flammofen. — Diese in England und auch in anderen Gegenden übliche Methode verlangt einen Ofen gewöhnlicher Art, dessen Heerd gegen die Stichöffnung hin geneigt ist. In letzterer ist eine gusseiserne Rinne eingesetzt, durch welche das Blei in einen eisernen Kessel fliesst, aus dem es in die gewöhnlichen Muldenformen gefüllt wird. Die Stichöffnung hält man den Tag über geschlossen, öffnet sie dann aber, weil sich nun soviel Blei im Heerd gesammelt hat, dass das Auge durch Schlacken nicht verstopft werden kann.

Bleiglätte und Kohle werden nicht innig gemengt, denn das beste Resultat ergibt sich im Grossen bei Anwendung von Stücken beider. Wählt man Kohle, so bringt man zuerst eine Schicht Kohlengestübe auf den Heerd, welche, vorausgesetzt, der Ofen sei heiss, sofort Destillationsproducte ausgiebt, und dann wird die Glätte sammt der Kohenschlacke darüber gebreitet, was man, in dem Maasse, als das Blei sich reducirt, wiederholt. Gegen das Ende der neun- bis zwölfstündigen Schicht unterlässt man dies und zieht die schlackigen Rückstände aus dem Ofen. Die Procedur kann dann von Neuem beginnen.

Die Menge der Rückstände, welche in Deutschland als Glättfrischschlacke bezeichnet werden, und welche Kohle, auch wohl ein wenig Blei enthalten, sollte so gering wie möglich sein, daher aschenarme Kohlen

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 82, 64.

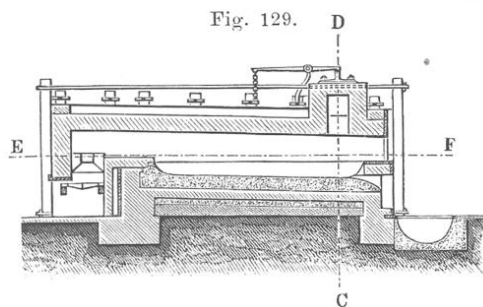
vorzuziehen sind. Sie werden mitunter im Schlackenheerd zu Gute gemacht.

Das Verfahren in England ist speciell folgendes: Der Ofen, nach dem Muster des Flintshirer, ist möglichst gross. Die Oeffnung in der Ofenbrust über dem Stich wird theilweise mit Thon verschlossen, so dass ein Damm entsteht, über welchen das Blei ausfliesst. Der Ofen wird rothglühend gemacht und der Heerd mit kleinen Kohlen bester Qualität 0'05 bis 0'07 M. hoch beschüttet, worauf man den Ofen beschickt und bloss den Stichheerd frei lässt, der sich bald füllt und 1000 bis 2000 K. fasst. Nach Verlauf von einer oder zwei Stunden fliesst das Blei über den Damm. Ist kein Feuer unter dem Kessel, in welchem es sich sammelt, so muss der Ausfluss höher gelegt werden, so dass sich mehr Blei anhäuft. Man beschickt den Ofen ab und zu aufs Neue, und wenn der Vorheerd sich gefüllt hat, wird der Damm entfernt, worauf sich der Kessel in wenigen Minuten mit dem glühend-flüssigen Metall füllt, welches jedes Erstarren und Ansetzen hindert. Es wird dann ausgekellt, während die Arbeit ihren Fortgang nimmt, so dass es 3 bis 4 Stunden lang fortdauernd zu thun giebt. Hört der freiwillige Abfluss des Bleies auf, so ist keine Glätte mehr vorhanden, nur ein bleioxydreicher, Metalltheilchen und Kohlen einschliessender Rückstand, der sich rasch vermindert. Er wird bei verstärktem Feuer durchgearbeitet, und hat einen abermaligen Abfluss von minder reinem Blei zur Folge. Diese Operation wird noch öfter wiederholt, falls man die Rückstände nicht in einem Schachtofen für sich verarbeiten will. Glätte, welche Kupfer, Antimon, Arsen oder andere Metalle enthält, liefert mehr Rückstände oder Schlacken als reine Glätte.

Der Schaum vom Pattinsoniren wird ebenso wie Glätte behandelt; ebenso der vom Weichmachen oder Raffiniren des Bleies. Doch müssen die silberreicheren Abfälle für sich zu Gute gemacht werden, damit für die

spätere Entsilberung nicht unnütze Kosten entstehen.

Der Bleiberger Ofen eignet sich sehr gut für das Glättefrischen mit Holzkohlen. Auf der Friedrichshütte bei Tarnowitz wurde ein solcher für die Reduction des Schaums vom Pattinsoniren und des Abstrichs benutzt.



Durchschnitt nach AB in Fig. 130.

Die Figuren 129 bis 132 geben ein Bild des Ofens¹⁾.

¹⁾ Entlehnt aus der Abhandlung von Teichmann in der Ztschr. f. B. H. S. (1867) 15.

Das Innere, so weit es mit Blei oder Bleioxyd in Berührung kommt, besteht aus schwerem Gestübe, welches sorgfältig festgestampft ist, und

Fig. 130.

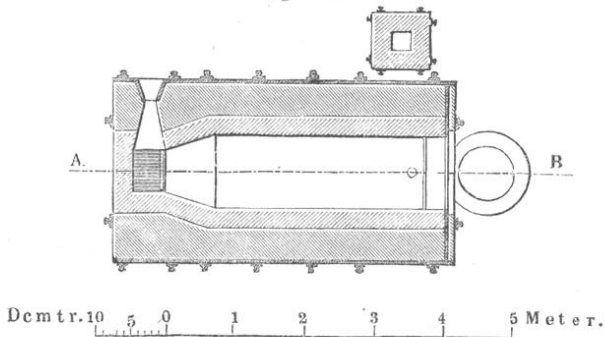
Horizontalschnitt nach *EF* in Fig. 129.

Fig. 131.

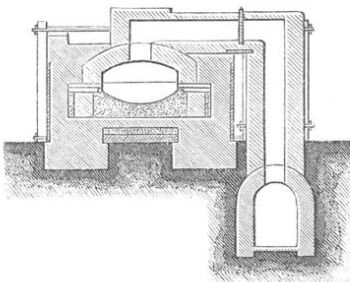
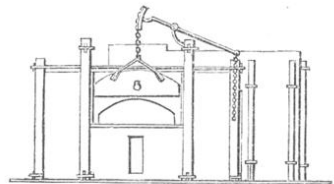
Durchschnitt nach *CD* in Fig. 129.

Fig. 132.



Vorderansicht.

das Mauerwerk vor dem Angriff und dem Durchdringen schützt, und als schlechter Wärmeleiter zur Brennmaterialersparniss beiträgt. Vorn ist eine aufziehbare Arbeitsthür vorhanden. Die Heerdsohle neigt sich von den Seiten nach der Mitte und zugleich von der Feuerbrücke nach vorn, wo sich eine Stichöffnung befindet, die während der Arbeit mit Thon verschlossen ist, und alle 12 Stunden geöffnet wird. Das Blei fließt unterhalb in einen mit schwerem Gestübe ausgeschlagenen Sumpf, dessen Oberfläche im Niveau der Hüttensohle liegt. Eiserne Kessel hat man verworfen, weil sich das Metall in ihnen so schnell abkühlt, dass es nicht geschäumt werden kann. Man beschickt den Ofen mit einer 0'08 M. hohen Lage von Abstrich und kohligen Substanzen, feuert mit Steinkohle, und regulirt die Hitze durch einen Dämpfer in der Esse. In dem Maasse, als die Reduction vorschreitet, wird die Beschickung erneuert, d. h. 1000 bis 1250 Kilo werden in Zwischenräumen von 3 oder 4 Stunden eingetragen. Durch Umrühren sucht man die auf der Oberfläche schwimmende Schlacke mit der kohligen Masse in vielfache Berührung zu bringen. In

dieser Art producirt man in 12 Stunden 2750 bis 3000 Kilo Blei. Vor dem Abstechen, und nachdem die Schlacken stark erhitzt worden, öffnet man die Arbeitsthür, damit der Ofen sich abkühle, und wenn jene hinlänglich erstarrt sind, zieht man sie ab und schafft sie bei Seite, um sie im Schachtofen umzuschmelzen. Dann bringt man etwa 1250 K. Abstrich auf den oberen Theil des Heerdes zunächst der Feuerbrücke, und sticht so viel Blei ab, dass der Heerd immer von Metall bedeckt ist und Schlacken sich auf ihm nicht festsetzen können. Auf das Blei wirft man Kohlenklein, rührt es durch und schäumt es mittelst einer durchlöchernten Schaufel, indem man den Schaum wieder in den Ofen giebt.

In den Jahren 1864 und 1865 waren die Resultate auf der Friedrichshütte:

	Verhüttet an Abstrich	Gehalt	
		Blei	Silber
1864	1 180 550 K.	97·5 Proc.	1·542 T. Thle.
1865	1 535 800 „	97·4 „	1·692 „ „

Ausgebracht:					
	Blei	Silbergehalt	Schlacken	Gehalt	
				Blei	Silber
1864	971 925 K.	1·767 T. Thle.	211 600 K.	72·20 Proc.	0·476 T. Thle.
1865	1 287 162·5 „	1·883 „ „	265 900 „	68·63 „	0·652 „ „

Oder 100 Thle. Abstrich ergaben:

1864	Blei 82·33	Schlacken 17·92 =	Blei 13·12
1865	„ 83·81	„ 17·31 =	„ 11·88

Das eigentliche Glättefrischen ist auf der Friedrichshütte jetzt ganz in Wegfall gekommen, mit Ausnahme einiger reichen Glätte und der antimonhaltigen schwarzen Glätte, welche auf Hartblei verarbeitet wird.

Das Glättefrischen im Schachtofen. — Dieses Verfahren ist das bei uns allgemein übliche.

In Freiberg¹⁾ bedient man sich dazu solcher Oefen, wie sie früher bei der Bleiarbeit im Gebrauch waren. Sie sind jedoch von der Spur zur Gicht nur 2·51 M. hoch, und jene hat 0·08 M. Fall auf ihre ganze Länge. Die Glätte wird mit Kokes aufgegeben, bloss die mergelhaltigen Vorschläge (Scheideglätte) werden mit 10 Proc. alter Bleischlacken oder veränderter Glättfrischschlacken beschickt. Man setzt in 24 Stunden 45 000 K. Glätte (von nichtraffinirtem Blei) durch und sticht etwa 20mal ab. Das Resultat sind 90 Proc. Frischblei, welches raffinirt und pattinsonirt wird. Von Glätte aus pattinsonirtem Blei lassen sich aber nur 25 000 K. durchsetzen, von Scheide- und Vorschlagglätte nur 15 000 K.

Die Schlacken (Glättfrischschlacken) sind sehr saiger und führen 25 bis 30 Proc. Blei. Sie werden am Schluss der Campagne mit Zuschlag

¹⁾ S. Plattner's Vorlesungen 2, 129.

von 3 Proc. Kies in demselben Ofen verändert (5000 Kilo in 24 Stunden) und geben unreines Blei (Schlackenblei), Stein und Schlacke. Das Blei wird in einem Flammofen raffinirt und sodann pattinsonirt; der Stein kommt zur Bleiarbeit, die etwa 5 Proc. Blei haltende Veränderungsschlacke aber zur Bleisteinarbeit. Durchschnittsproben dieser Schlacken enthalten nach Richter:

	1.	II.
	Muldener	Halsbrückner
	Hütte.	Hütte.
Kieselsäure	36·66	52·00
Thonerde	6·12	7·40
Eisenoxydul	30·42	25·11
Kalk	5·76	8·63
Magnesia	1·43	0·81
Bleioxyd	8·38	3·10
Kupferoxydul	1·07	0·18
Schwefel	3·21	0·51
Kohle	7·32	2·10
	100·37	99·84

Auf Clausthaler Hütte¹⁾ wendet man nicht mehr Krummöfen, sondern Hohöfen an, deren Kernschacht im unteren Theile aus Kokesteinen besteht, welche die Dauer der Campagne verlängern und die Schlackenbildung vermindern. Diese Steine werden aus feinem Kokespulver und Thon²⁾, mit Wasser angemacht, und lufttrocken benutzt.

Auf 100 Thle. zerstückte Glätte schlägt man 11·5 Thle. eigene Schlacken zu und wendet 14·5 Thle. Holzkohlen an. Die Schlacken werden an die verticale Hinterwand, die Kohlen davor, die Glätte an die Seiten gesetzt, so dass sie nicht geradezu vor die Form gelangt. Gicht und Nase müssen dunkel gehen. Das im Sumpf gesammelte Blei wird geschäumt und in eiserne Pfannen gegossen; es enthält 0·166 T. Thle. Silber, ausserdem etwas Kupfer, Zink, Eisen, Antimon und Arsen.

Die braune oder schwarze glasige Glättfrischschlacke, welche sich theilweise aus der Asche und dem Ofenmaterial gebildet hat, 10 bis 36 Proc. Blei haltend, dient bei dem Steinschmelzen und Glättfrischen. Die vom flüssigen Blei abgezogene Haut (Bleidreck), welche 80 Proc. Blei enthält, wird gleichfalls reducirt.

In Campagnen von 56 bis 63 Stunden macht man 8 bis 9 Schichten und verschmilzt in jeder 9200 bis 9350 K. Glätte. Man bringt 88 Proc. Blei aus, und erhält nebenbei 12·6 Schlacken und 2·4 Bleidreck.

¹⁾ S. Kerl, Oberharzer Hüttenprozesse. ²⁾ Der Thon besteht nach Bruns aus 77·9 Kieselsäure, 13·2 Thonerde, 5·3 Eisenoxyd, 3·1 kohlen-saurem Kalk und 1·3 kohlen-saurer Magnesia, ist also im ge- glühten Zustande untersucht oder wasserfrei berechnet.

Auf den Hütten des Communion-Unterharzes ist die Glätte ziemlich reich an Kupfer; sie enthält 86 bis 90 Proc. Blei und wird in 1·88 M. hohen Spuröfen mit verdecktem Auge, mit $\frac{1}{4}$ Frischschlacke beschießt, bei dunkler Gicht und heller Form reducirt. In 16 bis 20 Stunden werden aus 7000 bis 7500 K. bei Holzkohlen etwa 4400 bis 4500 K. Frischblei ausgebracht.

In Prziham wird die Glätte über einem 1·57 M. hohen Krummofen gefrischt, welcher als Tiegelofen mit offenem Auge zugestellt ist. In 24 Stunden können 10 000 K. Glätte durchgesetzt werden; das Blei fließt ununterbrochen durch den Stich in den Heerd, und die Campagne dauert 10 bis 12 Tage. Schlacken und Gekrätz werden mit Eisenfrischschlacken umgeschmolzen, und die neuen Schlacken in die Arbeit zurückgegeben.

Zur theilweisen Reduction des Abstrichs oder der schwarzen Glätte dagegen bedient man sich in Prziham des Treibofens, dessen Heerdsohle dann aus schwerem Gestübe besteht. 3750 K. werden bei starkem Feuer ohne Gebläse eingeschmolzen, wozu 20 bis 22 Stunden erforderlich sind. Dann läßt man Alles durch die Glättgasse in einen Gestübeheerd fließen, der das Werkblei aufnimmt, während die Schlacke über den Rand fließt. Diese Arbeit heisst das Verblasen der schwarzen Glätte. Das Werkblei, 0·66 bis 1·0 T. Thle. Silber haltend, wird abgetrieben, die Verblaseschlacke mit 56 bis 60 Proc. Blei auf Hartblei verarbeitet, indem man sie mit 24 Proc. Eisenfrischschlacken und 36 bis 40 Proc. Schlacken und Gekrätz derselben Arbeit über einem Krummofen verschmilzt, das Hartblei aber absticht.

In der ersten Hälfte des Jahres 1856 erhielt man aus 71 250 Kilo schwarzer Glätte

18019 K. Werkblei = 25·3 Proc. und

48734·5 K. Schlacken = 68·4 Proc.

Das Hartblei enthält 18 bis 24 Proc. Antimon. Die gleichzeitig fallenden Schlacken mit 12 bis 24 Proc. Blei werden durch wiederholte Arbeit so weit entbleiet wie möglich. Auf 100 Thle. Blei sollen $5\frac{2}{3}$ Thle. als Verlust kommen.

Die Hartbleigewinnung auf den Oberharzer Hütten beschränkt sich auf den grünschwarzen dichten Abstrich der mittleren Periode seiner Bildung. Auch hier saigert man ihn zuvörderst auf einer Gestübesohle im Treibheerd oder einem anderen Flammofen. Auf die Heerdsohle werden Wasen gebreitet und der Abstrich wird mehr nach der Feuerbrücke und den Formen hin aufgehäuft. Die flüssige Masse gelangt in einen Stichheerd, und hier sammelt sich über dem Werkblei ein antimonreicher schaumiger Abstrich, welcher, zerschlagen, mit armen Steinschlacken und eigenen Schlacken im Glättfrischofen zum Abstrichfrischen gelangt. Man verhüttet in 12 Stunden 3750 K. bei Kokes.

Der Antimongehalt des Harzer Hartbleies ist von Kast = 14 bis 18 Proc., von Streng = 18·14 bis 25·4 Proc. gefunden worden¹⁾.

Das Raffiniren des Bleies.

Das durch Pattinsoniren oder durch Zink entsilberte Blei wird, bevor es in den Handel kommt, von einem Gehalt an fremden Metallen möglichst befreit, und es war bei jenen Processen bereits von dem Polen, Schäumen, dem Entzinken mit Hülfe von Wasserdampf etc. die Rede.

Da fast alle Metalle das Blei härter und für manche Anwendungen untauglich machen, so ist das Raffiniren zugleich ein Weichmachen (softening) des Bleies.

Der Process beruht auf derselben theoretischen Grundlage wie das Raffiniren und Garmachen des Kupfers, darauf, dass die fremden Stoffe in der Glühhitze bei Luftzutritt sich oxydiren, natürlich nicht ohne dass auch Blei sich oxydirt, so dass es eigentlich darauf ankommt, dass jene sich früher oder schneller oxydiren als die Hauptmasse des Bleies selbst. In Bezug auf das hier eine Hauptrolle spielende Antimon kommt der Umstand hinzu, dass es sich bei Gegenwart von Blei um so leichter oxydirt, weil sich antimonsaures Blei bildet. Aehnliches gilt vom Arsen. Der Process lässt sich am besten bei mässiger Rothglühhitze in einem Flammofen ausführen; die Oxydschicht wird wiederholt abgezogen, bis eine Probe zeigt, dass das Metall weich ist.

Man benutzt Flammöfen, deren Heerd eine Gusseisenplatte bildet, welche im Uebrigen den in Fig. 20 u. s. w. dargestellten gleichen. Zu Pontgibaud war nach Phillips der Heerd 5·46 M. lang und 2 M. breit, an den Ecken abgerundet; die Eisenplatte ruht auf einer 0·6 M. dicken Lage von Chamotte und diese auf solidem Mauerwerk. Am tiefsten Punkte liegt die 0·02 M. weite Stichöffnung, von welcher ein eisernes Rohr nach aussen führt, dessen obere Mündung ein Eisenstab verschliesst, welcher durch ein im Gewölbe befindliches Loch senkrecht hindurchgeht. Auch das eiserne Rohr ist mit Knochenasche vollgestampft, aber ein Eisenstab steckt in der Mitte, durch dessen Wegnahme ein Canal für den Bleiabfluss entsteht. An derselben Seite des Ofens sind zwei Arbeitsthüren angebracht. Die Charge bestand aus 20 000 Kilo Blei, welche in 60 Stunden für das Pattinsoniren fertig gemacht wurden, oder in drei Tagen einschliesslich des Beschiekens und Abstechens, und die Ausbeute war 94·7 Proc.

In Freiberg raffinirt man in Flammöfen, wie sie für die Schmelzarbeiten dort gebraucht werden, und wendet zwei Formen, eine auf jeder Seite der Feuerbrücke, an. Der auf der Oberfläche sich sammelnde kupferreiche Schaum wird abgezogen, das Schmelzen bei mässigem Winde fortgesetzt, und der sich bildende Abstrich entfernt, bis das Blei genü-

¹⁾ B. H. Ztg. 1861. Nr. 37.

gend rein ist, wofür die Dehnbarkeit, das Verhalten beim Schmelzen vor dem Löthrohr und das V. G. Anhaltspunkte liefern. Jenes geschieht besonders, um auf Arsen und Antimon zu prüfen 1).

Nach Percy wird auf einer englischen Hütte das raffinirte Blei vor dem Pattinsoniren noch gepolt.

In England sind mehrfach Vorschläge aufgetaucht, beim Raffiniren des Bleies Oxydationsmittel, wie Salpeter, Soda, Kalk hinzuzufügen, und noch 1860 nahm W. Baker ein Patent auf die Verwendung von alkalischem Bleichsalzen, Eisenvitriol und einer Mischung von saurem schwefelsaurem Kali und Kochsalz 2).

Es ist wohl nicht nöthig, bei diesen Vorschlägen länger zu verweilen.

Die beim Raffiniren entstehenden Krätzen (dross) lassen sich mit Kohle in Flamm- oder Schachtöfen reduciren und das aus ihnen gewonnene Blei kann wiederum durch Einschmelzen bei Luftzutritt raffinirt werden, indessen wird dasselbe stets unreiner ausfallen als das frühere. Bei grösserem Antimongehalt bringt man aber das Hartblei in den Handel. Richardson schlägt bei der Reduction einen Zusatz von 2·5 Proc. Sodaasche vor, und führt zwei Analysen von Krätzblei an, I. ohne, und II. mit diesem Zusatz erhalten:

	I.	II.
Blei	82·88	58·70
Antimon . .	16·09	40·66
Kupfer . . .	0·68	0·32
Eisen	0·35	0·32
	<hr/>	<hr/>
	100	100

woraus folgen würde, dass der Sodazusatz die Reduction des Antimons wesentlich befördert habe.

Auch theilt Richardson die Zusammensetzung der Producte mit, welche mit Sodazusatz aus ursprünglichem Krätzblei erhalten waren.

A. Englischcs Blei.

- I. Ursprüngliches Blei.
- II. Blei aus den Krätzen von I.
- III. Solches aus denen von II.

B. Spanisches Blei.

- IV. Ursprüngliches.
- V. Aus den Krätzen von IV.
- VI. Aus denen von V.

1) Plattner's Vorlesungen. 2, 137. 2) Watt, Dict. of Chemistry, 3, 530.

	A.			B.		
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Blei . . .	99·27	86·53	52·84	95·81	64·98	56·6
Antimon . .	0·57	11·29	47·16	3·66	29·84	43·4
Kupfer . . .	0·12	—	—	0·32	5·90	—
Eisen . . .	0·04	0·34	—	0·21	0·20	—
	100	98·16	100	100	100·92	100

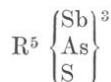
Die Legirungen III. und VI., den Mischungen Pb^2Sb^3 und Pb^3Sb^4 nahestehend, liessen keine weitere Scheidung zu; in der Glühhitze oxydirten sich beide Metalle gleichzeitig.

Es ist bekannt, dass unreines Blei durch partielles Schmelzen oder Saigern in einen flüssigen reineren Theil und in feste Rückstände (Schlicker) zerfällt, welche strengflüssigere Legirungen darstellen. Es scheint besonders das Kupfer zu sein, welches, wie schon S. 52 bemerkt wurde, grossentheils in diesen Schlickern zurückbleibt.

Percy führt an, dass aus etwa 10 000 Kilo Blei, welche durch wiederholte Reduction von Krätzen gefallen waren, nach dem Schmelzen und Schäumen eine krystallinische Masse an der Oberfläche sich bildete. Diese grossblättrige Legirung bestand nach einer Analyse von Ward in Percy's Laboratorium aus:

Blei	57·83
Zinn	9·40
Kupfer	2·44
Eisen	0·18
Nickel	0·89
Antimon	27·55
Arsen	0·62
Schwefel	0·52
	<hr/> 99·43

Diese Legirung entspricht, wenn $R = Pb, Sn, Cu, Fe, Ni$, der Formel



Ihre Absonderung in dem flüssigen Metall erinnert an das im flüssigen Quecksilber fein zertheilte feste Silberamalgam. Aus unreinem Zinn scheiden sich krystallinische oder krystallisirte Legirungen von Zinn und Eisen ab, Dörner und Härtlinge genannt, welche als $Fe^4 Sn$, $Fe^3 Sn^4$, $Fe Sn^2$, $Fe Sn^6$ erkannt worden sind¹⁾. Percy erwähnt einer Legirung aus Zinn, Eisen und Arsen (hardhead), welche in dem Zinn

¹⁾ S. mein Lehrb. d. chem. Metallurgie 2. Aufl. S. 450.

aus gewissen Erzen enthalten ist, und beim Erhitzen des Zinns bis zu seinem Schmelzpunkt in fester Form zurückbleibt oder, insoweit sie vom flüssigen Zinn mit fortgeführt wird, durch die Operation des „boiling“ und „tossing“ abgesondert werden muss.

Diese Procedur, welche dem Polen entspricht, wie es bei dem durch Zink entsilberten Blei beschrieben wurde, hat nach Percy die Ansammlung fester Theile auf der Oberfläche zum Zweck, welche schon zuvor als solche in dem geschmolzenen Metall vorhanden waren. Deshalb verlangt das Polen eine Temperatur, bei welcher diese Theile sich in dem Metall nicht wieder auflösen können.

Eine combinirte Saigerung und Raffinirung des Bleies findet zu Schemnitz in Ungarn statt¹⁾; zum Einschmelzen dient ein Ofen gleich dem Bleiberger. Vor ihm ist ein eiserner Kessel mit eigener Feuerung, in welchen das Blei vom Heerd durch eine eiserne Rinne fließt. Vermittelst einer besonderen Vorrichtung lassen sich Holzstücke senkrecht in das flüssige Blei des Kessels eingetaucht halten. Das Einschmelzen auf dem Heerd erfolgt sehr langsam und vorsichtig; die Bleifläche im Kessel wird mit Holz abgeschäumt, und dann werden die erwähnten Hölzer tief hineingedrückt. Auf diese Art wird das Blei einige Stunden gepolt. Vergleichende Versuche aus der ersten Zeit dieses Verfahrens hatten folgende Resultate gegeben:

	I.	II.
	Im geschmolzenen Blei.	Im gepolten Blei.
	Proc.	Proc.
Kupfer	0·456	0·116
Eisen	0·126	0·010
Antimon	0·212	0·089

Nach längerem Betrieb enthielt das gepolte Blei:

	Proc.
Kupfer	0·09
Eisen	0·009

also gar kein Antimon, wie es scheint.

Die Verdichtung des Flugstaubs und Bleirauchs.

Nicht allein für die Arbeit selbst, sondern auch für die Gesundheit der Arbeiter ist es erforderlich, dass alle Bleiöfen mit Verdichtungsapparaten versehen seien. Die Aufgabe, alle aus dem glühenden Innern der Oefen mechanisch und dampfförmig entweichenden condensirbaren Stoffe vollständig zurückzuhalten, ist sehr schwierig, und nirgends vollständig

¹⁾ Kachelmann im B. u. H. Jahrbuch 1862, 2, 198.

gelöst. Nur in ruhiger Luft von niederer Temperatur kann der Absatz und die Verdichtung erfolgen, aber der Zug der Oefen und die Hitze der entweichenden Gase heben diese Bedingungen vollständig auf. Mehrfache und geräumige Kammern und lange horizontale Canäle sind die bekannten Hilfsmittel, welche in Gestalt von „Flugstaubkammern“ an vielen Orten eingeführt sind.

Weite Kammern haben sich weniger bewährt, als man nach ihrer Grösse erwarten durfte.

Man hat versucht, die Dämpfe durch eingespritztes Wasser oder durch Dampfstrahlen zu verdichten; man hat mit Hilfe von Saugpumpen oder in anderer Art die Dämpfe durch Wasser hindurchgeleitet. Dennoch hat sich unter allen Methoden die älteste, einfachste und billigste, die Anlage horizontaler Rauchcanäle, am besten bewährt, aber sie müssen jedenfalls in einen senkrechten Zugcanal, eine Esse, münden. Ihre verhältnissmässige Wirksamkeit beruht vornämlich auf der Zeit, welche den staubigen und dampfförmigen Theilen zu ihrem Absatz gegeben ist.

Percy beschreibt das Condensationssystem langer horizontaler Züge, welches nach Mittheilung von Sopwith auf Beaumonts Hütten im nördlichen England eingeführt ist. Es sind

- zwei Leitungen auf Allen-Hütte,
- eine auf Altenheads-Hütte,
- eine auf Rookhope-Hütte,

zusammen 13·5 Kilometer lang. Im Allgemeinen sind sie 2·44 M. hoch und 1·8 M. breit. Aus diesen Zügen wurden in einem Jahre 800 000 K. Blei gewonnen. Diese grosse und kostbare Anlage schützt eine ansehnliche Strecke Culturland vor den verderblichen Wirkungen der Bleidämpfe.

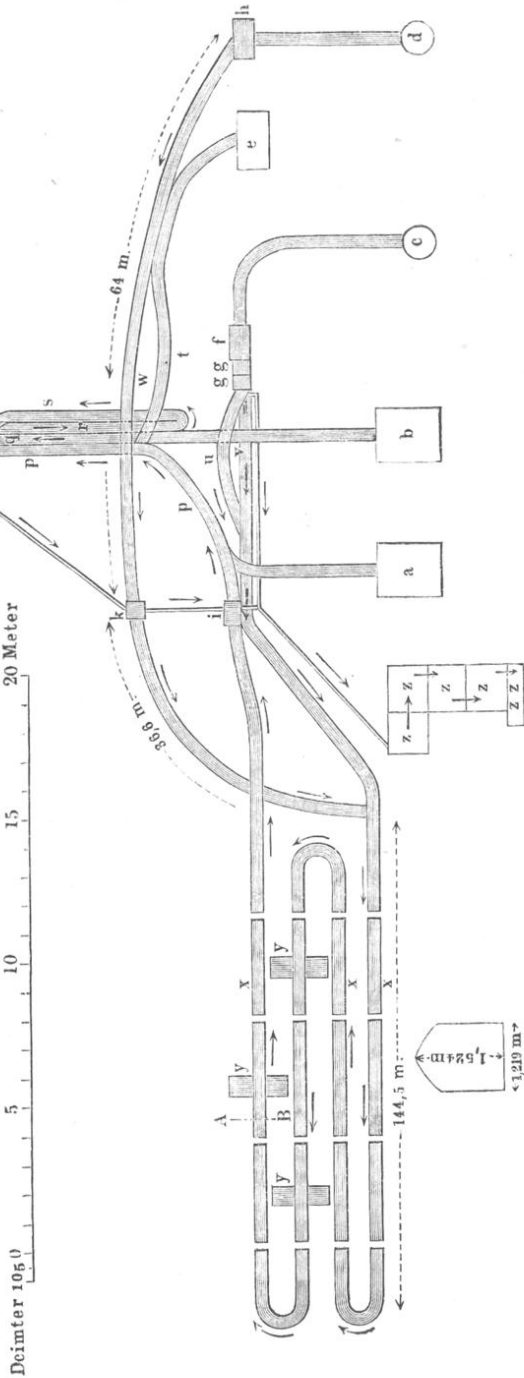
Auf der Alfort-Hütte in Derbyshire, welche am Fusse eines steilen Hügels liegt, befinden sich Condensationsvorrichtungen, der Localität entsprechend, von denen Fig. 133 einen Grundriss liefert.

Die Höhendifferenz zwischen den Oefen und der Basis der Esse ist 21·3 M., und diese ist 10·36 M. hoch.

(Die angegebenen Maasse beziehen sich bloss auf die Länge der Züge, nicht auf ihre übrigen Dimensionen noch auf die der Oefen und Condensatoren.)

- a* Flammofen für das Erzschnelzen.
- b* Desgleichen für Erze und für Hüttenrauch.
- c* Schachtofen (spanischer Schlackenheerd).
- d* Schachtofen.
- e* Röstofen, zur Zeit (December 1868) nicht im Gebrauch.
- f* Condensator, eine Kammer, 4·27 M. lang, 1·8 M. breit und 3·66 M. hoch, in welche Wasser eingespritzt wird.
- g* Condensator, 3·66 M. lang und 1·8 M. breit, durch eine Wand getheilt, in welcher sich Oeffnungen befinden. Er ist mit einer

Fig. 133.



- siebartig durchlöcherten Bleiplatte bedeckt, durch welche Wasser auf eine lockere Läge Steine fällt, und dadurch zertheilt wird.
- h* Condensator, in den Dimensionen dem ersten gleich, aber nur 3·36 M. hoch, in welchen Dampf geleitet wird.
- i* Condensator am oberen Ende eines langen Canals (*x*), in zwei Abtheilungen getheilt. Die eine derselben hat einen Querschnitt von 1·67 Quadratmeter; sie ist mit einer 0·5 M. hohen Schicht Haidekraut bedeckt, auf welche durch eine hölzerner Siebplatte Wasser fällt.
- k* Condensator von 0·58 Quadratmeter Querschnitt, welcher in halber Höhle eine lose Steinlage enthält, auf welche von oben her gleichfalls Wasser fällt.
- l* Condensator, 3·66 M. lang und 1·8 breit, mit einer ähnlichen Steinlage versehen.
- n* Kammer.
- n* Condensator, etwa 2·43 M. lang, 1·8 M. breit und 3 M. hoch, in den ein Wasserstrahl fällt.
- o* Mündung eines senkrechten Canals, gleichfalls mit einem Wasserstrahl versehen.
- p* Zug, welcher den Rauch aus dem langen Canal (*x*), sowie aus dem Flammofen (*a*) aufnimmt.
- q* Canal aus dem Ofen (*b*) in die Kammer (*n*).
- r* Canal vom Boden des Condensators (*l*), welcher den Hügel hinabsteigt und mit dem Condensator (*n*) durch den Canal (*s*) in Verbindung steht.
- s* Canal, welcher den Lauf von *b* und *l* nach *n* vervollständigt.
- t* Canal vom Röstofen (*c*) nach *p*.
- u* Canal vom oberen Theil von *g* nach dem langen Canal (*x*).
- v* Desgleichen vom unteren Theil von *g*, und sich mit *u* auf dem Wege zu *x* vereinigend.
- w* Desgleichen von *h* nach *k*.
- x* Langer Canal, fast horizontal gelegt.
- y* Gewölbte Kammern im Verlauf von *x*, jede 6 M. lang, 2·13 M. breit und 2·4 M. hoch.
- z* Bassins zur Ansammlung des Wassers aus den Condensatoren, in denen der Flugstaub sich absetzt.

Der Rauch aus dem Flammofen *a* geht direct in *n* durch *p*, in welchem er sich mit dem aus dem langen Zuge *x* mischt, wie die Richtung der Pfeile andeutet. Wenn Erze in *b* verschmolzen werden, so geht der Rauch direct in *n*, wird aber Hüttenrauch verschmolzen, so leitet man ihn durch *q* nach *l*, von dessen unterem Theil er nach *r* streicht, um von *g* durch *s* nach *n* zurückzukehren. Der Rauch des Schachtofens *e* tritt in den Condensator *f* und von da in *g*, während der aus dem Ofen *d* nach *h*, und von dort durch *k* in *x* geführt wird. Die Dämpfe aus dem Schachtofen *c* treten in *g*, theils über, theils unter die lockeren

Steine; aus dem oberen Theile dieses Condensators gehen sie durch *u* und aus dem unteren durch *v*, welche sich vereinigen, und den Hügelhang hinabsteigend in *x* münden. Der Rauch des Röstofens *e* tritt in *n* durch *t* und *p*, und der zurückströmende *x* in die erste Abtheilung von *i*, passirt die Decke von Haide der zweiten und geht durch *p* in *n*. Derjenige, welcher aus *q* nach *m* gelangt, steigt aufwärts und gelangt nach *l*. Alle Dämpfe passiren *n*, bevor sie in die Esse *o* treten. Das Wasser aus *l* wird, den Pfeilrichtungen gemäss, nach *k* und *i* geführt, in welchem letzteren es einem neuen Wasserstrahl begegnet.

Im Jahre 1843 nahm J. Dickenson Stagg ein Patent auf eine Vorrichtung, welche darauf beruht, die Dämpfe durch Wasser zu führen. Sie werden zu dem Ende gezwungen, einen vielfach gewundenen Weg durch eine geschlossene rechteckige Kammer zurückzulegen, welche durch verticale gleich weit entfernte Scheidewände, die abwechselnd oben und unten Raum lassen, vielfach getheilt ist. Der untere Theil ist mit Wasser gefüllt, und das Durchsaugen erfolgt mittelst einer kräftigen Pumpe. Percy sah diese Art der Condensation zu Nent Head, Alston Moor in Cumberland. Man hatte drei abwechselnd thätige Pumpen aufgestellt, welche durch ein Wasserrad bewegt wurden. Auch auf den Dee Bauk Lead Works bei Holywell war eine solche Einrichtung im Gebrauch, und eine Maschine von 80 Pferdekraft setzte drei Pumpen in Bewegung, aber bloss einzelne Flammöfen und der Treibofen standen damit in Verbindung. Viel Schwierigkeiten machte anfangs die schweflige Säure, welche (oder vielmehr die aus ihr entstehende Schwefelsäure) zerstörend auf die Apparate wirkte. Die Erfahrungen, welche auf diesen Hütten im Verlauf einiger Jahre über Stagg's Condensator gesammelt sind, lassen es mindestens zweifelhaft erscheinen, ob man ihm den Vorzug vor anderen geben solle. So viel steht fest, dass das Wasser, welches aus dem Condensator abfließt, mit mehr Rauch beladen ist beim Beginn des Verschmelzens des gerösteten Erzes im Flintshire-Ofen, als zu jeder anderen Zeit, so dass also in dieser Periode die Bildung der Dämpfe hauptsächlich zu erfolgen scheint.

Die Einrichtung zu Wensleydale in Yorkshire (Keld Head Mining Companys Leadsmelting Works) beschreibt Percy nach Mittheilungen von Weston. Es sind zwei gleiche und ähnliche Kammern, oder Condensatoren, jede in 18 Abtheilungen getheilt.

Der Boden ist mit Wasser bedeckt und oben fällt beständig Wasser herab. Die Böden der beiden oberen Abtheilungen bestehen aus Latten, welche in Abständen von einander gelegt und mit Reisbündeln bedeckt sind. Der Rauch wird gezwungen, alle Abtheilungen zu passiren, wobei er dem Wasserregen ausgesetzt ist.

a a Wasserreservoir.

b b Cisterne, mit Blei bedeckt, aus welcher eine Anzahl Zinkröhren 0·9 M. lang herabsteigt, die am Boden verschlossen und mit zahlreichen Löchern in der unteren Hälfte versehen sind, durch welche das

Wasser in feinen Strahlen spritzt. Auch der Boden der Cisterne ist durchlöchert.

Fig. 134.

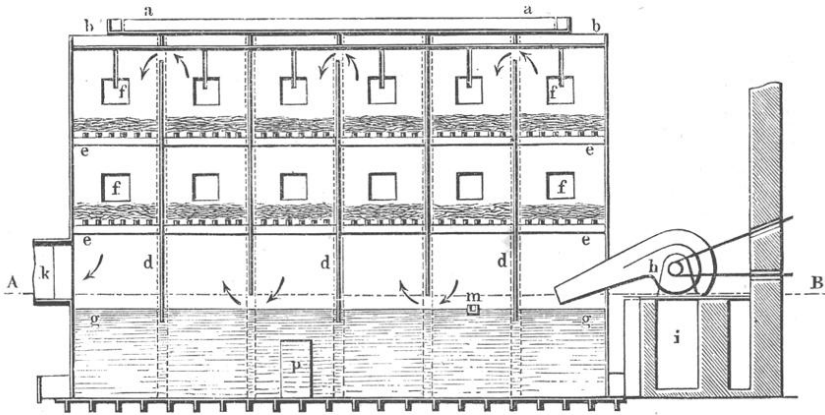
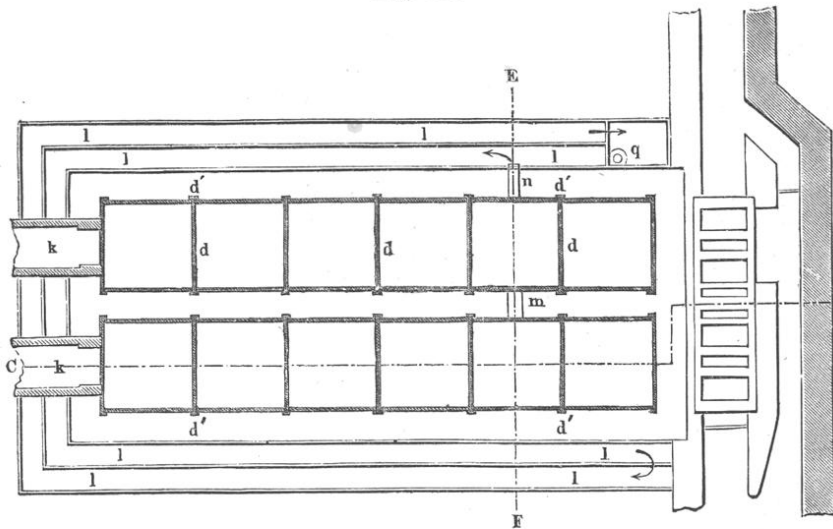
Verticallschnitt nach *CD* in Fig. 135.

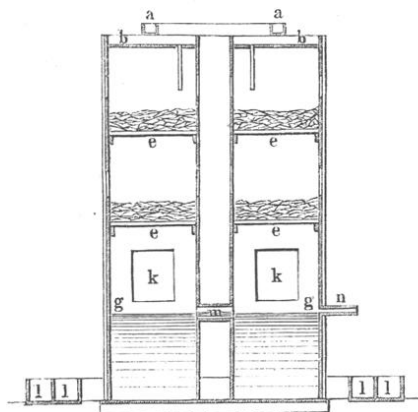
Fig. 135.

Horizontalschnitt nach *AB* in Fig. 134.

c Rohr von 0,075 M. Durchmesser, welches dem Reservoir *a* das Wasser zuführt.

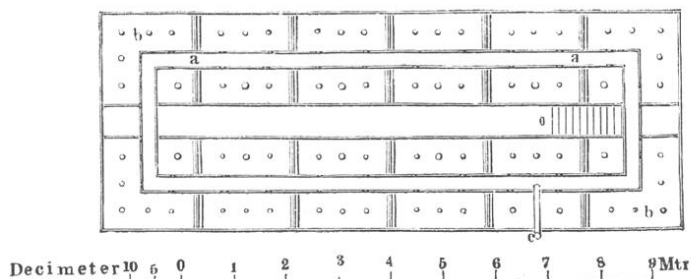
d Senkrechte 0·036 M. dicke Zwischenwände, welche jeden der beiden Condensatoren in sechs Fächer theilen; jede abwechselnde lässt oben einen Zwischenraum und reicht tiefer hinab als die andere.

Fig. 136.

Verticalschnitt nach *EF* in Fig. 135.

d' Stützen von 0·15 und 0·075 M. Durchmesser, durch Bolzen befestigt, welche von einer Seite zur anderen reichen.

Fig. 137.



Ansicht der Oberseite.

e Boden von Latten von 0·075 M. Querschnitt, wodurch jeder Condensator in drei Etagen getheilt ist, mithin 18 gleiche Fächer umschließt. Sie sind mit einer 0·3 M. dicken Lage Reisig oder Dornen (thorns) bedeckt.

f Thüren, je eine für jedes Fach, ausgenommen in der untersten Etage.

g Wasserspiegel im Condensator.

h Ventilator zum Eintreiben der Dämpfe in den Condensator.

i Canal für die Dämpfe vom Ofen her.

k Canal für den Austritt der nicht verdichteten Gase, 1'06 M. hoch und 0'9 M. weit.

l Reservoir für das abfliessende Wasser.

m Verbindungsrohr zwischen beiden Condensatoren.

n Rinne für den Wasserabfluss.

o Treppe nach der Decke des Condensators.

p Oeffnung zum Herausschaffen des abgelagerten Ofenrauchs.

q Cisterne, theils mit frischem Wasser, theils mit dem durch *n* zugeführten gespeist. Der Ueberfluss geht in ein Bassin, worin der noch mitgeführte Rauch sich niederschlagen kann.

Condensation zu Wanlockhead in Dumfriesshire (des Herzogs von Buccleuch Bleihütte). Der Condensator ist hier eine gemauerte oblonge Kammer, etwa 9 M. hoch, 8'5 M. lang und 2 M. breit, durch eine 7'3 M. hohe Mauer quer in zwei Kammern *A* und *B* getheilt, von denen jene unten mit den Zügen des Ofens, diese unten mit einer senkrechten Esse in Verbindung steht. *A* enthält vier horizontale Zwischenböden, die von einer Seite zur anderen reichen und abwechselnd an die Endmauern stossen, so dass der aufsteigende Rauch hin und her ziehen muss. Diese Scheidböden sind mit grossen Kieseln belegt, und der Raum zwischen der Scheidemauer und der Decke ist mit Kokes gefüllt, die durch hölzernes Gitterwerk gehalten werden. Auf *A* befindet sich ein Reservoir mit durchlöcherter Boden, aus welchem Wasser fliesst. Ebenso steht auf *B* ein eiserner Behälter mit 12 etwa 0'025 M. weiten Löchern, die in gleichen Abständen von einer Seite zur anderen hindurchgehen. Darüber liegt eine ebenso beschaffene Eisenplatte, welche sich vor- und rückwärts bewegen lässt, was mit Hülfe eines Wasserrades geschieht, so dass bei einer Stellung ihre Oeffnungen sich entsprechen, bei der anderen nicht. Durch diese Vorrichtung fällt das Wasser intermittirend in *B*. Vom Boden des Condensators fliesst es in Bassins, worin es sich klärt. Die Vorrichtung wird als zweckentsprechend geschildert, denn während früher die Vegetation in der Umgegend vernichtet war, reicht sie jetzt in üppiger Fülle bis nahe an den Fuss der Esse.

System von Fallize. — A. Fallize¹⁾, ein belgischer Ingenieur, hat einen Plan für die Verdichtung des Hüttenrauchs entworfen, welchen er für einfacher als die früheren englischen Systeme, und für vollkommener als die auf dem Continent üblichen hält. Das Princip seiner Methode besteht darin, den Rauch der Oefen mit Wasserdampf zu mischen und dann das Ganze einem künstlichen Regen auszusetzen, um Dampf und Rauch niederzuschlagen. Sein Condensator hat im Allgemeinen folgende Einrichtung: Es ist eine lange rectanguläre Kammer, durch eine Zwischenwand getheilt, welche von einer Wand bis nahe zur anderen reicht. So entstehen zwei Kammern, welche am einen Ende in directer Verbindung stehen. Die theilende Wand ist so angebracht, dass die

¹⁾ Revue univ. (1862) 2, 367.

eine Abtheilung halb so breit ist als die andere. In der Mitte der grösseren, in einer gewissen Entfernung von einander sind zwei isolirte gemauerte Querwände vorhanden, mit Zwischenräumen, welche in jeder Abtheilung mit den Steinen derselben abwechseln. Der Raum zwischen diesen beiden Mauern ist mit durchlöcherten Sandsteinstücken gefüllt, wie man sie in Sodafabriken zur Verdichtung der Salzsäure benutzt, und das Ganze ist mit einer durchlöcherten Metallplatte bedeckt, durch welche Wasser aus einem Behälter fliesst, dessen Boden jene bildet. Dieser gemauerte Raum mag das Filtrum heissen. Der Rauch wird in die engere Kammer durch zwei Dampfstrahlen getrieben, deren einer über dem anderen, und tritt dann in die weitere, so dass er gezwungen ist, durch das Filtrum in der Mitte zu strömen, von dort nach der anderen Seite, welche an die angrenzt, auf welcher er eintrat, und wo er gleichfalls durch einen Dampfstrahl herausgetrieben wird. Der Boden des Condensators liegt geneigt und ist immer bis zu einer gewissen Höhe mit Wasser bedeckt; nach aussen steht dasselbe durch gewölbte Oeffnungen in Verbindung mit einer Senkgrube, die an der tiefsten Stelle vor dem Condensator sich hinstreckt, während beide Böden sich ineinander fortsetzen. Dadurch soll der niedergeschlagene Rauch sich in der Grube ansammeln, und was noch suspendirt ist, soll durch einen Strom fließenden Wassers in ein Labyrinth treten, um sich vollständig niederzuschlagen. An der entgegengesetzten Wand des Condensators sind Oeffnungen am Boden angebracht, mit Thüren verschlossen, wodurch jener von angehäuften Material gereinigt werden kann.

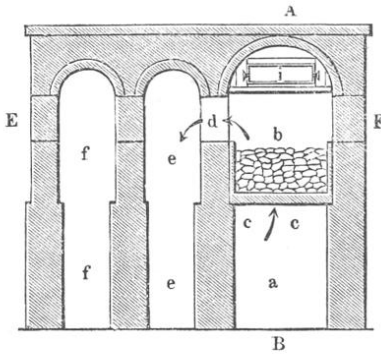
Der Condensator soll den Oefen so nahe stehen, dass sich nichts vorher niederschlagen kann. Fallize empfiehlt zum Bau Ziegel aus Thon und Kokespulver. Als Vorzüge der Einrichtung hebt der Erfinder Billigkeit hervor. Ihre Eigenthümlichkeit liegt offenbar in dem Vermischen von Rauch und Dampf, was jedoch nichts Neues ist, denn Watson hat schon im vorigen Jahrhundert Dampf empfohlen, und Richardson und Young haben 1848, A. Courage hat 1859 dasselbe Princip sich patentiren lassen. Percy zweifelt indessen, ob der Dampf in der erwähnten Art seinen Zweck erfüllen werde.

Condensation zu Eggleston Mill bei Alston in Cumberland (London Lead Companys Works). Die nachfolgenden Figuren, welche diese Einrichtungen erläutern, sind nach Zeichnungen von Thornton angefertigt.

Die punktirten Linien in Fig. 140 stellen Theile dar, welche ursprünglich nicht vorhanden waren. Der Rauch tritt aus dem Ofen in den unteren Theil eines gewölbten Canals *a* und nach oben durch eine Lage grosser Kiesel (cobbles) *b*, welche auf grösseren Steinen *c* ruhen. Dann tritt er durch Oeffnungen *d* in einen anstossenden Canal *e*, und aus diesem hinterwärts in beträchtlicher Entfernung in *f*, aus welchem er dann in die Esse *g* gelangt, welche unten 6·6 M., oben 2·9 M. äusseres Maass und 36·6 M. Höhe hat. Im oberen Theil von *a* ist eine An-

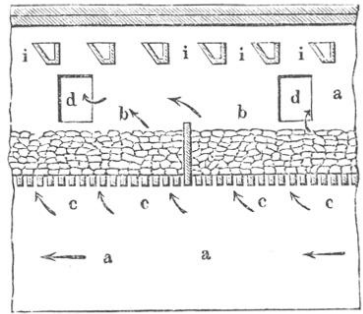
zahl Tröge *i* angebracht, welche mit Wasser gefüllt sind, und intermittierend überfließen, indem sie bei beständigem Wasserzfluss sich selbst reguliren.

Fig. 138.



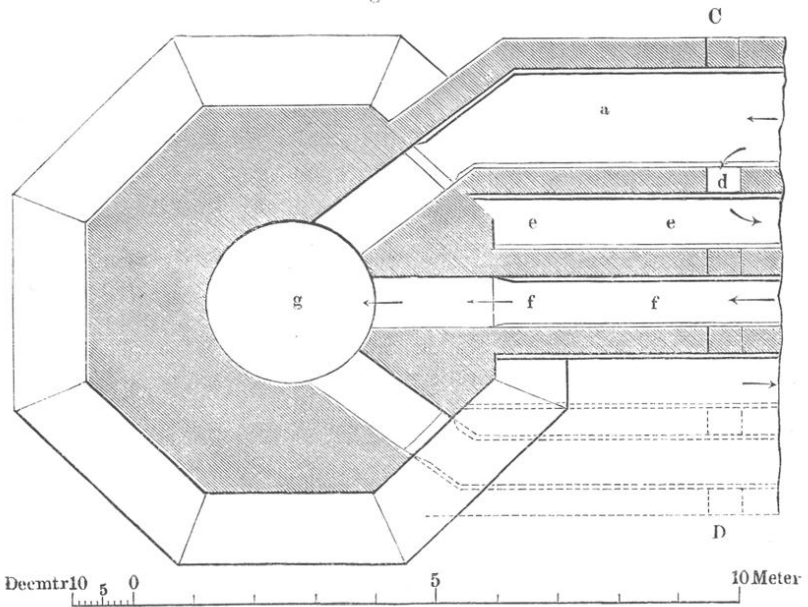
Verticalschnitt nach *CD* in Fig. 140.

Fig. 139.



Desgleichen nach *AB* in Fig. 138, in der Richtung nach links.

Fig. 140.



Horizontalschnitt nach *EF* in Fig. 138.

Obwohl keine näheren Mittheilungen über die Anwendung gegeben werden konnten, wird doch bemerkt, es sei diese Art der Condensation eine der wirksamsten.

Einem erfahrenen englischen Bleihüttenmann verdankt Percy zahlreiche Resultate von Versuchen in dieser Richtung im Grossen, welche nebst den Folgerungen hier angeführt werden mögen.

Es wurde eine Kammer, ähnlich der im Vorhergehenden zu Wensleydale angeführten, construirt, welche bloss in Einzelheiten von dieser abwich. Sie enthielt Wasser, doch keinen Dampf. Nachdem der Rauch genöthigt worden, dicht über die Oberfläche des Wassers zu strömen, wurde er durch mit kleinen Kokesstücken ziemlich dicht gefüllte Abtheilungen auf und ab geführt, vier an der Zahl, jede etwa 0·6 M. lang, ebenso breit, 1·8 M. tief. Er wurde aus zwei Raffiniröfen durch einen Ventilator von 1·2 M. gezogen, der in stärkster Bewegung war, wodurch der Rauch genöthigt war, die Abtheilungen und dann die Esse zu durchströmen, ausser wenn er durch den Dämpfer gehindert wurde, der, von Zeit zu Zeit geschlossen, ihn durch eine Oeffnung im Zugcanal ins Freie entliess, wo er beurtheilt werden konnte. Die in voller Arbeit befindlichen Ofen wurden mit dem Ventilator in Verbindung gebracht und der Zug genügend gefunden. Nachdem die Dämpfe durch die Filter gegangen waren, erschienen sie weiss, und nicht ganz so rauchig als ohne dies. Alles ging nach Wunsch, und nach einigen Stunden erschienen die Gase immer reiner. Endlich bewies ihr Ansehen, dass die Verdichtung oder Filtration praktisch vollkommen war, allein der Zug war nicht so gut wie im Anfang. Nach einer weiteren Stunde war er praktisch gleich Null. Die Gase wurden nun in die gewöhnlichen Züge geleitet und der Deckel der Vorrichtung abgenommen. Die Kokes (oder Cinder) waren nicht mehr zu sehen; es schien, als ob ein leichter Schneefall stattgefunden hätte. Es war mithin Bleirauch, und indem die Gase durch diesen hindurchgegangen waren, gaben sie allmählig die festen Theile ab, und bildeten ein immer vollkommeneres, aber zugleich ein immer weniger durchdringbares Filtrum. Dies hatte der Untersucher früheren Erfahrungen gemäss vorausgesehen. Es war eine Vorrichtung hergestellt worden, wobei ein Wasserregen auf die Cinder fiel, oder vielmehr ein Wasserstrom einige Secunden sich über sie ergoss, um den Rauch hindurchzuspülen. Bei dem jetzigen Versuch wurde ein Wassersturz darüber gelassen, der Apparat wieder verschlossen, der Ventilator in Gang gesetzt, und der Rauch, nachdem er durch die nassen Filtra gegangen war, untersucht. Er enthielt Bleirauch in Menge. Man sperrte den Wasserzufluss ab. Nach einiger Zeit wurde die Filtration vollkommen, der Zug gleichzeitig aber schwächer. Als man alle halbe Stunden die Filtra mit Wasser abspülte, war das Resultat dasselbe. Waren die Zwischenräume zwischen den Cindern offen, so ging der Rauch hindurch; waren sie fast verstopft, so wurde er zurückgehalten, aber der Ofen hörte auf zu arbeiten. Ein fortgesetzter Wasserstrahl hielt einige Zwischenräume offen, jedoch war die Verdichtung dann sehr unvollständig. In allen Fällen bemerkte der Berichterstatter, dass trockne Cinder rascher ein vollkommenes Filtrum bildeten als nasse, ohne Zweifel, weil sie porö-

ser sind, und der Rauch sich vorzugsweise an trockne Flächen anlegt. Er fand kein Mittel, das Filtrum für einen guten Zug hinlänglich offen zu halten, und doch im Stande, gut zu verdichten. Verhindert man aber den Zug im Ofen, so stört man die Arbeit und gefährdet die Gesundheit der Arbeiter.

Diese Versuche beweisen, dass der Bleirauch in der Luft, gleich einem Niederschlage in Wasser, sich filtriren lässt. Der Urheber dieser Versuche ist überzeugt, dass, abgesehen von den Schwierigkeiten, die aus der Hitze und der schwefligen Säure entspringen, es möglich sein würde, ein Flechtwerk zu construiren, durch welches der Rauch schnell getrieben oder gesogen werden könnte, und seinen Gehalt dabei absetzte. Es scheint, dass Bewegung oder Reibung bis zu einem gewissen Grade die Abscheidung unterstützt. Wo sich Bleirauch an den Wänden eines Canals reibt, finden sich auch die reichlichsten Absätze.

Dies führt zu der Annahme, dass weite Kammern am passendsten für die Condensation seien. Und doch haben sie — oft versucht und noch öfter in Vorschlag gebracht — den Erwartungen nicht entsprochen. Eigene Erfahrung bewies, dass eine geräumige Kammer nicht mehr leistete als ein Canal von dem sechsten Theil der Weite, aber der gleichmässige Absatz des Bleirauchs zeigte, dass der Luftstrom nicht in gerader Richtung vom Eingang zum Ausgang sich bewegte, sondern den Wandungen entlang ging.

Was nun die Wirksamkeit von Dampf und Wasser betrifft, so ist es Thatsache, dass viele Zugcanäle, da wo sie aus dem Ofen treten, über feuchten Boden führen und dass sich in ihnen 0·05 bis 0·07 M. stagnirendes Wasser befindet. In diesen Theilen der Canäle wird, nach des Beobachters Erfahrung, kaum etwas Bleirauch abgelagert, und viele werden in Jahren nicht gereinigt. Wären sie aber trocken, so würden sie längst damit gefüllt sein. Ohne dies erklären zu wollen, kann man doch fest behaupten, dass der Rauch sich weit eher an trocknen Stellen absetzt.

Es ist ein mit Vorliebe gehegter Gedanke, die Dämpfe mit Wasserdampf zu mengen und so die verdichtbaren Theile mit letzterem zu condensiren. Allein Niemand, welcher es nicht versucht hat, weiss, wie schwer es ist, Feuchtigkeit aus einem grossen Volum heisser Luft niederzuschlagen. Sehr leicht gelingt es, durch künstlichen Regen, feuchte Kokes oder Steine den Dampf zu Dunst zu verdichten, aber die Schwierigkeit liegt darin, diesen Nebel sich in flüssigem Wasser auflösen zu lassen. Man hat sich der Bleikammern der Schwefelsäurefabriken erinnert, allein man darf nur an die Temperaturunterschiede dort und in den Bleiöfen denken, um von dieser Idee sofort zurückzukommen.

So hat die Praxis bisher nichts Besseres als lange Rauchcanäle, bei deren Anlage freilich die Kosten des Bodens und des Baues und die Terrainverhältnisse mitsprechen. Die Mängel, welche sich im Laufe der Zeit bei ihnen herausstellen, beruhen auf dem Zutreten der Bodenfeuchtigkeit, wobei die schweflige Säure durch ihre höhere Oxydation eine

wesentliche Rolle spielt. Auch ihre Reinigung verursacht Kosten, da ein einfaches Ausspülen nicht zweckmässig ist. Dennoch würden Alle, welche diese Art der Condensation für die zeitweilig beste halten, eine noch zweckmässigere jederzeit mit Freuden begrüssen.

Eigenschaften des Bleirauchs. — Er bildet ein feines Pulver von weisser oder grauer Farbe, und jene insbesondere ist bezeichnend für die dampfförmigen Exhalationen der Bleihütten. In der Nähe der Oefen vermag die hohe Temperatur aus der Wirkung des Bleirauchs auf die Substanz des Gemäuers förmlich geschmolzene Producte zu bilden.

So habe ich Gelegenheit gehabt, schon vor vielen Jahren eine amorphe braungelbe Masse zu untersuchen¹⁾, welche sich in dem Luft-erhitzungsapparat eines Gasflammofens auf Muldener Hütte bei Freiberg gebildet hatte, und welche Plattner mir mittheilte. Dieselbe enthielt:

Kieselsäure	31·82
Bleioxyd	34·93
Zinkoxyd	27·15
Eisenoxydul	3·80
Kalk	0·71
Magnesia	0·39
Antimon (As)	0·60
	<hr/>
	99·40

Sie scheint demnach ein Bisilicat von Blei und Zink zu sein.

Percy hat durch Weston drei Proben Bleirauch von Bagillt untersuchen lassen, wo eine gemeinsame hohe Esse für die Flammöfen, einen Flintshire-, einen Schmelzofen und einen spanischen Schlackenheerd existirt, in welche die langen Rauchcanäle der Oefen einmünden. Die Proben stammen aus diesen Zügen, und vom Boden der Esse:

	I.	II.	III.
Bleioxyd	46·54	62·26	46·88
Schwefelblei	4·87	1·05	—
Zinkoxyd	1·60	1·60	4·14
Eisenoxyd }	4·16	3·00	10·00
Thonerde }			
Kalk	6·07	3·77	6·73
Schwefelsäure	26·51	25·78	14·15
Unlösliches	10·12	1·97	14·40
Kohle	—	—	3·37
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	99·87	99·43	99·67

Das Unlösliche besteht aus Theilen der Mauerung und der Asche. I. stammte aus den Flammöfen; Farbe hell röthlichgrau. Das ana-

¹⁾ S. mein Lehrb. d. chem. Metall. S. 251.

lysirte Material wurde von verschiedenen Stellen des nämlichen Zuges entnommen, in welchen die kurzen Züge der Flammöfen einmünden, in einer Entfernung von 9 M. von den Oefen und dann in gleichen Abständen bis zu 45 M. Entfernung. Die Oefen und die Esse liegen etwa 80 M. von einander ab.

II. vom Boden der Esse; hellgrau mit schwach röthlichem Stich. Das Material ist natürlich das Product sämmtlicher Oefen.

III. von dem Schlackenheerd; dunkelgrau ins Bräunliche.

Berechnet man aus der Schwefelsäure die Sulfate, so hat man:

	I.	II.	III.
Schwefelsaures Blei . . .	63·23	84·59	53·59
„ Zink . . .	3·21	3·21	—
Schwefelsaurer Kalk . . .	14·74	3·13	—
bleiben:			
Kalk		2·48	6·73
Bleioxyd		—	7·44
Zinkoxyd		—	4·14

Derartige Berechnungen sind indessen ganz willkürlich, wenn auch nicht zu zweifeln ist, dass die betreffenden Sulfate in dem Bleirauch existiren. Die Uebereinstimmung in I. ist sicher ein Zufall.

Rivot hat den Bleirauch von Pontgibaud näher untersucht¹⁾, aber seine Beschreibung der dortigen Condensationsvorrichtungen ist nicht ganz klar.

I. von der Decke der ersten Condensationskammer. Weiss, flockig, ziemlich leicht; enthielt nach der trocknen Probe 52 Proc. Blei und 1·29 T. Thle. Silber (das Blei also 2·48 T. Thle.).

II. aus demselben Raum. Enthält 56 Proc. Blei und 0·21 T. Thle. Silber (das Blei also 0·38 T. Thle.).

III. aus der Ventilator-kammer. Schwarz. Enthält 62 Proc. Blei und 0·55 T. Thle. Silber (das Blei also 0·9 T. Thle.).

	I.	II.	III.
Bleioxyd	62·17	66·5	73·07
Zinkoxyd	3·85	12·0	3·1
Eisenoxyd	—	3·0	13·0
Arsenige Säure	1·50	1·1	—
Arsen	—	—	1·5
Schwefelsäure	11·45	17·0	3·43
Schwefel	0·60	—	8·9
Kohlensäure	5·77	—	—
Rückstand	13·20	—	—
	98·54	99·6	103·0

¹⁾ Description des gîtes métallifères 142 (1851).

Die analytischen Data sind hier in der einfachsten Form berechnet. Wenn Rivot in I. die Kohlensäure als 35 Proc. Bleicarbonat berechnet, so ist dies ganz unstatthaft, weil, wie auch Percy bemerkt, diese Verbindung unter den gegebenen Umständen gar nicht existiren könnte. In III. giebt Rivot 55 Proc. Blei als solches neben 8.9 Schwefel an; letztere würden 57.5 Blei zur Bildung von Schwefelblei erfordern, es kämen also etwa 5 Proc. Sauerstoff in Abzug ($103 - 5 = 98$). Dieser Bleirauch hätte also zu $\frac{2}{3}$ aus Schwefelblei bestanden; oder sind andere Schwefelmetalle vorhanden?

Auch die Bleimengen der Analysen und der Proben stimmen so wenig, dass sie kein Vertrauen erwecken.

	Analyse	Probe	Differenz
I.	57.7	52	5.7
II.	61.7	56	5.7
III.	67.8	62	5.8

Ist die Probe so mangelhaft, dass sie fast 6 Proc. zu wenig giebt?

Berthier hat eine besondere Art Bleirauch aus einem Schachtofen von Pontgibaud untersucht, welcher aus den Oeffnungen stammte, durch welche die Beschickung eingetragen wurde, und als schwarzes Pulver in so grosser Menge sich sammelte, dass er nach zwei oder drei Tagen entfernt werden musste. Er enthielt metallische und Kokestheile.

Nach dem Waschen bestand er aus:

Metallischem Blei	30
Schwefelblei	31
Bleioxyd	6
Zink	23
Eisen und Schwefeleisen	5
Kohle etc.	5
	100

Berthier hielt ihn für ein wirkliches Sublimationsproduct. Sind aber 23 Proc. metallisches Zink in einem solchen denkbar?

Bleirauch aus Treiböfen ist ebenfalls von Berthier untersucht worden.

I. Pontgibaud. Vom Gewölbe eines Treibheerdes nahe dem Glättloch. Ein schmutzig gelbes Pulver.

II. Ebendaher. Aus dem Innern des Ofens. Weisses Pulver.

III. Villefort, Dept. Lozère.

	I.	II.	III.
Bleioxyd	88·2	54·7	84·3
Schwefelsäure	—	5·3	4·7
Antimonige Säure	4·4	—	—
Arsenige Säure	0·3	3·0	—
Thon	3·4	20·0	4·6
Kohlensaurer Kalk	3·7	17·0	—
Kohlensäure	—	—	5·0
	100	100	98·6

Diese Analysen geben durchaus kein Bild von der wahren Natur des Bleirauchs aus Treiböfen. Kann er 20 Proc. Kieselsäure und Thon, oder etwa gar Bleicarbonat enthalten?

Noch führen wir zwei Analysen Berthier's hier an:

I. Bleirauch von Alston-Moor, Cumberland.

II. Von Conflans, Savoyen.

Die Substanz I. war zusammengesintert, voller Höhlungen, schwer, hellgrau ins Gelbliche und Röthliche; II. stammte aus einem Flammofen, in welchem fast reiner Bleiglanz verschmolzen wurde; eine dichte gelbliche Masse.

	I.	II.
Schwefelblei	1·4	—
Schwefelsaures Blei	65·6	39·0
Bleioxyd	10·2	42·6
Zinkoxyd	13·8	—
Eisenoxyd	3·4	—
Kieselsäure }	5·6	17·4
Thonerde }		
	100	99·0

Silber und Gold fanden sich in allen Bleirauchproben, welche Percy durch Smith in dieser Hinsicht prüfen liess.

Bleirauch im eigentlichen Sinne, d. h. Sublimationsproducte von Blei, ist stets mit Flugstaub gemengt, und deshalb klären die Analysen uns über die Natur von jenem gar nicht auf. Blei sowohl wie Bleiglanz verflüchtigen sich in der Temperatur unserer Schmelzöfen; nicht so sicher kann man behaupten, dass das Oxyd und das Sulfat als solche flüchtig seien. Aber die Existenz dieses Salzes im Bleirauch findet ihre Erklärung in der Einwirkung der schwefligen oder Schwefelsäure auf die sublimirten und mechanisch fortgeführten Stoffe, so wie in der oxydirenden Wirkung des heissen Luftstroms auf das Schwefelblei des Rauches. Ob zugleich schwefligsaures Blei sich bilde, wie Percy anzunehmen geneigt ist, scheint indessen noch zweifelhaft.

Ueber die Quantität des Bleirauchs findet man keine genauere Auskunft.

Auf den Keld-Head-Werken brachte man in einem Jahre (Juni 1856 bis Juni 1857) 1374 Tonnen = 1 Mill. 374 000 Kilo Blei aus, und aus dem Bleirauch in dieser Zeit 96 180 Kilo, so dass beide sich wie 100 : 7·03 verhalten.

Auf Bleihütten im nördlichen England, auf welchen Bleiherde in Thätigkeit waren, war jenes Verhältniss = 100:0·64 oder 0·83.

Nach Stagg waren die mit Hülfe seines Condensators gewonnenen Bleimengen, gegen 100 Thle. durch Schmelzung erhaltenes,

im Bleiherd	= 5
„ Flammofen	= 4
„ Schlackenherd	= 20
„ Treibofen	= 7

Fallize giebt folgende Resultate von zwei Versuchen im Grossen, die mit Sorgfalt angestellt wurden (im Jahre 1859), ohne jedoch die Localität zu nennen. Bei beiden war ein Schachtofen im Betrieb, bei dem einen verschmolz man rohes, bei dem anderen geröstetes Erz.

	Rohes Erz	Geröstetes Erz
Bleigehalt des Erzes	50·86 Proc.	65·43 Proc.
Verhüttet wurden	32 000 K.	36 115 K.
Blei im Erz	16 276 „	23 630 „
Ausgebracht	13 430 „	21 269 „
Verlust	2 846 „	2 361 „
Blei in den armen Schlacken .	808 „	542 „
Blei im Rauch	2 038 „	1 819 „
Verflüchtigt von 100 Thln. Blei der Erze	12·52 Proc.	7·69 Proc.

Das während des Röstens verflüchtigte Blei, welches 2·78 Proc. des im rohen Erz enthaltenen betrug, ist in der Zahl 7·69 mit enthalten. Fallize schätzt den Bleiverlust durch Rauchbildung zu 10 Proc. des im Erz durch die Probe gefundenen, eine Annahme, welcher die Erfahrung in England widerstreitet, und während auf Hütten, wo reiche Erze in Flammöfen verschmolzen werden, die verflüchtigte Menge kleiner sein mag, fragt Fallize, in wieviel Fällen dieselbe wohl grösser sein möge. Erfahrene englische Hüttenleute, bemerkt Percy, antworten hierauf: in keinem Fall, höchstens auf einigen kleineren Werken, wo man alte Schlacken und andere Rückstände verarbeitet, und auch hier rührt der Verlust nur theilweise von Verflüchtigung her.

Da die Untersuchungen Bleisulfat als den überwiegenden Bestandtheil des Bleirauchs ergeben, so ist seine Verhüttung analog der der grauen Schlacken oder Rückstände aus den Flammöfen, welche gleichfalls viel Bleisulfat enthalten. Bei seiner staubigen Natur wird er entweder

bis zum Sintern oder Weichwerden erhitzt oder in Kalk eingebunden, und diese Behandlung ist insbesondere erforderlich, wenn er im Schacht-ofen zu Gute gemacht werden soll. Meist wird er wohl in Gemeinschaft mit anderen Abgängen verschmolzen.

Auf dem Oberharz war, früher wenigstens, die Raucharbeit für die Verhüttung des Rauchs, der Proben- und Kehrigschliche bestimmt, und wurden diese Substanzen mit Schlichtschlacken, Eisen, Heerd u. s. w. beschickt. Die Beschickung war wegen des Zinkgehalts des Rauchs strengflüssig.

Im nördlichen England behandelt man den Bleirauch im Schlackenheerd; in Flintshire hat man ihn in letzter Zeit mit der grauen Schlacke beim Verschmelzen von Silbererzen gemischt.

Bemerkungen über die verschiedenen Bleischmelzprocesse und den Einfluss fremder Stoffe in den Erzen.

Angesichts der verschiedenen Methoden, den Bleiglanz zu verhütten, mag die Frage gestattet sein, welche Gründe für diese Verschiedenheiten vorhanden sind. Um aber diese Frage genügend zu beantworten, bedarf es einer genauen praktischen Kenntniss aller jener Methoden und ihrer wissenschaftlichen Basis, einer vollständigen Bekanntschaft mit den Oertlichkeiten, einer genauen Kenntniss der Erze in dem Zustande, wie sie Gegenstand der Verhüttung sind, zuverlässiger Angaben über die Grösse und den Gehalt der Beschickungen, das Ausbringen, die Verluste, die Kosten, die Art der Hüttenarbeiten u. s. w. Man wird zugeben, dass diese Bedingungen eigentlich nicht zu erfüllen sind. Und doch fehlt es nicht an Solchen, welche mit kritischen Vergleichen und Schlüssen sehr schnell bei der Hand sind.

Ein einfacher Fall mag zur Erläuterung dienen. Es sei die Frage, ob der Flammofen oder der Bleiheerd für die Verschmelzung eines Bleiglanzes vorzuziehen sei, der nach den bisherigen Erfahrungen sich in beiden gut verarbeiten lässt. Wenn hierüber eine Entscheidung versucht werden soll, so drängen sich sofort eine Menge von anderen Fragen auf, welche zuvor erledigt werden müssen. Die erste Frage dürfte sein: In welchem Fall wird das angelegte Capital am besten verwerthet? Aber wie soll man sie erledigen, wenn selbst die erfahrensten Fachleute darin nicht gleicher Ansicht sind. Gruner sagt: „Es ist klar, dass der Bleiheerd überall dem Röst-Reductionsprocess nachstehen müsse¹⁾“, und

¹⁾ Ann. Mines (6) 13. (1868). Das Princip ist für beide dasselbe; der einzige Unterschied ist der, dass im Bleiheerde die Reduction unmittelbar der Oxydation folgt, beide in praktischer Hinsicht gleichen Schritt halten, während im Flammofen ein gewisser Zeitraum dazwischen liegt. Gruner behauptet aber, dass im Bleiheerd der Schwefel allein oxydirt werde, das Blei metallisch zurücklasse, und bezieht sich auf das Verhalten vor dem Löthrohr auf Kohlen. Indessen ist die Annahme metallischen Bleies hier nicht zulässig, während Bleioxyd seine Wirkung auf Schwefelblei sofort ausüben muss.

er stützt sich dabei auf in Bleiberg angestellte vergleichende Versuche in dem Bleiberger Ofen und dem modificirten amerikanischen Bleiheerd, wobei der Verlust durch Verflüchtigung in letzterem viel grösser war. Indessen ist grösserer Bleiverlust nicht nothwendig die Ursache pecuniärer Nachtheile. In keinem Fall ist Gruner's Urtheil über den Bleiheerd so fest begründet, wie er glaubt, und an Orten, wo Kohle theuer, Torf aber billig ist, kann dieser wirksame, wenn auch etwas primitive Schmelzapparat wohl den Vergleich mit einem Flammofen bestehen.

Man hat die Schmelzkosten des nämlichen Erzes im Flammofen und im Bleiheerd verglichen, und der Vergleich ist zu Gunsten des letzteren ausgefallen; allein in diesem Fall war die Kohle am Orte des letzteren theuer, Torf dagegen wohlfeil. Andererseits wird von praktischen Hüttenleuten behauptet, dass ein solches Erz in einem Flammofen an einem anderen Orte, wo Kohlen billig sind, mit wesentlich geringeren Kosten als sie für den Bleiheerd sich berechnen, geschmolzen werden könnte. Aber es handelt sich hier nicht sowohl darum, die Frage über den Vorzug der einen oder anderen dieser Methoden zu entscheiden, sondern bloss, zu zeigen, wie schwer es ist, in so einfachen Fällen zu einem bestimmten Schluss zu gelangen, trotz beide lange Gegenstand der Erörterung und an denselben Orte gleichzeitig in Gebrauch gewesen sind. Um wie viel schwieriger muss es sein, die Vorzüge der einzelnen Processe gegen einander abzuwägen, wenn es sich um Erze sehr verschiedener Natur handelt.

Nichts bestimmt mehr die Wahl des Hüttenprocesses, als die Natur und Menge der Begleiter des Bleiglanzes, und sodann die Art des Brennmaterials. Wo Kohlen billig zu haben sind, kann man sagen, lässt sich jedes hinsichtlich seines Bleigehalts schmelzwürdige Erz im Flammofen mit Vortheil verhütten, und in England, wo jene Bedingung erfüllt ist, werden in der That die unreinsten gleichwie die reinsten Erze in dieser Art zu Gute gemacht. Gleiches lässt sich behaupten von Orten, wo es Holz im Ueberfluss giebt, und da in Schweden Flammöfen in der Eisenhütten-Industrie vortheilhaft mit Torf betrieben werden, so hat man allen Grund zu glauben, dass ähnliche auch für die Bleiarbeit eingeführt werden könnten. Auf dem Continent werden andererseits Schachtöfen sehr allgemein und mit Vortheil bei Kokes oder Holzkohle, insbesondere für arme und unreine Erze angewendet, aber man hat seit der Ausbeutung der Steinkohlendistricte den Flammofen auch hier vielfach eingeführt, freilich neben dem Schachtofen, den man für gewisse Fälle beibehalten hat.

Ueber den Einfluss fremder Bestandtheile liegen viele Erfahrungen vor, aber es ist auch viel auf Autoritäten hin angenommen worden. Bei reichen Erzen kommt ein solcher Gehalt, worin er auch bestehen mag, wenig in Betracht. Hier mögen dem, was an verschiedenen Stellen dieses Buches über den Gegenstand bereits bemerkt ist, nur noch einige Bemerkungen hinzugefügt werden.

Schwefelkies vermehrt die Menge des Bleisulfats beim Rösten und scheint die Oxydation des Bleiglanzes zu begünstigen. In der ersten Röstperiode oxydirt sich der Schwefel nur theilweise, so dass in der Schmelzperiode Einfach-Schwefeleisen in der Masse enthalten ist, wodurch die Berührung mit den oxydirten Theilen vermindert, die Reduction des Bleies also verzögert werden muss. Vor allem aber wird sich ein aus Schwefeleisen und Schwefelblei bestehender Stein bilden, dessen Schwefelblei der Reaction der oxydirten Bleiglanztheile entzogen ist. Mit Rücksicht auf die Bildung von Eisenoxyd als Endproduct des Röstens von Schwefelkies und die Erfahrungen über partielle Zerlegung von Bleiglanz durch dieses Oxyd dürfte man im Flammofen kaum auf seine Wirkung rechnen können, und um so weniger, als die Umwandlung des Schwefeleisens in der Röstperiode sicher nicht so weit fortschreitet, und die vorhandene Kieselsäure das oxydirte Eisen zur Bildung einer leicht flüssigen Schlacke aufnehmen wird. Ein wesentlicher Gehalt an Schwefelkies ist beim Flammofenprocess in jedem Fall störend durch Steinbildung.

Kupferkies kann in der Schmelzperiode in ähnlicher Weise wirken; es kann hier, abgesehen von dem Schwefeleisen des Kieses, Kupferoxyd auf Schwefelblei, und Bleioxyd auf Schwefelkupfer wirken; es kann ein kupferhaltiger Stein sich bilden und kupferhaltiges Blei erhalten werden.

Kupferoxyd und Schwefelblei liefern Kupfer, einen Kupfer und Blei haltenden Stein und ein Gemisch von Kupferoxydul und Bleioxyd¹⁾. Jedenfalls werden Bleierze, welche Kupferkies enthalten, Anlass zur Bildung von Stein geben, der eine besondere Arbeit nöthig macht.

Zinkblende. — Ihr Einfluss auf die Reduction des Bleiglanzes lässt sich auf ihre Strengflüssigkeit und darauf zurückführen, dass sie weit schwerer zu oxydiren ist als die meisten übrigen Schwefelmetalle. Bei mehrfachen Gelegenheiten wurde in diesem Werke der Schwierigkeiten gedacht, welche blendereiche Erze dem Verschmelzen in Schachtöfen entgegensetzten. In Flammöfen dürfte nur ein kleiner Theil des Schwefelzinks in der Röstperiode verändert werden, und offenbar wirkt es beim Schmelzen gleich dem Kalk als Verdickungsmittel, wiewohl eine Wirkung auf Bleioxyd nicht ausgeschlossen sein mag²⁾. Jedenfalls bleibt aber der grösste Theil in den Rückständen oder Schlacken, welche dadurch an Schmelzbarkeit sehr verlieren. Findet Steinbildung statt, so ist der Stein reich an Zink, strengflüssig, und sehr geneigt, Blei sowohl wie Schlacke einzuschliessen.

Antimon. — Die Neigung des Schwefelantimons, leicht zu schmelzen und sich in antimonige Säure zu verwandeln, und die Thatsache, dass Schwefelantimon und Schwefelblei beim Rösten antimonsaures Blei geben, hat zur Folge, dass antimonhaltiger Bleiglanz sich leicht röstet. Da Schwefelantimon durch partielles Rösten und darauf folgendes Schmel-

¹⁾ Metallurgie I, 257. ²⁾ Ebendas. I, 500.

zen metallisches Antimon liefert, so begreift man, dass das Antimon bei Bleischmelzprocessen, insoweit es nicht verflüchtigt wird, in das reducirte Blei geht, und es härter macht. Aber auch die Schlacken sind antimonhaltig, und geben bei ihrer Verhüttung Hartblei. Bei der Niederschlagsarbeit wird das Schwefelantimon durch Eisen zersetzt, und das reducirte Antimon theils verflüchtigt, theils in das Blei übergeführt.

Arsen. — Sein Einfluss ist dem des Antimons sehr ähnlich; die grössere Flüchtigkeit des Elements selbst und des Schwefelarsens entziehen das Arsen jedoch mehr den Reactionen der übrigen Körper beim Röst- und Schmelzprocess. Die Analysen haben immer nur sehr kleine Mengen im Blei sowohl wie im Bleistein ergeben, und wenn arsenreichere Beschickungen verschmolzen werden, so tritt eine Bildung von Bleispeise ein, in welcher sich Arsen und Antimon mit Blei, Eisen, Kupfer, Nickel, Kobalt u. s. w. concentriren.

Silber. — Schwefelsilber und dessen Verbindungen mit anderen Schwefelmetallen werden durch Blei zersetzt; das Silber legirt sich mit dem Blei. Dass bei der Zerlegung von silberhaltigem Bleiglanz durch Eisen das Verhältniss des Silbers zum Blei im Stein ein grösseres sei als im reducirten Theil, wurde schon früher (S. 36) angeführt.

Kieselsäure. — Was über den Einfluss der Kieselsäure auf die Verhüttung des Bleiglanzes im Flammofen gesagt wurde, bedarf keiner Wiederholung. Die grosse Leichtigkeit, mit welcher sie sich mit Bleioxyd zu einem sehr schmelzbaren Silicate verbindet, ist der Grund, weshalb beim Rösten selbst sehr kleine Mengen (bis 0.5 Proc.) schon nachtheilig wirken, insofern jenes Silicat den Luftzutritt zur Masse hindert, die es gleich einem Firniss überzieht. Wie wenig es möglich ist, Bleiglanzschliche mit Quarzgehalten von 5 bis 6 Proc. in Flammöfen zu verhütten, haben die Versuche am Oberharz (S. 252) und zu Poullaouen gelehrt. Allein wir haben andererseits gesehen, dass der im Sandstein eingesprengte Bleiglanz von Commern im Flammofen zu Gute gemacht wird. Man könnte daher wohl vermuthen, dass nicht sowohl die reine Quarzsubstanz die Ursache der Verschlackung schon in der Röstperiode war, als vielmehr der gleichzeitige Gehalt an Kalkspath und Spatheisenstein, wodurch eine Schlackenbildung begünstigt wurde. Sehr zu wünschen wären directe Versuche über diesen Gegenstand, an welchen es bis jetzt fehlt.

Kohlensaurer Kalk. — Seine Gegenwart an sich kann im Flammofen als indifferent angesehen werden. Der Kalk giebt der Masse mehr Consistenz, und wird ja bekanntlich in vielen Fällen zu diesem Zweck in der Schmelzperiode zugeschlagen. Eine andere Rolle aber spielt der Kalk bei Gegenwart von Kieselsäure. Ueberall, wo wirkliche Schlacken sich bilden, also im Schachtofen, tritt er in die Schlacken ein. Die S. 23 mitgetheilten Versuche beweisen nicht, dass Bleisilicat durch Kalk zerlegt werde, so dass Bleioxyd dadurch ersetzt und, freigemacht, durch Kohle reducirt würde.

Kohlensaures Eisen (Spatheisenstein). — Seine Wirkung in der Hitze ist die des Eisenoxydoyduls. Enthält die Beschickung, wie fast immer, gleichzeitig Kieselsäure, so sind die Bedingungen zur Bildung eines leicht flüssigen Eisenoxydulsilicats gegeben, und es ist, wie oben bemerkt, das Misslingen der Bleiglanzverhüttung im Flammofen sicherlich auf Rechnung auch dieses Gemengtheils der Erzschliche zu setzen. Welcher Art aber die Einwirkung jenes Silicats auf Bleiglanz sei, ist früher schon (S. 37) erörtert worden.

Flussspath übt seine bekannte Wirkung aus (schmilzt mit Bleisulfat leicht zusammen). — Schwerspath liefert, wenn, wie so häufig, Flussspath zugleich vorhanden ist, leichtflüssige Gemische; durch Kieselsäure entsteht Barytsilicat, und unter reducirenden Einflüssen (Kohle) Schwefelbaryum. Mit Bleiglanz schmilzt er ebenfalls zusammen (vgl. S. 37). Thon oder thonerdereiche Silicate werden durch Bleioxyd zu flüssigen Schlacken; wo Bleiglanz bei Gegenwart solcher Körper sich oxydirt, werden mithin bleihaltige Schlacken entstehen.

So abweichend auch der Einfluss der einzelnen fremden Stoffe beim Verschmelzen des Bleiglances sein mag, so steht fest, dass sie zur Schlackenbildung Anlass geben, und die Menge der Schlacken ihrer Menge entspricht. Der unvermeidliche Bleigehalt der Schlacken hat also auch zur Folge, dass mit der Zunahme der Schlackenmenge das Ausbringen des Bleies abnimmt. Abgesehen von dem grösseren Verbrauch an Brennmaterial bedingt die höhere Temperatur überdies eine stärkere Verflüchtigung von Blei.

Percy bemerkt, dass die erfahrensten Hüttenleute Anstand nehmen würden, über die Wahl der Ofen und deren Constructionsdetails allgemeingültige Regeln aufzustellen; er tadelt mit Recht diejenigen Schriftsteller, welche im Tone voller Sicherheit derartige Behauptungen wagen, und führt zum Belege an, dass nach Rivot antimonreichere Erze nie in Flammöfen verschmolzen werden können, während auf englischen Hütten solche Erze ohne Schwierigkeit im „flowing furnace“ verhüttet werden.

Das Problem der Wahl eines bestimmten Verfahrens lässt sich, in Anbetracht der vielfachen, dabei mitsprechenden Umstände, für jetzt an und für sich nicht lösen. Allgemeine Regeln aufstellen, ist ein nutzloses Beginnen. Eine Methode, welche sehr vortrefflich für eine bestimmte Localität sich bewährt, kann sich an einer anderen höchst mangelhaft erweisen. Und dazu tritt die Macht der Gewohnheit und das durch lange Uebung gewonnene Geschick der Arbeiter für ein bestimmtes Verfahren, selbst der oft unbewusste Glaube der Leiter eines Werks an die Vorzüglichkeit der unter ihren Augen jahrelang ausgeübten Prozesse, welche sie durch und durch kennen, und deren praktische Erfolge sie vor Augen haben, so dass sie gegen theoretische Einwürfe in der Regel die Erfahrungen ihrer eigenen Praxis ins Feld führen.

Percy hält, abgesehen von der Frage nach dem Brennstoffver-

brauch, und dem etwaigen störenden Einfluss der oxydirend wirkenden Ofengase den Flammofen für Bleihüttenprocesses für zweckmässiger als den Schachtofen, und er rechnet unter seine Vorzüge: die vollkommene Berührung aller Bestandtheile des Erzes unter einander, wodurch die Reactionen vollständig werden, die beliebig zu verlängernde Zeit für dieselben, die Leitung der Temperatur, das mechanische Durcharbeiten der Beschickung. Alle diese Bedingungen lassen sich im Schachtofen nicht oder doch nur in gewissem Grade erfüllen.

In einem Aufsatz¹⁾ über den gegenwärtigen Zustand des Bleihüttenwesens sagt Gruner: „Ich wünsche hier vor allem die Vorzüge und Mängel der einzelnen Methoden klar zu machen, zu zeigen, wie in jedem gegebenen Fall die rationellste Methode a priori sich feststellen lässt, ohne dabei, so weit es möglich ist, eine Seite der hier zu studirenden Fragen ausser Acht zu lassen.“ Percy gesteht, dass ihm die gleiche Zuversicht nicht möglich sei, und hebt noch einige allgemeine Schlussfolgerungen Gruner's hervor, welche die Anschauungen des französischen Metallurgen deutlich zu machen geeignet sind.

1. Der Bleiheerd sollte überall durch den Flammofen ersetzt werden.

2. Reiche, reine, quarzfreie Erze sind stets im Flammofen zu verhütten. Der Process muss langsam vor sich gehen und in zwei Perioden, die Röst- und die Schmelzperiode, zerfallen. Die Dicke der Erzschiicht darf in jener 0.07 bis 0.09 M. nicht übersteigen. Das Rösten verlangt eine mässige Hitze, und ist so zu leiten, dass 1 Mol. Sulfat oder 2 Mol. Oxyd auf 1 Mol. Schwefelblei vorhanden sind. Nach dem ersten Niederschmelzen, bei welchem Blei ausfliesst, und zwei- oder dreimal wiederholtem Rösten und Schmelzen müssen die reichen Rückstände (die grauen Schlacken) aus dem Ofen gezogen und nicht in demselben Ofen, sondern besser im Schachtofen zu Gute gemacht werden.

3. Sind die Erze unrein oder quarzhaltig, so ist die Röstreductionsmethode der Verarbeitung fast immer anwendbar, indem man Kalk oder Eisenoxyd enthaltende Substanzen zuschlägt. Durch gutes Rösten ist die Bildung von Bleistein zu vermeiden, wenigstens bei silberhaltigen und kupferfreien Erzen. Der Reductionsofen muss im Niveau der Formen eng sein, der Schacht kreisförmig und nach oben sich erweiternd; es sind zwei oder mehr Wasserformen zu benutzen. Man schmelze bei geschlossener Gicht, und führe die Gase seitlich ab. — Beigemengte Blende muss zuvor möglichst ausgehalten werden, und man suche durch sorgfältiges Rösten das Zink zu oxydiren und in die Schlacke zu bringen, nicht aber befördere man die Reduction des Zinks, und gebe eisenhaltige Zuschläge, jedoch in gewissen Grenzen, um nicht durch Eisen eine Zinkreduction zu veranlassen.

4. Die Niederschlagsarbeit sollte nur dann Platz greifen, wenn es

¹⁾ Ann. Mines. (6) 13, 325 (1868).

an Brennstoff zum Rösten fehlt oder wenn die Erze kupferhaltig sind. Und selbst im letzteren Fall ist es gut, sie vorher zu rösten, um die Menge des Steins zu vermindern.

Percy fügt diesen Ansichten Gruner's nur den Hinweis auf die einzelnen Schwefelprocesse hinzu, und bekennt, sich mit manchen im Widerspruch zu befinden, ein Urtheil, welches ohne Zweifel von deutschen Metallurgen vollkommen getheilt werden wird.

Gehalt des Bleies an fremden Stoffen.

Der Gehalt des Bleies an fremden Stoffen, d. h. Metallen in dem allgemein gebrauchten Sinn des Worts, ist in neuerer Zeit von viel grösserer Bedeutung geworden als früher, wo man höchstens eine genaue Silberprobe verlangte. Durch Verbesserung der Aufbereitungsmethoden erhält man vielfach reinere Erze; durch verbesserte Hüttenprocesse erzieht sich ein reineres Blei; das Pattinsoniren und die Entsilberung durch Zink haben auf den Einfluss von Antimon, Kupfer und Zink im Blei aufmerksam gemacht, und so liefern jetzt auch Hütten, welche in der Beschaffenheit der Erze hinsichts ihrer Reinheit durchaus nicht begünstigt sind, ebenso reines und für die mannichfachsten Anwendungen geeignetes Blei in den Handel als solche, die von jeher aus reinem Bleiglanz ohne viele Mühe ein vortreffliches Product zu erhalten vermochten.

Man hat in Deutschland mehr als anderswo das Bedürfniss sorgfältiger Analysen von Erzen und Hüttenproducten überhaupt, also auch von Blei in seinen verschiedenen Stadien der Production gefühlt und zu erfüllen gesucht, und auch auf Bleihütten fängt man an, Laboratorien nicht bloss für die docimastischen Proben auf Blei und Silber, sondern auch für sorgfältige analytische Untersuchungen einzurichten.

Bei der Analyse einer Bleisorte handelt es sich nicht sowohl um die möglichst genaue Bestimmung des Bleigehalts, als vielmehr um die aller übrigen Stoffe. In den reinsten und also besten Sorten ist die Gesamtmenge derselben sehr gering, etwa gleich 0.02 Proc. = $\frac{1}{5000}$, d. h. auf 5000 Thle. Blei kommt 1 Thl. aller jener Körper.

Kupfer, Eisen, Zink, Nickel, Antimon (Arsen) und Wismuth sind diese Körper, welche freilich nicht immer gleichzeitig vorhanden sind, bei genauer Prüfung jedoch in vielen Bleisorten sich finden möchten.

Es würde dem Zweck des vorliegenden Werkes nicht entsprechen, wenn wir hier die Analyse des Bleies speciell besprechen und die zur Bestimmung der einzelnen Körper üblichen Methoden einer kritischen Betrachtung unterziehen wollten. Allein um den Werth der Zahlenresultate solcher Analysen zu ermessen, den Grad ihrer Zuverlässigkeit zu ermitteln, müssen einige Bemerkungen über die Analyse hier Platz finden.

Die Resultate der Analysen chemischer Verbindungen finden ihren Prüfstein und ihre Controle in der stöchiometrischen Berechnung: die Bestandtheile müssen in atomistischen Verhältnissen vorhanden sein. Die absolute und relative Menge der in einem Metall enthaltenen Verunreinigungen wird durch keine Rechnung controlirt; wir müssen sie so zu sagen auf Treu und Glauben hinnehmen; bloss die Geschicklichkeit und die Gewissenhaftigkeit des Untersuchers leisten Bürgschaft dafür, dass sie richtig sind, oder besser gesagt, dass sie der Wahrheit sich möglichst nähern.

Die Fehlerquellen der Analysen sind lediglich die mangelnde Schärfe in der Trennung der einzelnen Stoffe, die in der Wirklichkeit nicht vorhandene Unlöslichkeit der Verbindungen, in Form derer wir die einzelnen bestimmen, und die durch die Manipulationen unvermeidlichen Verluste. Diese Fehler übersteigen auch in den günstigsten Fällen bei weitem jene, welche von den Wägungen herrühren.

Die zur Analyse erforderliche Menge Blei muss um so grösser sein, je reiner dasselbe, d. h. je kleiner die Summe der Beimengungen ist. Beträgt sie 0·02 Proc., so würde man bei Anwendung von 100 Grm. Blei nur 0·02 Grm. von allen erhalten, d. h. etwa 0·025 Grm. der Oxyde und Schwefelmetalle, aus denen die Metalle zu berechnen sind.

Nehmen wir der Erfahrung folgend, an, eine Bleisorte enthalte:

Nickel, Zink, Kupfer, Eisen, Wismuth, Antimon in dem Verhältniss von

1 : 1 : 2 : 4 : 8 : 8

Theilen, so muss die Analyse von 100 Grm. geben:

Zinkoxyd . . .	0·0010 Grm. =	Zink . . .	0·00083 Grm.
Nickeloxyd . . .	0·0010 „ =	Nickel . . .	0·00083 „
Kupferoxyd. . .	0·0021 „ =	Kupfer . . .	0·00167 „
Eisenoxyd . . .	0·0048 „ =	Eisen . . .	0·00333 „
Wismuthoxyd. .	0·0072 „ =	Wismuth .	0·00667 „
Schwefelantimon.	0·0093 „ =	Antimon .	0·00667 „
	<hr/>		<hr/>
	0·0254 Grm.		0·02 Grm.

Nun ist klar, dass Zink, Nickel und Antimon, welche an und für sich schon schwer zu bestimmen sind, in so kleinen Quantitäten von einem bis neun Milligrammen auch nicht annähernd sicher zu ermitteln sind. Deshalb hat man weit grössere Quantitäten Blei, und zwar wenigstens 500 Grm. der Analyse zu unterwerfen, und erhält in diesem Fall die fünffache Menge der Producte, verringert also den Einfluss der Fehler, alle Umstände gleichgesetzt, auf $\frac{1}{5}$ seines früheren Betrages. Ja es scheint in solchen Fällen empfehlenswerth, 1 Kilogramm Blei der Prüfung zu unterwerfen, wenn auch dadurch die Quantitäten von Salpetersäure und Schwefelsäure, welche zum Auflösen und Fällen des Bleies erforderlich sind, so wie die Zeitdauer vermehrt und vergrössert werden.

Bei der allgemein üblichen procentischen Gehaltsangabe der Neben-

bestandtheile sind wir gezwungen, die Resultate bis auf vier, fünf oder mehr Decimalstellen zu geben, aber es fragt sich, welches die Grenze sei, bis zu welcher die Zahlen verbürgt werden können. Was darüber hinausgeht, ist nutzloses Beiwerk, welches den Unkundigen täuschen kann, weil es der Untersuchung scheinbar eine grössere Schärfe verleiht, als sie der Natur der Sache nach haben kann.

In dem oben gebrauchten Beispiel sind fünf Decimalstellen ausgerechnet. Vier sind nothwendig; ist es aber auch die fünfte, oder mag sie fortbleiben?

Gesetzt, die Analyse sei mit 500 Grm. Blei gemacht. Man hat 0·005 Zinkoxyd erhalten, worin, wenn dasselbe = 80·25 Proc. Zink ist, 0·0040125 Zink oder 0·0008025 Proc. des Bleies.

Wiederholt man die Analyse zweimal, und erhält das erstemal $\frac{1}{10}$ Milligrm. weniger, das zweitemal ebenso viel mehr an Zinkoxyd, so hat man

$$0\cdot0049 \text{ Zinkoxyd} = 0\cdot00078645 \text{ Proc. Zink}$$

$$0\cdot0051 \quad \text{,,} \quad = 0\cdot00081855 \quad \text{,,} \quad \text{,,}$$

und man sieht deutlich, dass es für das Resultat gleichgültig ist, ob der Zinkgehalt des Bleies angegeben wird

zu 0·00080 Proc.

oder zu 0·00078 „

„ „ 0·00082 „

d. h. die fünfte Decimale hat gar keine Bedeutung, die Angabe von 0·0008 Proc. Zink ist vollkommen ausreichend.

Jene drei procentischen Grössen würden besagen, dass 100 000 Thle. Blei entweder 0·80 oder 0·78 oder 0·82 Thle. Zink enthalten, Mengen, die sich wie 1000 : 975 : 1025 verhalten. Oder 1 Thl. Zink käme auf

125 000 Thle. Blei

oder 128 205 „ „

„ 121 951 „ „

Die Unsicherheit in der Zinkbestimmung ist hier = $\frac{1}{40}$ seiner Menge angenommen. Und dies ist unter den gegebenen Verhältnissen gewiss noch zu wenig.

Der Zweck dieser Auseinandersetzungen, welche für den analytischen Chemiker sehr überflüssig sind, ist vorzüglich, den Werth der Zahlen auf ihr richtiges Maass zurückzuführen, damit nicht irriige Vorstellungen über die Grenzen der Zuverlässigkeit bei Denen sich bilden, welche nicht selbst die Methoden der Analyse kennen und anwenden gelernt haben. Man erinnere sich daran, dass, wenn man 10 000 Kilo einer Bleisorte, wie die als Beispiel gewählte, kauft, die heutige Kunst der chemischen Analyse nicht vermag, anzugeben, ob man darin 78 oder 80 oder 82 Grm. Zink gekauft habe.

An verschiedenen Stellen ist im Früheren das Resultat einzelner Bleianalysen mitgetheilt; so z. B. der Gehalt des Oberharzer Bleies nach

der Behandlung mit Zink und nach dem Entzinken (S. 102), des mit Stassfurter Salzen geschmolzenen (S. 104), des Andreasberger Schlackenbleies (S. 114), des von Bleiberg (S. 183) und von Call (S. 103). Im Nachfolgenden sind fast ausschliesslich nur Handelsbleie in Betracht gezogen und dabei vorzüglich die Analysen von Hampe benutzt (vgl. Seite 265).

Was das raffinirte Harzblei betrifft, so schwankte seine Zusammensetzung während der Versuche zur Einführung des Zinks als Entsilberungsmittel; sie wurde erst constant seit Anwendung des Wasserdampfes zum Entzinken des Armbleies und Entfernung des Antimons durch Polen mit Wasserdampf bei Luftzutritt. Die Menge des Kupfers ist jetzt $\frac{1}{12}$ von der des Frischbleies, $\frac{1}{10}$ von der des pattinsonirten; für Antimon gelten die Bruchtheile $\frac{1}{24}$ und $\frac{1}{2}$. Der Wismuthgehalt, 0·0045 Proc. im raffinirten Clausthaler und 0·0075 im Lautenthaler Blei, beweist, dass es vom Zink nicht fortgenommen wird. Für die Verwendung zu Bleiweiss und Glas bringt es keinen Nachtheil.

	Antimon	Kupfer
D e u t s c h l a n d.		
O b e r h a r z.		
Clausthal 1861 (Frischblei)	0'099	0'057
Clausthal 1863 (Frischblei bei Kokes)	0'168	0'072
Clausthal (Frischblei mit Holzkohle)	0'046	0'067
Altenau (Frischblei, pattinsonirt).	0'022	0'026
Lautenthal (pattinsonirt).	—	0'0009
Altenau (raffinirt, 1870 bis August)	0'0033	0'0020
Lautenthal (desgl.)	0'0057	0'0014
S c h l e s i e n.		
Tarnowitz (vor Einführung der Zinkentsilberung).	0'0022	0'0013
Paulshütte bei Kattowitz (ebenso)	0'0013	0'0019
R h e i n p r o v i n z.		
Mechernich	0'0031	0'0023
Daselbst 1869	0'0019	0'0024
Commern (Roggendorf)	0'0081	0'0034
Daselbst 1869	0'0092	0'0027
Call	0'003	0'007
Daselbst 1869	0'0045	0'0051
Stolberg-Eschweiler. Doppelt raff.	0'0050	0'0383
Daselbst 1867	0'0021	0'0501
Daselbst 1870	0'0025	0'0019
Burgfeyer-Hütte (entzinktes Armblei)	0'002	0'006
Braubach. 1869	0'0019	0'0055
K ä r n t h e n.		
Bleiberg. 1868 (Villacher Blei)	0'0052	0'0021
B ö h m e n.		
Przibram	Spur	0'083
Joachimsthal	0'096	0'078
B e l g i e n.		
Bleiberg. Beste Sorte (vor Einführung des Zinks)	0'0037	0'0014
E n g l a n d.		
Blackett and Comp. 1868 (Newcastle)	0'0046	0'0034
Joster Blackett and Wilson. 1868	0'0074	0'0526
Enthoven and Sons. 1868	0'0021	0'0094
London Lead Comp. (Alston Moor). Beste Sorte 1868	0'0058	0'0236
Pontifex und Wood. Beste Sorte	0'0032	0'0758
S p a n i e n.		
Real Comp. Asturiana (Superior Refinado)	0'0013	0'0006

Eisen	Zink	Nickel	Wismuth	Silber in T. Thln.	
0'007	Spur	—	—	—	Streng.
0'001	Spur	—	—	—	Hahn.
0'001	Spur	—	—	—	H.
0'015	0'006	—	—	—	H.
0'003	0'004	—	—	—	St.
0'0012	0'0008	0'0007	0'0036	—	Hampe.
0'0023	0'0008	0'0007	0'0055	—	H
0'008		—	—	0'015	H.
0'0013	0'0014	—	—	0'025	H.
0'0017	0'0026	—	—	0'005	H.
0'0009	—	0'0007	—	—	Fresen.
0'0013	0'0009	—	—	0'023	H.
0'0012	—	0'0008 Kadm.	—	—	Fr.
0'005	0'003	—	—	0'006	H.
0'002	—	0'001 Nickel	—	—	Fr.
0'0024	0'0018	—	—	0'025	H.
0'0008	—	—	0'002	0'044	H.
0'0006	—	0'0009	0'0036	0'01	Fr.
0'004	0'003	—	—	0'009	H.
0'0264	0'0012	—	0'0038	—	Fr.
0'0025	0'0032	—	nicht best.	—	H.
Spur	—	—	—	0'14	Lill.
Spur	—	Spur	0'24	0'47	Lill.
0'0016	—	—	—	0'008	H.
0'0012	0'0070	—	—	0'035	H.
0'0015	0'0018	—	—	0.04	H.
0'0016	0'0010	—	—	0'0075	H.
0'0021	0'0018	—	—	0'01	H.
0'0022	0'0032	—	—	0'02	H.
0'0012	0'0001	—	0'0104	0'004	H.

Bleierzförderung und deren Producte in Grossbritannien und Irland.

In den letzten fünf Jahren betrug dieselbe nach den statistischen Ausweisen des Museum of practical Geology:

	Bleierz. Kilo.	Blei. Kilo.	Silber. Kilo.
1864 . .	100 Mill. 773128·5	71 Mill. 562011	18178·05
1865 . .	96 „ 494203·5	71 „ 743367	20553·29
1866 . .	97 „ 133207	71 „ 892719	18053·29
1867 . .	99 „ 673257·5	73 „ 12859	22836·95
1868 . .	101 „ 597765	75 „ 760936	23855·85

(Hier ist 1 Ton = 1066·8 Kilo und 1 Ounce Silber = 0·028355 K. gesetzt.)

Percy giebt für die Bleiproduction einiger Länder folgende Werthe:

Spanien . . .	1866	71 Mill. 265440	Kilo
Insel Sardinien	1867	24 „ 808434	„
Frankreich . .	1864	17 „ 807025	„
Belgien . . .	1867	11 „ 43513	„
Oesterreich . .	1867	8 „ 147152	„
Schweden . .	1868	302971	„

Das Giessen und Walzen des Bleies.

Bleiplatten zum Dachdecken wurden früher in der Regel gegossen, und Percy beschreibt das Verfahren folgendermaassen: Eine hölzerne Tafel von 1·5 M. Breite und 6 M. Länge, an drei Seiten mit einem Rand versehen und gegen die vierte schwach geneigt, war am oberen Ende mit einem eisernen Trog in Verbindung, ebenso breit wie jene und so angebracht, dass das in ihm enthaltene geschmolzene Blei durch Heben und Neigen über die Tafel floss. Das abfliessende wurde durch eine Rinne in ein eisernes Reservoir geleitet. Die Tafel wurde mit feinem Sand bestreut, welcher mit etwas Wasser bis zum Zusammenballen befeuchtet war, und diese feste und gleichförmige Schicht wurde vor jedem Guss durch ein hölzernes Streichholz (strickle) und durch eine kupferne Kelle geebnet und geglättet. Mit jenem wurde auch das überflüssige Metall nach dem Giessen abgestrichen. Man vermochte auch Bleiplatten von verschiedener Dicke auf einer solchen Giesstafel anzufertigen.

In China wird das zum Verpacken des Thees bestimmte Blei, trotz seiner Dünne, ebenfalls gegossen.

Das Walzen des Bleies soll in England im Jahre 1670 zuerst eingeführt worden sein. Das Metall wird in offene Mulden von Gusseisen

gegossen, welche ihm die Form breiter rechteckiger Stücke ertheilen, und ein solches lässt man, während es noch heiss ist, durch dasselbe Walzenpaar hin- und zurückgehen, während in anderen Fabriken das Auswalzen der Gussstücke nach ihrem Erkalten geschieht. Beim Verlassen der Walzen wird es von einer Reihe hölzerner Walzen unterstützt, welche mit den eisernen in gleicher Höhe und hinsichtlich ihrer Axen jenen parallel liegen. Ist ein gewisser Durchmesser erreicht, so zerschneidet man das Ganze in Stücke von einer dem Zweck angemessenen Grösse und Form, und walzt jedes weiter aus. Bei Herstellung dünner Platten legt man zwei oder mehrere gleichzeitig unter die Walzen.

Beim Bleiguss treten etwaige Unreinigkeiten an die Oberfläche, welche dann abgeschäumt werden muss. Die Temperatur beim Ausgießen muss so gewählt werden, dass es sich noch schäumen lässt, sich aber noch nicht an die eisernen Werkzeuge ansetzt. In der Regel macht man zu Anfang des Einschmelzens den Kessel glühend, und bedarf dann keines weiteren Brennmaterials, um die Charge flüssig und die Temperatur passend für den Guss zu erhalten. Hughes hat vor einiger Zeit eine Vorrichtung für den Bleiguss angegeben, welche wesentliche Vorzüge haben soll. Eine rechtwinklig gebogene Röhre von Eisenblech leitet das flüssige Blei auf die Mitte des gusseisernen Betts, über welches es sich gleichförmig ausbreitet, so dass man keines eisernen Werkzeugs bedarf und bessere Güsse erhält (wiewohl dies nicht von Allen zugegeben wird). Sobald der Schmelzkessel leer ist, wird das Blei mit einem Holz gut abgeschäumt, welches von zwei Arbeitern über die Oberfläche gezogen wird, bis diese vollkommen rein ist.

Beschreibung von Fig. 141 (a. f. S.):

A Grundriss des Schmelzkessels und des Gussbetts.

B Bewegliche Haube über dem Schmelzkessel.

C Durchschnitt und theilweise Seitenansicht jener beiden.

a Schmelzkessel von Gusseisen, in der Mitte 0'04, am Rande 0'02 M. stark. Die Mauerung des Ofens ist mit Eisenplatten umgeben, welche durch Bänder und Schienen gehalten werden.

b Ausflussrohr, 0'075 M. im Durchmesser.

c Stopfen von Schmiedeeisen, in die Mündung von *b* genau passend und durch *d* und *e* regulirt.

g Kasten aus 0'012 M. starkem Eisenblech, dazu bestimmt, das aus *h* überfließende Blei aufzunehmen.

h Ein ebensolcher, welcher das flüssige Blei aus dem Schmelzkessel nach der Mitte von *k* führt.

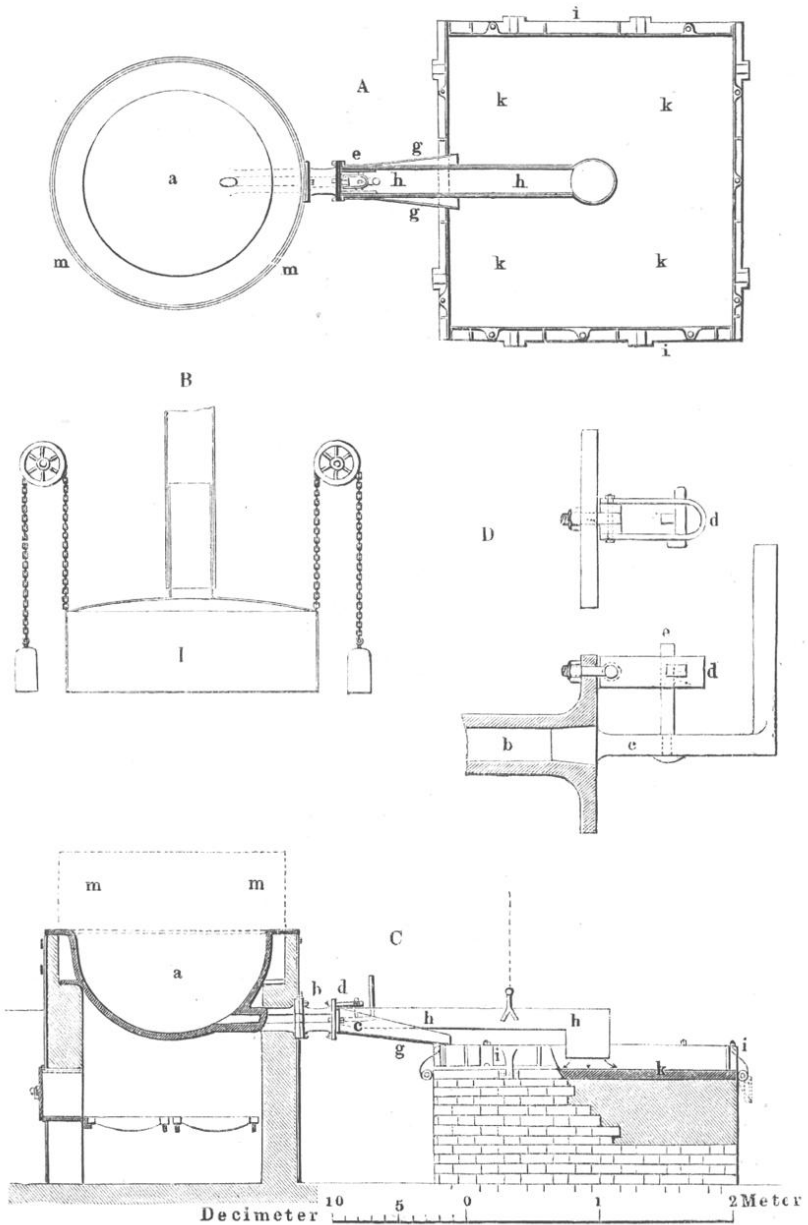
i Eisenrahmen, 0'18 M. tief, welcher die Seiten des Gussbetts bildet. Er besteht aus vier Stücken, welche beweglich und an den Ecken durch Schraubenbolzen befestigt sind.

k Gussbett von Eisen, ein wenig concav, 2'16 M. lang, 2'13 M. breit und 0'075 M. dick.

l Haube von Eisenblech, 0'0016 M. stark, und durch Gegengewichte balancirt. Ein in der Mitte aufsteigendes Rohr führt die Dämpfe ab.

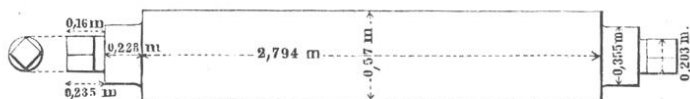
m Eisenblech, 0'003 M. dick, zur Seite des Kessels, um Bleiverlust beim Eintragen zu vermeiden.

Fig. 141.



Die Walzen, welche Hughes benutzt, sind in Lehmguss hergestellt und von den beigefügten Verhältnissen.

Fig. 142.



Es ist Thatsache, dass das Blei für gewisse Zwecke eine besondere Beschaffenheit wünschenswerth macht, oder auch, dass es gewisse Eigenschaften nicht besitzen darf.

Für Röhren ist das entsilberte weiche Blei am geeignetsten, weil es dem Druck des Wassers am meisten Widerstand leistet. Schmilzt man weiches Muldenblei mit altem zusammen, dem etwas Loth anhängt, so sind die Röhren härter und lichter, und bei den Arbeitern beliebt, weil sie sich nicht so leicht platt drücken. Bei weiten Röhren setzt man der Härte wegen etwas Schlackenblei hinzu.

Für Bleikammern in Schwefelsäurefabriken ist das weichste, d. h. das reinste Blei auch das beste.

Für die Darstellung der Mennige, welche hauptsächlich zu Flintglas gebraucht wird, wird in England eine Bleisorte besonders vorgezogen, welche aus den Erzen der Snailbeach-Grube in Shropshire stammt. Da die Abwesenheit des Kupfers im Allgemeinen als ein Hauptpunkt für derartiges Blei betrachtet wird, liess Percy verschiedene Proben untersuchen, welche den Kupfergehalt zu

0.055 — 0.0065 — 0.00525 — 0.0021 Proc.

ergaben. Nickel und Kobalt waren nicht zu entdecken.

Für Bleiweiss hat in England das mit „W.B. selected and refined pig-lead“, d. h. das von Walter Blackett und später von seinem Nachfolger Wentworth Beaumont in den Handel gebrachte Blei als das beste gegolten. Es stammt aus Erzen verschiedener Gruben im nördlichen England, und wird um 5 bis 7.5 Proc. theurer bezahlt als anderes. Die Fabrikanten liessen sich selbst nicht bewegen, andere Sorten der besten Art zu versuchen, obwohl sie billiger angeboten wurden. Indessen ist dieses Vorurtheil im Laufe der Zeit geschwunden.

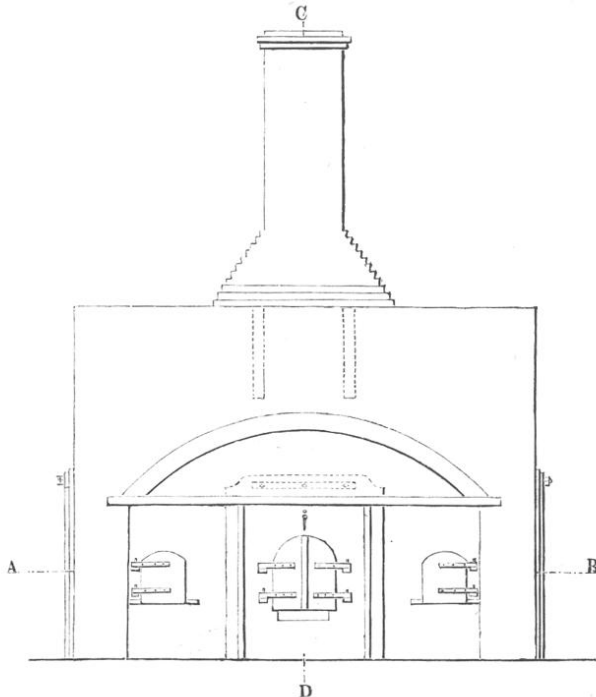
Die Fabrikation der Mennige.

Die Mennigfabrikation besteht aus zwei Theilen: Der Verwandlung von Blei in Oxyd, und der des Bleioxyds in Mennige. Beides geschieht durch den atmosphärischen Sauerstoff unter Beihülfe einer angemessenen Temperatur, und zwar muss dieselbe in dem ersten Fall niedriger als der Schmelzpunkt des Oxyds, im zweiten höher als in jenem sein. Das Oxydiren oder Calciniren des Metalls heisst in England drossing, und das Oxyd, das Massicot, wird auch wohl dross genannt, während die

höhere Oxydation desselben als colouring, das Product als colour bezeichnet wird. In manchen Fabriken benutzt man einen und denselben Ofen abwechselnd für beide Prozesse, während anderwärts zwei im Ganzen sehr ähnliche Oefen dafür existiren. Die Construction dieser Oefen ist seit langer Zeit unverändert geblieben.

Die Figuren 143 bis 146 stellen den Mennigofen (red-lead colouring oven) nach Zeichnungen dar, welche Atkins zu Smethwick bei Birmingham an Percy mittheilte.

Fig. 143.

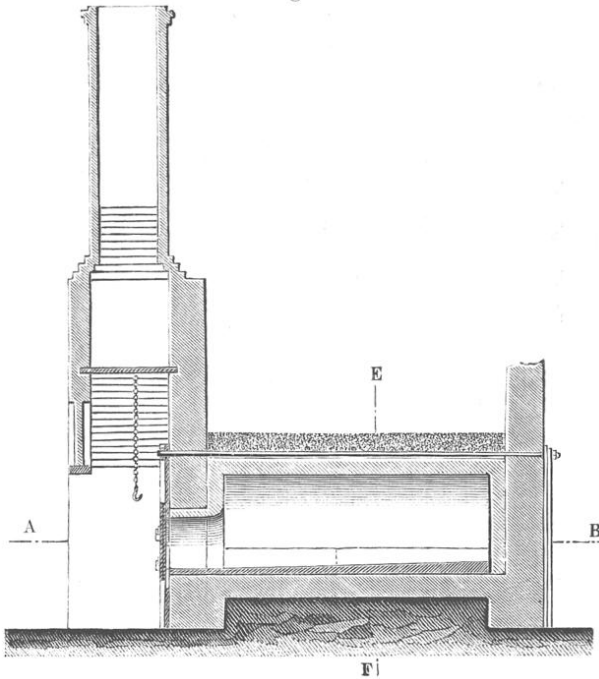


Vorderansicht.

Der Calcinirofen (drossing oven) gleicht dem Mennigofen so sehr, dass die Beschreibung des letzteren auch jenen leicht verständlich macht. Er besitzt ein niedriges Gewölbe; seine Sohle hat von den Seiten nach der Mitte zu eine schwache Neigung; sie besteht aus Mauerwerk, welches auf einer Eisenplatte ruht, welche wiederum in den Seitenmauern und in besonderen Pfeilern ihre Stützen findet. Jene Sohlplatte ist an den Seiten und hinten mit einem erhöhten Rande versehen. An der Vorderwand sind drei Oeffnungen mit eisernen Thüren angebracht; rechts und links je eine zum Eintragen des Brennmaterials und in der Mitte eine grössere für das Einsetzen des Bleies und das Umrühren. Der obere

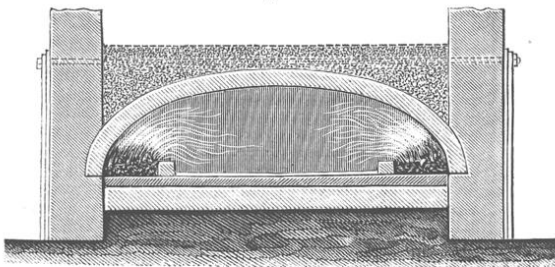
Rand dieser Mittelthür liegt höher als der der Seitenthüren, was zur Folge hat, dass der Luftzutritt durch letztere und das Entweichen der

Fig. 144.



Senkrechter Durchschnitt nach *CD* in Fig. 146.

Fig. 145.

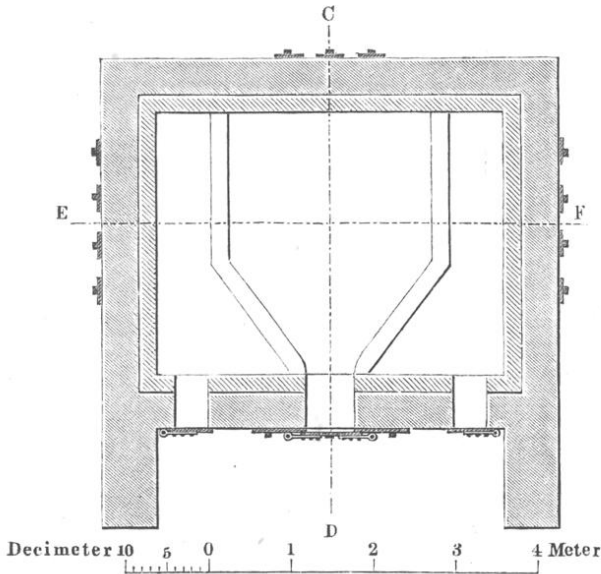


Senkrechter Querschnitt nach *EF* in Fig. 146.

Verbrennungsproducte durch jene erfolgt. In gleichem Abstände von jeder Seite des Ofens zieht sich eine niedrige Mauer oder Feuerbrücke längs des Heerdes von vorn nach hinten, und der durch sie und die Ofenwände eingeschlossene Raum bildet zwei Feuerräume ohne Rost. Die

Heerdlänge ist im Lichten 3·35 M., die Breite zwischen den Feuerbrücken 2·54 M. Unmittelbar unter der Mittelthür befindet sich ein Zwischenraum, dessen Seiten von zwei verticalen gusseisernen Platten gebildet

Fig. 146.

Aufriß nach *AB* in Fig. 143 und 144.

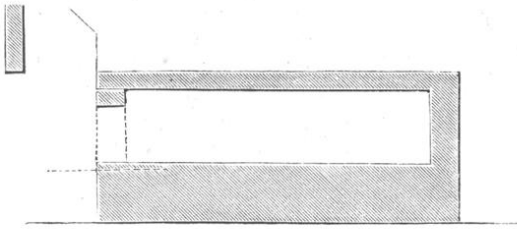
werden, während die Rückseite durch den unteren Theil einer grossen Platte geschlossen ist, welche die Vorderseite des Ofens stützt und die Mittelthür enthält, und der Boden, die Hüttensohle, gleichfalls mit einer Eisenplatte belegt ist. Vorn und oben ist dieser Raum offen. Er nimmt das Bleioxyd auf, wenn es aus dem Ofen gezogen wird. Ueber dem Vordertheil des Ofens erhebt sich ein Gewölbe, welches in eine kurze Esse mündet, um den Gasen und Dämpfen einen Abzug zu gestatten. Vor der Mittelthür ist eine Kette ausgespannt, an welcher ein Haken dem zum Umrühren erforderlichen Gezäh als Stützpunkt dient. Der Ofen selbst ist mit Eisenplatten und Schienen armirt. Man brennt immer nur Kohlen in Stücken von ansehnlicher Grösse, und bloss in Ofen, welche mit Rost und Aschenfall versehen sind, bedient man sich kleiner Kohlen.

Aus der Beschreibung folgt, dass der Mennigofen darin einem Backofen gleicht, dass er nur an der Vorderseite Oeffnungen hat. Seine Decke wird mit einem schlechten Wärmeleiter, z. B. einer Sandschicht, beworfen.

Der Mennigofen oder Brennofen (colouring-oven) hat eine flache Heerdsohle, welche von hinten nach vorn um 0·1 M. geneigt ist. Auch fehlt die eiserne Bodenplatte. Einige minder wesentliche Unterschiede

ergeben sich beim Vergleich der Figuren. In einigen Fabriken findet man eine Modification, welche in Fig. 147 und 148 dargestellt ist.

Fig. 147.



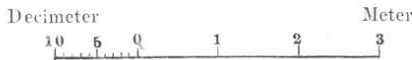
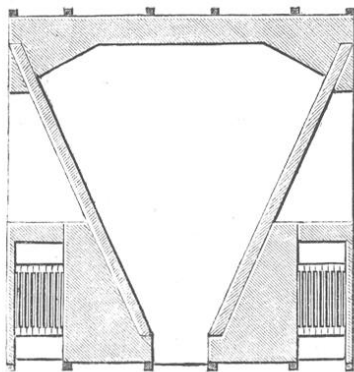
Längendurchschnitt.

In diesem Fall sind Roste vorhanden. Percy beschreibt die Mennigfabrikation nach Mittheilungen von W. Baker, Heron und Keates und nach eigenen Wahrnehmungen an verschiedenen Orten.

In der Fabrik von Rawson, Barker

und Comp. zu Sheffield wird der Ofen Morgens um sechs Uhr mit 1117·5 Kilo Blei beschickt, einschliesslich 50 Kilo etwa, welche bei der vorhergehenden Operation nicht oxydirt aus dem Ofen gezogen waren.

Fig. 148.



Grundriss.

Das geschmolzene Blei wird durch einen aus kleinen Blei- und Bleioxydtheilchen, welche beim Mahlen und Schlämmen des Oxyds zurückbleiben, bestehenden Querdamme hinter diesem Damm häuft sich das flüssige Blei an. Zwei Stunden nach dem Schmelzen wird das Oxyd, welches sich unter fortwährendem Rühren gebildet hat, auf einen Haufen gegen die Rückwand des Ofens geschoben, und der Arbeiter spritzt nun das noch flüssige Blei durch eine rasche stossweise Bewegung der Schaufel über diesen Haufen, und schiebt das neu entstandene Oxyd von Zeit zu Zeit ihm zu. Ab und zu werden Stücke Schlacken-

blei von etwa 1 Kilo in das flüssige Metall geworfen, wodurch die Oxydation wesentlich beschleunigt wird. Besteht die Charge aus ordinärem und 51 Kilo Schlackenblei, so dauert die Oxydation zwei Stunden länger als wenn man bestes raffinirtes Blei und nur 14 Kilo Schlackenblei verwendet, wie dies für die zur Glasfabrikation bestimmte Mennig geschieht. Im Ganzen gehören 10 Stunden dazu; dann wird der Damm niedergelassen, damit das nicht oxydirte Blei ab und in eine Mulde fließen könne.

Das Oxyd bleibt bis drei Uhr am nächsten Morgen im Ofen; dann wird es herausgezogen, und vor dem Ofen mit Wasser befeuchtet.

Zu seiner Umwandlung in Mennige kommt es in einen mit Blei ausgeschlagenen Trog, aus welchem es successive unter horizontal laufende Mühlsteine gelangt, zwischen denen es unter Wasser fein gemahlen wird. Von hier fliesst der grüngelbe Brei in ein konisches Gefäss (puddler), in welchem sich eine stehende Welle mit Armen bewegt. Durch beständig zufließendes Wasser wird das feine abgeschlämmt und fliesst in Klärgefässe. Diese feinen Theile sind gelb, während die gröbereren, welche zurückbleiben, grün erscheinen, und aus einem Gemenge von Metall und Oxyd bestehen.

Das getrocknete Oxyd wird in dem Ofen 48 Stunden unter stetem Umrühren einer gleichbleibenden Temperatur ausgesetzt, welche regulirt wird, und wenn das Product die gehörige Färbung zeigt, wird es herausgezogen, und nach dem Erkalten gesiebt. Sogenanntes Orange-lead stellt man in ähnlicher Art aus Bleiweiss dar. Eine orangefarbige Mennige soll man nach Baker auch erhalten, wenn das durch Calciniren von Blei entstandene Massicot so lange der Luft ausgesetzt bleibt, bis sich etwas Carbonat gebildet hat, und dann im Mennigofen erhitzt wird.

Auf den Ballycorus-Werken (Mining Company of Ireland) wird nach Heron eine Charge von 1270 Kilo Blei eingeschmolzen und in den ersten fünf bis sechs Stunden fortwährend gerührt, wobei der grösste Theil oxydirt wird. Hierauf häuft man die Masse rechts und links auf dem Heerde an, so dass dazwischen ein Canal bleibt, der dem metallisch gebliebenen Theil zum Abfluss dient. Die Temperatur, bis zu diesem Zeitpunkt schwache Rothgluth, wird jetzt gesteigert, und die Masse alle zwei Stunden umgewendet. Man hat hierbei den Zweck, die einzelnen Metalltheilchen theils zu oxydiren, theils zum Ausfliessen zu bringen. Der aus einem Gemenge von Metall und Oxyd bestehende Antheil wird aus dem Ofen gezogen, nach dem Erkalten gemahlen und geschlämmt, wozu der von Heron mitgetheilte und Fig. 149 abgebildete Apparat dient.

A, A' zwei Paar Mühlsteine.

B Kette ohne Ende mit Eimern, welche die Masse den Steinen zuführen, in deren Mitte ein schwacher Wasserstrahl einfliesst. Der Brei gelangt sodann nach *A'*, von dort nach *C* und endlich in das Klärbasin *D*.

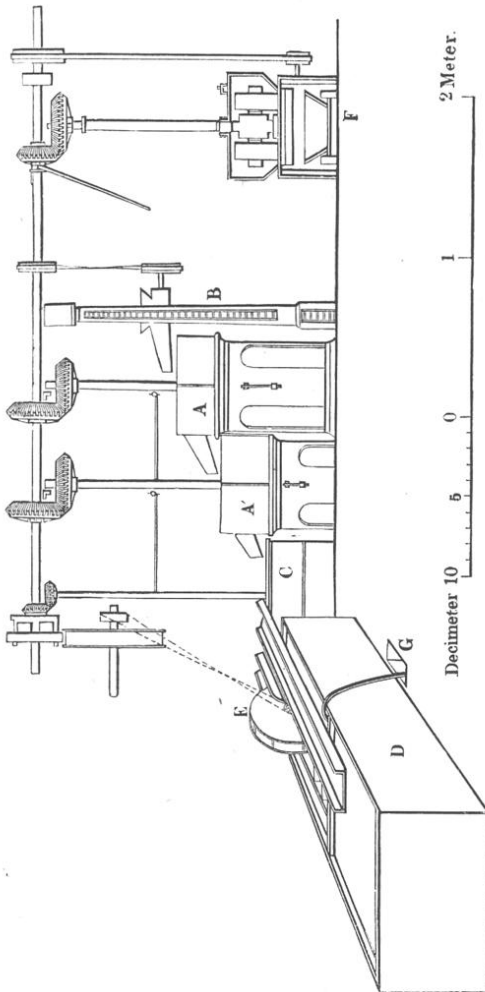
C enthält eine verticale, sich um ihre Axe drehende Welle, von deren Seitenarmen Ketten herabhängen, wodurch die Flüssigkeit in steter Bewegung erhalten wird.

D Klärgefäss, aus welchem ein Theil des Wassers durch *E* nach *C* zurückgetrieben wird.

Die gröbereren, hauptsächlich metallischen Theile setzen sich auf dem Boden von *C* ab, und werden wieder in den Ofen gebracht, 8 bis 10 Stunden calcinirt und dann wieder gemahlen und geschlämmt.

Nachdem das Wasser aus *C* durch einen Heber abgelaassen, wird der schlammige Bodensatz in den Mennigofen geschafft, welcher sich durch einen ebenen Heerd von dem Calcinirofen unterscheidet.

Fig. 149.



Mahl- und Schlammvorrichtungen auf den Ballycorus-Werken.

Die 1778 bis 2032 Kilo, welche man einträgt, werden bald trocken, und durch eine darüber hin und her gezogene steinerne Rolle werden die zusammengeballten Theile zerdrückt. (Ganz im Gegensatz hierzu lässt man in anderen Mennigfabriken, z. B. im nördlichen England, solche Stücke unverändert, weil sie die Masse lockerer machen und die Mennigbildung dann rascher eintritt.) Nun besteht die einzige Sorge der Arbeiter bloss in der möglichst gleichmässigen Erhitzung und in fleissigem

Wenden der Masse. Nach Verlauf von 48 Stunden wird das Product aus dem Ofen in einen eisernen Wagen geschafft, und nach dem Erkalten in dem Apparat *F* (Fig. 149) zwischen eisernen Rollen gemahlen und durch ein Drahtsieb geworfen.

Die Gewichtszunahme des Bleies, einschliesslich des Verlusts, beträgt 7 bis 8 Proc. — Der Theorie nach sollte sie 10·3 Proc. betragen, d. h. 100 Thle. Blei sollten 110·3 Thle. Mennige geben.

In dem Fabrikat von Ballycorus sollen 18·89 Bioxyd und 80·54 Oxyd enthalten sein, oder vielmehr: durch Behandlung mit Salpetersäure ist es in beide Oxyde in dem angegebenen Verhältniss zerlegbar.

Nun haben wir gesehen, dass die normale Mennige (Pb^3O^4) in 34·9 Bioxyd und 65·1 Oxyd zerfallen muss (S. 17), woraus folgt, dass jenes Fabrikat nur 54·1 Proc. Mennige, daneben aber 45·9 Proc. unverbundenes Bleioxyd enthält, mithin ein ziemlich schlechtes Product ist.

Wie schon im Früheren bemerkt wurde, hält man dafür, dass Mennige für die Flintglasbereitung nur aus ganz kupferfreiem Blei dargestellt werden dürfe, und gab in England lange Zeit gewissen Bleisorten aus Shropshire (Snailbeach und Bog-Mine) den Vorzug. Durch Klagen seitens der Glasfabrikanten über das erstere wurde Percy veranlasst, dieses Blei durch Tookey untersuchen zu lassen, wobei Spuren von Kupfer, Eisen, Silber und Gold, aber kein Kobalt, Zinn, Antimon oder Arsen gefunden wurden. Da indessen der Bleiglanz der Snailbeach-Gruben nach Percy's Beobachtung von Kobaltblüthe begleitet wird, so dürfte jene Untersuchung nicht maassgebend für sämmtliches Blei aus den dortigen Erzen sein.

In einigen Fabriken wird beim Calciniren des Bleies eine mechanische Vorrichtung zum beständigen Umrühren der Masse, welche sich in der Mitte des Herdes befindet, benutzt.

Wenn man an Stelle weichen Bleies sogenanntes Schlackenblei verwendet, welches schon beim Schlagen mit dem Hammer durch den scharfen Ton sich zu erkennen giebt, und welches, neben anderen Metallen, insbesondere Antimon enthält, dem es seine grössere Härte verdankt, so bemerkt man, dass die Oxydation schneller als bei reinem Blei vorschreitet. Percy führt einen interessanten Versuch an, wonach reines Blei, eingeschmolzen und sich langsam oxydirend, durch einen höchst geringen Zusatz von Antimon sich sofort mit grösster Schnelligkeit in eine teigige Oxydmasse verwandelt. Wenn die Wirkung des Antimons nach einigen Minuten aufhört, kann sie durch einen neuen Zusatz sogleich wieder hervorgerufen werden.

W. Baker fand bei der Prüfung von Schlackenblei aus Derbyshire, dass es sowohl Antimon als auch Schwefel enthielt. Er schmolz reines weiches Blei in einem Tiegel mit 2 Proc. Bleiglanz zusammen, und goss es glühend aus, wobei es vor dem Erstarren erst teigig wurde.

Dieses schwefelhaltige Blei liess sich ebenso gut wie Schlackenblei zur Mennigbereitung verwenden.

Weiches Blei, welches 0·003 bis 0·006 Proc. Kupfer enthält, oxydirt sich im Calcinirofen nach Baker schneller als kupferfreies, und kürzt die Arbeit wohl um zwei Stunden ab, besonders wenn man die Oxydkruste durchbricht, und das Metall mit der Schaufel über sie hinweg wirft; Er behauptet auch, man müsse einen Theil des unreinen Oxyds (dross) im Ofen lassen, weil dies bei der nächsten Charge die Oxydation befördernd wirke.

Allein nicht bloss die Erfahrungen Anderer, sondern seine eigenen sogleich anzuführenden Resultate sprechen gegen Baker's Annahme hinsichtlich des Einflusses des Kupfers. Denn Baker fand, dass der Kupfergehalt in dem Theil, welcher beim Calciniren metallisch geblieben war, sich gegen den ursprünglichen vergrössert hatte.

Percy fand in Atkins's Mennigofen einen Ofenbruch am Gewölbe, eine poröse, zerreibliche, fast weisse Masse, nur hier und da grünlich oder bläulich, welche in der Hitze mit gelber Farbe schmilzt und krystallinisch erstarrt. Krystallinische Structur besitzt sie nicht. Nach der von Smith in Percy's Laboratorium ausgeführten Analyse enthält sie:

Bleioxyd	87·73
Schwefelsäure	11·68
Kupferoxyd	0·005
Wasser und Spur Kohlensäure	0·40
	<hr/>
	99·81

Sie scheint danach ein drittel schwefelsaures Blei zu sein, welches aus

Bleioxyd	89·32
Schwefelsäure	10 68
	<hr/>
	100

bestehen würde, welches vielleicht dadurch entstand, dass aus Bleidämpfen sich zuerst Bleioxyd bildete, welches dann durch die beim Verbrennen der Steinkohlen entwickelte schweflige Säure und den atmosphärischen Sauerstoff in ein basisches Sulfat verwandelt wurde.

Die Mennigfabrikation, welche in England und Holland hauptsächlich betrieben wird, hat bisher in keinem technischen Werke eine zuverlässige Darstellung gefunden, und der Grund scheint der zu sein, dass die Fabrikanten das Detail ihres Verfahrens nicht mittheilen, ja, wie wissenschaftliche Reisende mehrfach erfahren haben, den Zutritt zu ihren Werken überhaupt nicht gestatten. Es ist deshalb die von Percy gegebene Darstellung von wesentlichem Interesse, wiewohl es scheint, dass auch sie über gewisse Hauptpunkte hinweggeht, über welche der Leser gern Aufklärung haben möchte. Dahin gehört vor allem die Leitung

der Operation bei der Verwandlung des Oxyds in Mennige, welche von einer bestimmten Temperatur abhängig ist. Oder hängt hierbei alles von der Uebung und dem Blick der Arbeiter ab?

Aus dem Früheren (S. 17) wird erinnerlich sein, dass es noch eine Streitfrage ist, ob die Mennige eine constante Zusammensetzung habe oder nicht, ob sie Pb^3O^4 oder Pb^4O^5 sei. Diese Frage ist durch Analysen nicht leicht zu entscheiden, weil die Mennige wohl immer unverbundenes Bleioxyd und selbst kohlen-saures Blei enthält.

Daher beweisen auch die Versuche Jacquelin's nichts, welcher aus verschiedenen Mennigsorten 97·33 bis 98·83 Proc. Bleioxyd erhielt. Denn jene beiden Formeln erfordern 97·66 und 98·24 Proc., so dass also, vorausgesetzt die untersuchten Proben hätten kein freies Oxyd enthalten, ihre Zusammensetzung zwischen



mit 97·3 Proc. Bleioxyd, und



mit 98·8 Proc. fallen würde.

Nachträge.

Erster Nachtrag.

Die Entsilberung des Werkbleies durch Zink.

(Seite 96 bis 116.)

Dieser Process, über dessen Fortschritte auf den preussischen Hüttenwerken ein Aufsatz von Wedding und Bräuning (im 17. Bande der Ztschr. f. d. pr. B. H. S.) berichtet hatte, wird jetzt auf dem Oberharz ausschliesslich auf Lautenthaler Hütte ausgeführt. Der silberreiche Zinkschaum gleichwie das entsilberte Armblei werden in der Glühhitze mit Wasserdampf behandelt, um das Zink zu entfernen.

Wenn Armblei diesem Verfahren unterliegt, so bildet sich auf der Oberfläche nicht eine Oxydrinde (wie S. 111 gesagt wurde), sondern zunächst eine schaumartige Masse, welche sich bei fortgesetzter Arbeit in ein trockenes gelbes Pulver verwandelt, welches durch Verwaschen eine gelbe Farbe liefert, aus Zinkoxyd und Bleioxyd bestehend, und Rückstände, welche wesentlich metallisches Blei in Körnchen sind, die mit jenen Oxyden gemengt waren. Die Bildung dieses trocknen gelben Pulvers gilt als ein sicheres Merkmal, dass sämmtliches Zink aus dem Blei entfernt ist.

Bei dem ansehnlichen Antimongehalt der auf Lautenthaler Hütte zu verarbeitenden Werkbleie sind 2 bis $2\frac{1}{4}$ Stunden erforderlich, um das entzinkte Armblei vom Antimon zu befreien, was an der beginnenden Glättebildung erkannt wird.

Die silberhaltigen Zinkmassen werden nicht bei möglichst niedriger Temperatur, sondern bei heller Kirschrothgluht geschmolzen. Dies ist darum nöthig, weil in zu schwacher Hitze die Oxydation des Zinks auf Kosten des Wasserdampfs zu langsam erfolgt, was nicht allein das Entzinken verzögert, sondern wobei auch, wahrscheinlich in Folge unvermeidlichen Luftzutritts, mehr Blei oxydirt, mithin weniger Werkblei ausgebracht wird. Aber welche Temperatur man auch angewendet haben mag, im-

mer sind die bei diesem Process entstehenden Oxyde mit Werkbleikörnern gemengt und in Folge dessen sehr silberreich.

Bezüglich des Andreasberger Schlackenwerkbleies, über dessen Entsilberung S. 113 u. f. berichtet wurde, ist zu bemerken, dass dasselbe, bei einem Antimongehalt bis zu 8 Proc., zuerst mit Wasserdampf behandelt und dadurch vom Antimon befreit, und sodann erst mittelst Zink entsilbert wird. Durch diese Umkehrung der Operationen gelingt es, aus ihm ein Kaufblei erster Qualität darzustellen.

Verhüttung des silberreichen Zinkschaums. — Das silberhaltige Oxydgemisch, welches bei der Entsilberung des Bleies durch Zink als Zwischenproduct entsteht, hat man mit käuflicher Salzsäure zu behandeln versucht; die Kosten und die beschränkte Verwendbarkeit des Chlorzinks haben indess veranlasst, auf dem Oberharz vorläufig diese reichen Oxyde beim Abtreiben (Reichtreiben) zuzusetzen (einzutränken) und die Temperatur dabei möglichst hoch zu halten. Um das Verstäuben zu verhüten, stellt man den Wind so lange ab, bis alles eine breiige Masse bildet. Das Abtreiben erfolgt dann bei starkem Feuer, und man entfernt den ziemlich consistenten Abzug, welcher natürlich viel Zinkoxyd und in Folge seiner Consistenz auch viel Reichbleikörner enthält, so dass sein Silbergehalt 1·5 T. Thle. beträgt.

Durch Waschen lassen sich die Bleikörner aus diesem Abzug nicht entfernen; er wird deshalb mit der reichen Glätte gemeinschaftlich gefrischt. Die hierbei fallenden Schlacken werden bei der Steinarbeit im Schachtofen zugeschlagen.

Für dieses Eintränken darf der Zinkschaum nicht zu bleiarm (zu trocken) sein, wahrscheinlich deswegen, weil das an sich unschmelzbare Zinkoxyd das Schmelzen der Abtreibproducte verhindern würde.

Die Mängel des Verfahrens liegen darin, dass das Zink wieder in den Kreis der Hüttenproducte geführt wird und schliesslich in den Schlacken verloren geht, in der Bildung jenes silberhaltigen Abstrichs und überhaupt in der Verdünnung des Silbers nach vorhergegangener Concentration.

Ferner misslang die Arbeit, als man sie auf Tarnowitzer Hütte versuchte, vollständig; man glaubt, die Reinheit des dortigen Bleies, das Fehlen von Antimon und Kupfer sei der Grund, weshalb bei der Wirkung des Wasserdampfs allzuviel Blei oxydirt wird. Es war hierbei gleichgültig, ob der Zinkschaum viel oder wenig Blei enthielt.

Man setzte während des Durchleitens von Wasserdampf Kochsalz hinzu. Hierdurch reducirte sich die Masse der Oxyde auf ein Drittel und man erhielt treibwürdiges Reichblei. Aus 6000 K. Zinkschaum wurden 3100 K. Blei ausgesaigert und 2900 K. Zinkstaub erhalten. Letzterer wurde während des Einleitens von Wasserdampf mit 150 K. Kochsalz versetzt, und lieferte 1722·5 K. Blei (13·23 T. Thle. Silber enthaltend) und 1352·5 Oxydrückstände, ein allzugrosses Quantum für den Betrieb der Hütte.

Auch auf anderen Werken ist man ähnlichen Schwierigkeiten bei der Verhüttung des Zinkschaums unter Anwendung von Wasserdämpfen begegnet und hat deshalb die Entsilberung durch Zink wieder aufgegeben.

Wird abgasaigter Zinkschaum (Zinkstaub) im Tiegel geschmolzen, so liefert er Metall und Oxyde. Der von der Friedrichshütte besteht aus 60 Proc. Metall und 40 Proc. Oxyden. Jene enthalten 87·36 Proc. Blei und 9·74 T. Thle. Silber, letztere aber 66·9 Proc. Blei und 8·32 T. Thle. Silber, d. h. das angewandte Material hat 79·18 Proc. Blei und 9·17 T. Thle. Silber enthalten. Man schmolz ihn theils mit 30 Proc. Salz und 3 Proc. Kohle (a), theils mit 4 Proc. der letzteren allein (b) und erhielt

(a) 80·6 Proc. Blei mit 9·73 T. Thln. Silber.

(b) 81·35 „ „ „ 9·88 „ „ „

Als bei der Ausführung im Grossen auf Friedrichshütte gusseiserne Tiegel benutzt wurden, floss in der Hitze Blei hindurch, und dieselbe Erfahrung machte man auf Altenauer Hütte. Auch Versuche in Graphittiegeln, wiewohl noch nicht abgeschlossen, waren nicht befriedigend. Man versuchte deshalb auf Friedrichshütte schmiedeeiserne Tiegel, welche gegen 100 Schmelzungen aushalten. Auf den Boden der Tiegel brachte man eine 13 Mm. starke Schicht von Holzkohle, hierauf den silberreichen Zinkschaum, mit erbsengrossen Stücken Kohle (5 bis 6 Proc.) und mit Kochsalz (meist 5 Proc.) gemengt, und gab eine Decke von Kohle (oder Kokeslösche). Nach einstündigem Erhitzen wurde die Ansammlung des Reichbleies durch Umrühren befördert.

Im Mittel von acht derartigen Versuchen wurden 59·4 Proc. Reichblei mit 41·26 T. Thln. Silber und 49·6 Proc. Rückstände, deren Bleigehalt zwischen 30 und 49 Proc. lag, im Mittel aber 40 Proc. ausmachte, gefunden. Mithin waren $\frac{3}{4}$ des Bleies als solches gewonnen, $\frac{1}{4}$ in den zinkischen silberreichen Rückständen geblieben. Nach einer Analyse von Gerhard enthielten dieselben 34·66 Proc. Blei und Bleioxyd, 24·83 Zinkoxyd, 15·9 Kochsalz, 7·6 Kohle, nahe 14 Proc. Heerdmasse (von dem Treibheerd, welcher zum Saigern des Zinkschaums dient) und 12·1 T. Thle. Silber.

Diese Versuche hatten zwar die Quantität der Rückstände sehr vermindert, von ihrem Eintränken durfte man sich aber kein günstiges Resultat versprechen.

Es ist schon erwähnt worden, dass man in der ersten Zeit der Karsten-Parkes'schen Methode die Silber-Zinklegirung durch Destillation zu zersetzen versucht hatte (vergl. S. 100 und 101). Diese Versuche sind mit den Rückständen neuerlich auf Tarnowitzer Hütte wieder aufgenommen worden. Die Operation erfolgte in einem Gussstahlriegel mit im Deckel eingesetzten eisernen Rohr. Die Rückstände waren mit Kokeslösche gemengt, und das Weissglühen wurde 7 Stunden fortgesetzt. So erhielt man Blei mit 40 T. Thln. Silber und ein Zink, in welchem 1·25 Proc. Blei, 0·03 Kadmium, 0·19 Kohle und nur eine Spur (0·0012 T. Thle.) Silber enthalten waren.

Bei der Wiederholung im Grossen, und zwar auf Königshütte, in zehn Muffeln, welche mit einem Gemenge von Cindern und Thon ausgefüllt waren, jede mit 25 K. beschickt, denen man 30 Proc. Cinder beigemischt hatte, erhielt man in 24stündiger Destillation 30·2 bis 36·2 Proc. Reichblei mit 35·2 bis 40·1 T. Thln. Silber, und beim Ausgieben der Destillationsrückstände noch 8·7 bis 16·2 Proc. mit 25 bis 34·7 T. Thln. Silber, sowie 18·8 bis 23 Proc. fast silberfreies Zink. Bei diesen Versuchen waren 600 K. Rückstände in Arbeit genommen worden.

Die günstigen Resultate dieser Vorversuche haben den Beschluss hervorgerufen, das Saigern im Tiegel und die Destillation betriebsmässig einzuführen.

Entsilberung des Bleies der Communion-Unterharzer Hütten durch Zink. — Die Werkbleie dieser Hütten sind besonders unrein. Versuche mit solchen von Herzog Julius-Hütte, schon 1868 zu Lautenthal ausgeführt, hatten gezeigt, dass die Entsilberung möglich sei, dass aber der Bleiverlust nicht in gleichem Maasse abnahm, wie bei den reineren Oberharzer Werkbleien. Ferner enthielt das nach der damals üblichen Methode raffinierte Blei noch immer 0·094 Proc. fremde Stoffe (besonders Antimon und Kupfer), während das Oberharzer unter gleichen Umständen deren nur 0·012 bis 0·015 Proc. enthielt.

Nachdem inzwischen zu Lautenthal die Anwendung des Wasserdampfs mit Vortheil eingeführt worden, sind neuerlich jene Versuche auf diesem Werke wiederholt worden. Wie sich erwarten liess, verhielten sich dabei die Werkbleie der Herzog Julius-Hütte, welche aus den reinsten Rammelsbergischen Bleierzen stammen, den Oberharzern aus Schlichwerken am ähnlichsten; das Blei war nach Abscheidung des Zinks und Antimons dem raffinierten Harzblei gleich.

Die viel unreineren Werkbleie der Frau Sophien-Hütte, aus melirten Erzen stammend, von sehr unreinem Aussehen, schmolzen leicht ein, schieden aber bei verstärkter Hitze eine sehr bedeutende Menge von Gebrätz ab, so dass Werke nicht abgehoben werden konnten. Noch ungünstiger verhielten sich die Werke der Frau Marien-Saigerhütte.

Rechnet man die Producte hinzu, welche die Verarbeitung des Zink- und Kupferschaums ergeben hat, so haben 100 Thle. Werkblei geliefert:

	I.	II.	III.
	Von Herzog Julius-Hütte.	Von Frau Sophien-Hütte.	Von Saigerhütte.
Handelsblei	71·04	61·37	33·63
Abzug	9·94	22·83	49·00
Kupferstaub	3·02	1·77	1·25
Zinkstaub	6·53	5·66	4·00
Silberfreie Oxyde . .	6·13	5·37	6·10
Abstrich	2·74	1·65	2·75
Bleikrätze	3·00	2·45	3·90

Die Unterharzer Werkbleie unterscheiden sich von den Oberharzer durch ein weit geringeres Ausbringen von Handelsblei, denn wenn dies bei den letztgenannten 80 Proc. beträgt, so macht es bei

I. 9 Proc. II. 19 Proc. III. 46 Proc.

weniger aus.

Die grössere Menge von Oxyden, welche bei ihrer Entsilberung fällt, rührt vielleicht von dem ursprünglichen Zinkgehalt her, da man bei dem Process nicht mehr Zink angewandt hat, als beim Entsilbern von Oberharzer Schlichwerken.

Während, wie oben gesagt, die Qualität des Handelsbleies von Herzog Julius-Hütte nichts zu wünschen übrig lässt, ist es bei dem Product der beiden anderen Hütten nicht gelungen, dieselbe Reinheit zu erreichen. Eine grosse Neigung zum Krystallisiren zeichnet diese härteren und hell klingenden Bleie aus, welche beim Erkalten sogar Risse erhalten, deren Wandungen mit feinen Krystallen bedeckt sind, auf welches Verhalten die Temperatur beim Schmelzen und Ausgiessen keinen Einfluss hat. Die Ursache ist ein Gehalt an Wismuth, wie man aus folgenden Analysen erkennt, welche im Laboratorium zu Clausthal gemacht sind:

	Raffinirtes Harzblei.	Blei aus Julius-Hütter- Werkblei.	Blei aus melirten Erzen.
Wismuth . . .	0·00753	0·11803	0·35205
Kupfer . . .	124	Spur	28
Antimon . . .	489	515	287
Eisen . . .	141	350	288
Zink . . .	26	27	57
Silber . . .	50	70	25

Summa: 0·01583 Proc. 0·12765 Proc. 0·35890 Proc.

= 1 : 8 : 23

Die Eigenschaften des Wismuths lassen seine Entfernung aus dem Blei unter den gegebenen Umständen nicht zu. Wie es sich beim Abtreiben solcher Bleie verhält, wurde S. 139 angeführt.

Der Zinkstaub erforderte eine längere Behandlung als der von Oberharzer Werken. Die aus ihm gewonnenen Reichwerke und Oxyde lieferten beim Treiben:

1·409 Proc. ¹⁾ Blicksilber = 1·362 Feinsilber
 84·3 „ silberreiche Abzüge und Glätte
 19·6 „ Heerd,

während die verhütteten Unterharzer Werkbleie nahe 12·3 T. Thle. Silber enthielten, wurden 67·87 Proc., also etwa $\frac{2}{3}$ dieses Silbers, beim Vertreiben der Producte aus dem Zinkstaub gewonnen.

¹⁾ Des Zinkstaubs.

Es ist schon darauf hingewiesen worden (S. 113), dass Gold neben Kupfer sich durch Zink zuerst und am leichtesten aus dem Blei abscheiden lasse. Dennoch fand Ulrich in dem Feinsilber aus dem mit Zink behandelten Kupferschaum 1·75 T. Thle. Gold.

Vergleicht man die Unterharzer Werkbleie hinsichtlich des Ausbringens mit den Oberharzer Schlichwerken, so sind die Resultate bei ihnen weit ungünstiger, da jenes im Vergleich zur Probe beträgt bei

	des Silbers	des Bleies
Oberharzer Schlichwerken	102·5 bis 103 Proc.	97 bis 97·5 Proc.
Herzog Julius-Hütte	} . . 101·27 Proc.	94·83 Proc.
Frau Sophien-Hütte		93·84 „
Saigerhütte		90·35 „

In Folge der Erfahrung, dass Werkbleie aus sogenannten melirten Erzen nicht auf gleiche Art, wie die Oberharzer, mit Vortheil sich entsilbern lassen, werden sie jetzt vor dem Abtreiben gesaigert, wodurch letzteres abgekürzt wird und reinere Producte gewonnen werden.

Zweiter Nachtrag.

Die Friedrichshütte zu Tarnowitz.

(Seite 164 bis 166 und 246 bis 247.)

Im Jahre 1870 betrug die Production

Silber	5 702 Kilo
Blei	5 463 000 „
Glätte	948 000 „

Diese vermehrte Production, eine Folge der grösseren Erzförderung, hat einen Umbau der Flammöfen bedingt; man hat ihre Dimensionen vergrößert und das Verhältniss der Heerd- und Rostfläche geändert, so dass eine Charge jetzt = 3750 K. Erz (statt früher 2000) ist¹⁾. In den jetzt vorhandenen fünf Öfen lassen sich bei 13 Chargen pro Ofen und Woche in 40 Arbeitswochen des Jahres 8 450 000 · K. Erz verhütten.

Die Schliche, welche jetzt zum Verschmelzen kommen, sind grösstentheils relativ arm an Blei und reich an Zink. Die reicheren, 40 bis 50 Proc. Blei enthaltenden, unterliegen jetzt einem combinirten Sinter- und Schmelzprocess. Sie werden nämlich in den älteren Flammöfen

¹⁾ Sie sind in der Zeitschr. f. d. pr. B. H. S. für 1871 auf Tafel VIII dargestellt.

geröstet und dann bis zum Sintern gebracht, wobei man die Charge aus 1500 K. Bleiglanzschlich und 1000 K. Weissbleierzschlich zusammensetzt, und 15 bis 24 Proc. Werkblei ausbringt. Die Rückstände werden im Schachtofen verhüttet. Die armen Schliche, weniger als 40 Proc. enthaltend, werden in einem Fortschaufelungs-Flammofen zum Sintern gebracht, welcher einen oblongen Heerd von 9'886 M. Länge und 1'412 M. Breite hat, und auf der einen Seite mit sieben Arbeitsöffnungen von 0'47 M. Weite versehen ist. Die Feuerbrücke ist 0'785 M. breit, und erhebt sich 0'157 M. über die Heerdsohle. Die Rostfläche ist 1'412 \times 0'523 M. gross. Das horizontale Gewölbe liegt 0'314 M. über dem Heerd und schliesst sich an den 0'47 M. breiten und 0'21 M. hohen Fuchs. Eine Charge = 3000 K. wird in diesem Ofen in 12 Stunden durchgesetzt. Das Resultat sind zusammenhängende Stücke, welche mit den Rückständen der reicheren Schliche gemeinschaftlich im Schachtofen unter Zuschlag von Eisenfrischschlacken verschmolzen werden. Die Verwendung von Eisen hat sich als nicht nothwendig ergeben.

Was die Schachtöfen selbst betrifft, so hat man ihren Schacht nach oben erweitert, Wasserformen eingeführt, und giebt Kokes und Beschickung in horizontalen Gichten auf. Dadurch ist ein rascherer Betrieb und eine ärmere Schlacke erzielt worden. Bei dem früheren Betrieb mit Steinkohle konnte man bis 60 Proc. Stein (mit 9 Proc. Blei) zuschlagen, und erhielt fast ebensoviel (mit höchstens 4 Proc.) wieder. Jetzt aber geht das Schwefeleisen fast ganz in die Schlacke, welche 0'5 bis 0'8 Blei enthält. Ein Steinzusatz von 20 Proc., der versuchsweise gegeben wurde, um die Schmelzbarkeit der Beschickung zu erhöhen, welche durch die zinkischen Flammofenbrüche beeinträchtigt wird, gab kein günstiges Resultat.

Die beim Sintern der Schliche erhaltenen Producte werden in den Schachtöfen in folgender Art beschickt:

100 Kilo

	der Rückstände aus dem Flammofen vom Schmelzen mit Eisenfrischschlacke.	der ohne Eisenzusatz erhaltenen und der aus dem Fortschaufelungsöfen.
Eisenfrischschlacke	20	55
Taube Triftschlacke	30	40
Gesinterte Schliche		50
Reiche Glätte		20
Heerd		10
Kalkstein		5
Eisen		3

Dritter Nachtrag.

Die Hüttenprocesse des Oberharzes.

(Seite 248 bis 270.)

Den neuesten Mittheilungen nach hat die Bleierzgewinnung aus den Oberharzer Gruben auch im Jahre 1870 sehr gute Resultate geliefert. Es wurden

gefördert . . .	166 133 000	K.	Roherz
aufbereitet . . .	13 885 000	„	Bleischlich
verschmolzen . . .	13 445 000	„	Erz ¹⁾
producirt . . .	8 072 800	„	Blei
	15 112·5	„	Silber
	7	„	Gold
	31 000	„	Kaufglätte
	21 000	„	bleiische Farben

(Vergl. die Nachweise S. 57).

Es wird jetzt das Erzschnmelzen auf Clausthaler (Frankenscharner) Hütte, die Entsilberung auf Lautenthaler Hütte und die Kupferarbeit auf Altenauer Hütte ausgeführt.

Das Probiren der Bleierzschliche. — Es geschieht jetzt mit Potasche, Mehl und Eisenstäbchen.

Die Schmelzöfen. — Bekanntlich sind die früheren Oefen durch Rchette-Oefen (S. 253) und Kast'sche oder runde Oefen (S. 262) ersetzt worden, und es hat sich in der letzten Zeit um eine Prüfung beider Constructionen gehandelt. Zwar lässt sich der sehr günstige Erfolg der Rchette-Oefen nicht läugnen, allein sie sind sehr schwer zu leiten und erfordern einen grossen Kraftaufwand seitens der Schmelzer. Bei der Grösse ihres Gestells ist die Temperatur nicht überall dieselbe; je höher sie auf der einen Arbeitsseite ist, und je stärker hier der Schlackenabfluss erfolgt, um so mehr sinkt sie auf der anderen, was die Bildung von Ansätzen (Bühnen) zur Folge hat, welche nach dem Aufbrechen mit Gewalt herausgebracht werden müssen²⁾.

Man hat daher auf den Vorschlag von Kast runde Oefen (Kast'sche Oefen) mit vier oder fünf Formen eingeführt. Auf Clausthaler Hütte sind vier solcher vierförmigen Oefen seit länger als zwei Jahren im ununterbrochenen Betrieb, ein bei Bleiöfen gewiss sehr seltener Fall. Diese

¹⁾ Mit Einschluss von 378 000 K. fremder Erze. ²⁾ Neuerlich hat man auch die kurzen Seiten mit je einer Form versehen. Auch wurden zu Altenau die Kühlkästen unter den Formen ohne Nachtheil durch Canäle ersetzt, in denen Luft circulirt.

Oefen sind 6·3 M. hoch, haben einen Durchmesser von 0·94 M. im Gestell und von 1·25 bis 1·57 M. an der Gicht. Die den Rchette-Oefen analoge Erweiterung des Schachts nach oben hat sich als sehr zweckmässig erwiesen, denn die Beschickung legt sich fest an die Wände, an denen sich mithin keine Sublimate ansetzen können, die Gase durchdringen die Beschickung gleichförmig, es bildet sich gleichwie bei den Rchette-Oefen nur sehr wenig Flugstaub und Bleirauch (1 bis 3 Proc.). Auch hinsichtlich der Vorbereitung der Erze, des Ofenganges und des Kokesverbrauchs verdienen diese Oefen den Vorzug, wie folgende Zahlen darthun:

	Rchette-Oefen.	Kast'scher Ofen.
Kokesverbrauch auf 100 Thle. Erz . .	48 ¹⁾	41·6 bis 42·4

Ferner bedürfen die runden Oefen 10 Proc. weniger Schlackenzuschläge als die Rchette-Oefen.

Zum Durchsetzen von 100 K. Erz sind erforderlich in den runden Oefen

von 1·25 M. Gichtweite . .	73·2 St.
" 1·41 " " . .	71·8 "
" 1·49 " " . .	71·2 "
" 1·57 " " . .	69·8 "
im Rchette-Ofen	93·2 "

also im Mittel verhalten sich die Schmelzzeiten = 3 : 4.

Hinsichtlich der Production von Werkblei und Stein und des Metallgehalts der Schlacken stehen sich beide Ofenconstructions im Allgemeinen gleich.

Nach dem Vorgang zu Freiberg (S. 212) hat man auch auf Clausenthaler Hütte einen runden, ganz freistehenden achtförmigen Ofen versuchsweise in Betrieb gesetzt. An Stelle der Rauhauer ist er von einem eisernen, durch Säulen gestützten Mantel umgeben. Er ist 7·2 M. hoch, unten 1·41, oben 2·04 M. weit. Ursprünglich war er mit drei Stichöffnungen mit Heerden und zwei Schlackenaugen mit eisernen Töpfen versehen, also mit geschlossener Brust zugestellt. Die acht Wasserformen liegen 0·37 M. über den Schlackenaugen und je 0·55 M. von einander entfernt. Die Gichtgase leitet man durch einen Trichter in einen 48 M. langen Canal, der in eine 12·5 M. hohe Esse mündet. Als man die Beschickung, welche aus 100 Thln. Erz, 50 geröstetem Stein, 70 Unterharzer- und ebensoviel Erzschlacken sowie ausserdem 20 Steinschlacken bestand, in diesem Ofen verschmolz, resultirte trotzdem eine dickflüssige Schlacke, welche sich nicht abstechen liess, welcher Uebelstand auch dann nicht ganz beseitigt werden konnte, als man die Erzschlacken ganz fortliess. Während Werkblei und Stein den gewöhnlichen Metallgehalt hatten, enthielt die Schlacke neben eingeschlossenen Blei- und

¹⁾ Nach einer anderen Angabe 44·3.

Steintheilen 1 bis 7 Proc. Blei. Als dann der Schlackenzuschlag möglichst vermindert, die Windpressung aber verstärkt wurde, trat keine genügende Schmelzung ein. Deshalb hat man später das Gestell dieses Ofens, der ein sehr bequemes Arbeiten gestattet, bis auf 1·25 M. verengt und ihn mit Vorheerd und Schlackenabfluss zugestellt¹⁾.

Die Beschickung. — Die vortheilhafte Verwendung der eisenreichen Unterharzer Kupferschlacken beim Oberharzer Schmelzprocess ist wesentlich von ihren Transportkosten abhängig. Es wurden deshalb Versuche angestellt, um zu sehen, in wie weit sie durch eigene Producte sich ersetzen lassen. Während die Beschickung auf Clausthaler Hütte bisher aus

100 Erz
57 geröstetem Stein
75 Kupferschlacken
75 Erzschlacken

bestand²⁾, gab man an Stelle der beiden letzten 100 Steinschlacken und 50 Erzschlacken auf. Das Resultat war in jeder Hinsicht befriedigend, nur enthielt der Stein etwa 1 Proc. weniger Kupfer, woraus sich berechnet, dass der Zuschlag der Kupferschlacken so lange von Vortheil ist, als die Transportkosten von 100 K. nicht 8 Sgr. erreichen.

Dass aber auch ein Ersatz dieser Schlacken durch gerösteten Stein versucht worden sei, ist bereits (S. 257) bemerkt worden. Zu diesem Zweck wurden auf Lautenthaler Hütte Erz, gerösteter Stein und Erzschlacken zu gleichen Theilen verschmolzen, wozu 43 Proc. des Erzes an Kokes verbraucht wurden. Man erhielt von 300 K. Beschickung

61·64 Werkblei
88·15 Bleistein.

Die Zunahme des Kupfers im Stein sowohl wie im Werkblei erlauben jedoch die Verwendung des gerösteten Steins nur innerhalb gewisser Grenzen.

Während früher die Schlich- und die Steinarbeit zwei ganz getrennte Arbeiten waren, hat man neuerlich gesucht, das erste Steindurchstechen dadurch zu ersparen, dass man von vornherein so viel Bleistein zuschlug (56 Proc. des Erzes) als sonst bei jenem Steinschmelzen gefallen sein würde, und nur den Rest der Steinarbeit zutheilte. So geschah es, dass $\frac{3}{4}$ bis $\frac{4}{5}$ der ganzen Steinmenge einen beständigen Kreislauf machte, im Kupfergehalt sich von 3 Proc. auf 8 bis 9 Proc. erhöhte, aber auch ein kupferreicheres Werkblei (0·6 bis 0·7 Proc. gegen 0·3 Proc. früher) zur Folge hatte. Dadurch wird aber die Entsilberung desselben wesentlich erschwert. Dies hat veranlasst, die Menge des Bleisteinzuschlags auf die Hälfte herabzusetzen und dafür das Quantum der Kupferschlacken zu vermehren.

¹⁾ Eine Abbildung findet sich bereits in der Zeitschr. f. d. pr. B. H. S. vom Jahre 1870 (Tafel VII Fig. 1 bis 6). ²⁾ Vergl. die Angabe S. 257.

Anwendung von heissem Wind. — Durch fünfwöchentliche vergleichende Versuche auf Clausthaler Hütte, wobei Wind von 140° C. angewandt wurde, stellte sich kein wesentlicher Unterschied in Bezug auf Ausbringen, Metallgehalt der Schlacke und Kokesverbrauch heraus.

Die vorstehenden Mittheilungen sind theils einem Aufsätze des Herrn Wedding, welcher soeben in der Zeitschr. f. d. pr. B. H. S. (1871) erscheint, theils gefälligen Notizen der Herren Kast zu Clausthal und Strauch zu Lautenthal, theils endlich eigenen Wahrnehmungen auf den Oberharzer Hütten entlehnt.

NAMENREGISTER.

- Adkins, Mennigofen 342.
- Baker, Stänglige Structur des Bleies 2.
 — Scheidung von Kupfer und Blei durch Zink 114.
 — Zuschläge beim Raffiniren des B. 307.
 — Schlackenblei von Derbyshire 348.
 — Orangefarbige Mennige 346.
- Balling, Bleistein von Przibram 285.
- Barker, Einfluss fremder Metalle auf das Pattinsoniren 93.
- Baudrimont, Zähigkeit des B. 6.
- Beck, Verhalten des B. zu Wasser 8.
 — Bleisilicate 19.
 — Verhalten derselben gegen Schwefelblei 38.
- Becquerel, E., Elektrisches Leitungsvermögen des B. 6.
 — Krystallisirtes Bleioxyd 10.
- Bell, L., Fabrikation des Bleioxychlorids 44.
- Berthier, Zähigkeit des B. 6.
 — Verhalten der Bleiglätte zu Eisenoxydydul 12, Eisenoxyd 12, Manganoxydul 12, antimonsaurem Antimonoxyd 13, Arseniksäure 13, Selen, Tellur, Arsen 13, Antimon, Zinn, Wismuth, Zink 14, Eisen 15.
 — Blei-Kalksilicate 25.
 — Verhalten von Bleiglanz im Kohlentiegel 26, gegen Kupfer 32, Eisen 34, kohlen-saures Natron, Eisenoxyd 37.
 — Legirung von Mangan und B. 53.
 — Zusammensetzung von Abzug 135.
 — Bleischlacke von Matlock 164.
 — Bleirauch von Pontgibaud 323, 324.
 — Bleirauch von Treiböfen 323.
- Berzelius, Volumgewicht des B. 2.
 — Bildung des Bleisuboxyds 7, 8.
- Berzelius, Bleicarburet 41.
 — Zusammensetzung des Oxychlorids 44.
 — Phosphorsaures B. 46.
- Bineau, Unlöslichkeit des Bleioxyds in Wasser 11.
- Biot, Schmelzpunkt des B. 6.
- Bodemann, Bleiprobe 64, 74. Zus. von Bleistein 268, von Schlichtschlacke 269.
- Bolley, Adhäsion des B. 7.
- Bonsdorff, Verhalten des B. an der Luft 7.
 — Löslichkeit des Bleioxyds in Wasser 11.
- Boudehen, Mechanische Vorrichtung beim Pattinsoniren 92.
- Bräuning, Entsilberung zu Havre 106, zu Lautenthal 112, zu Freiberg 202.
- Bredberg, Bleisub-sulfuret 28.
- Brendecke, Unlöslichkeit des Bleioxyds in Wasser 11.
- Bromeis, Analyse von Bleistein von Lautenthal 268.
- Brüel, Zusammensetzung von Glätte 138, von Bleistein 268.
- Burton, Bildung von Mennige 17.
- Calvert, Rothes krystallisirtes Bleioxyd 10.
- Calvert und Johnson, Ausdehnung des B. durch Wärme 6.
- Carnot, Die Freiburger Hüttenprocesse 202.
- Cloud, Verhalten des Bleioxyds zu Wasser 11.
 — Verhalten von Bleiglanz gegen Schwefelantimon 27, Antimon 34, Eisensilicat 37, Phosphorblei 45, Arsenikblei 48.
 — Kaliumhaltiges B. 54.

- Cordurié, Anwendung von Wasserdampf bei der Entsilberung durch Zink 106.
- Coriolis, Widerstandsfähigkeit des B. 3.
- Deville, Ste. Cl., Volumengewicht des B. 2.
- Dick, Verhalten von Bleiglanz zu Kupfer, Zinn 33.
— Verhalten des B. beim Pattinsoniren 89.
— Die englische Treibarbeit 123.
— Hüttenprocesse zu Linares 173.
- Dixon, Bleigewinnung in Hindostan 197.
- Eich, Im Flammofen gefrittetes Erz von Münsterbusch 243.
- Eschka, Zusammensetzung der Przibramer Erze 282.
- Fallize, Verdichtung von Flugstaub 316, 325.
- Faraday, Zusammensetzung optischer Gläser 24.
- Forbes, D., Bleigewinnung in Peru 185.
- Fournet, Schmelzbarkeit des Bleioxyds 11.
— Verhalten von Bleiglanz im Kohlentiegel 26, gegen Eisen 33, Zinn 34, Antimon 49.
— Zusammensetzung von Abstrich 135, 136.
- Franke, Untersuchung von Glätte.
- Franz, s. Wiedemann.
- Frémy, Olivenfarbiges Bleioxyd 10.
— Verhalten von Bleibioxyd gegen Aetzkali 18.
- Gay-Lussac, Reduction des Bleisulfats durch Kohle 31.
- Gerhard, Rückstände von der Entsilberung 353.
- Gerhardt, Salpeter-phosphorsaures B. 46.
— Phosphorsaures B. — Chlorblei 47.
- Grimm, Die Schmelzprocesse zu Przibram 287.
- Grützoer, Mechanische Vorrichtung beim Pattinsoniren 93.
- Gruner, Entsilberung durch Zink zu Havre 107.
— Vergleich der Bleihüttenprocesse 326, 331.
- Hahn, Analyse von Bleistein von Clausthal 268.
- Hampe, Analyse von Werkblei 265, von Harzer Blei 267.
- Haslacher, Bleischlacke von Siegen 278.
— Das Siegener Hüttenwesen 281.
- Hausmann, Bleisesquioxid 16.
- Heintz, Phosphorsaures Blei 46.
- Henkel, Roheisen aus Unterharzer Schlacken 252.
- Heron, Mennigfabrikation zu Ballycorus 346.
- Hilgenberg, Roheisen aus Unterharzer Schlacken 253.
- Hochstetter, Zusammensetzung des Bleiweisses 42.
— Ueber die Legirung von Mangan und B. 53.
— Anwendung des Wasserdampfs zu Mechernich 109, 240.
- Houtou-Labillardière, Weisses krystallisiertes Bleioxyd 10.
— Zusammensetzung von Mennige 17.
- Hughes, Vorrichtungen beim Giessen von B. 333.
- Hupertz, Die Schmelzprocesse zu Mechernich 240.
- Ihle, Krystallform des B. 1.
— Kupferstein von Freiberg 214.
- Illing, Maass der Entsilberung des B. durch Zink 102.
— Blei von Kall 103.
— Verhalten von B. beim Rösten mit Kochsalz 103.
— Entsilberung von unreinem B. durch Zink 106.
— Entfernung des Kupfers durch Zink 115.
- Jacquelin, Bleisesquioxid 16.
— Zusammensetzung der Mennige 17, 350.
— Verhalten von Mennige gegen Essigsäure 18.
- Johnson, s. Calvert.
- Jordan, Verhalten von Bleiglanz gegen Wasserdampf 36, gegen Kalk 37.
- Jordan, T. B., Mechanische Vorrichtung beim Pattinsoniren 90.
- Joy, Analyse von Bleistein von Clausthal 268.
- Karmarsch, Zähigkeit des B. 6.
- Karsten, Legirung von Kupfer und B. 52.
— Entdecker der Entsilberung durch Zink 96.
- Kast, Apparat für die Entsilberung durch Zink 101.
— Antimon Gehalt im Hartblei 306.
— Runde Oefen 261, 262, 358.
S. ferner Bräunung.
- Keates, Schmelzprocess zu Bagillt 157.
- Kerl, Untersuchung von Mergel 126.
- Kersten, Desgleichen 125.
— Zusammensetzung von Glätte 138.
- Klasek, Bleistein von Przibram 285.
- Koch, Die neueren Oberharzer Hüttenprocesse 254.
- Kölller, Der amerikanische Bleiheerd zu Przibram 197.

- Kopp, H., Ausdehnung des B. durch die Wärme 6.
- Kupffer, Volumgewicht des B. 2.
— Schmelzpunkt 6.
- Lagerhjelm, Elasticität des B. 1.
- Lampadius, Legirung von Kupfer und B. 52.
— Zusammensetzung von Abstrich 135.
- Landgrebe, Phosphorblei 45.
- Lange, Verhalten von Zink gegen B. 96.
— Versuche über die Entsilberung durch Zink 100.
- Levol, Verhalten von Bleiglanz gegen Blutlaugensalz 38.
- Lill, Zusammensetzung von Abstrich 136.
- Malaguti, Silbergehalt in Bleiglanzen 60.
- Matthiessen, Volumgewicht des B. 2.
— Elektrisches Leitungsvermögen 6.
— Legirungen von Antimon und B. 50.
— Verhalten von Zink gegen B. 96.
- Mitscherlich, E., Rothes Bleioxyd 10.
— Krystallform des Bleioxyds 11.
— Phosphorsaures Blei 46.
- Mrazek, Gehalt der Producte des Abtreibens an Antimon, Kupfer, Eisen 139.
— Zusammensetzung gerösteter Erze von Freiberg 205.
— Desgleichen von Przibram 284.
— Schlacken von Przibram 285.
- Mulder, Zusammensetzung der Mengen 17.
— Zusammensetzung des Bleiweisses 42.
- Nolte, Verhalten von Bleiglanz gegen Eisen 35.
- Ohme, Analyse von Bleistein 268.
- Osann, Gefrittetes Erz von Münsterbusch 243.
- Parkes, Methode der Entsilberung des B. durch Zink 96.
- Pattinson, Verhalten von Bleiglanz zu Wasserdampf 36.
— Fabrikation des Bleioxychlorids 44.
— Methode der Entsilberung des B. durch Krystallisation 76.
— Die englische Treibarbeit 123.
— Die Arbeit im Bleiherd 191.
— Die Arbeit im Schlackenherd 292.
- Payen, Gelbes krystallisirtes Bleioxyd 10.
— Bleihydroxyd 15.
- Pelletier, Phosphorblei 45.
- Percy, Farbenverschiedenheit der Glätte 9.
— Baryt-Bleisilicat 25.
— Bleisulfuret nicht darstellbar 28.
- Percy, Verhalten von Bleiglanz in Wasserstoffgas 36, gegen Eisen-silicat 37, 245, Natronsulfat 37, Blutlaugensalz 39, beim Rösten mit Kochsalz 40.
— Reduction des Bleiphosphats durch Kohle 47.
— Alte antimon- und bleihaltige Glasur 51.
— Verhalten einer Legirung von Kupfer und B. bei der Oxydation 53.
— Einfluss fremder Körper auf die Bleiprobe 70.
— Die Entsilberung durch Zink auf der Llanelly-Hütte 96.
— Die Treibarbeit auf diesem Werke 117.
— Die Bleiarbeit zu Holywell 159.
— Analytische Data für dieselbe 160.
— Betrachtungen über die Hüttenprocesse zu Bleiberg 183.
— Ueber die Bleigewinnung in Peru 184.
— Der spanische Schlackenherd zu Alport 293.
— Das Polen des raffinirten Bleies 307.
— Producte des Saigerns von B. 308.
— Verdichtung des Flugstaubes zu Beaumonts-Hütte 310, zu Wensleydale 313.
— Vergleich der verschiedenen Bleihüttenprocesse 330, 332.
— Verfahren beim Giessen und Walzen des B. 338.
— Die Mennigfabrikation 345.
— Ofenbruch aus einem Mennigofen 349.
- Person, Specifiche Wärme des B. 6.
— Schmelzpunkt des B. 6.
— Latente Wärme des B. 6.
- Petitgand, Der spanische Flammofen 167.
— Der spanische Schlackenherd 292.
— Der Carthagenafen 294.
- Phillips, Reduction des Bleisulfats 299.
— Bleiraffinirföfen zu Pontgibaud 306.
- Phillips, J. A., Zusammensetzung des Bleiweisses.
- Plattner, Verhalten von Bleiglanz beim Rösten 39, 40.
— Abtreiben vor dem Löthrohr 117.
— Zusammensetzung von Freiburger Glätte 138.
— Die Hüttenprocesse in Bleiberg 183.
— Der amerikanische Bleiherd in Bleiberg 196.
— Zusammensetzung von Bleistein von Freiberg 209.
— Zusammensetzung von Bleischlacken von Freiberg 211.

- Plattner, Zusammensetzung eines krystallisirten Kupfersteins von Freiberg 223.
- Rammelsberg, Verhalten von Bleiglanz in der Glühhitze 26.
- Bildung von Phosphorblei 46.
 - Zusammensetzung von Abstrich 136.
 - Zusammensetzung von Glätte 138.
 - Bleistein von Clausthal 268.
 - Schlichtschlacke von Clausthal 269.
 - (Behrendt) Bleistein von Freiberg 210.
 - (Amburger) Bleischlacke von Freiberg 211.
 - (Schirbach) Kupferstein von Freiberg 214.
 - (Dellmann, Rating) Bleispeise von Freiberg 215.
 - (Brooks) Bleisteinschlacke von Freiberg 216.
 - (Rating) Stein der Schlackenarbeit 221.
 - (Schirbach) Kupferstein-Concentrationsschlacke von Freiberg 226.
 - (Lüders) Spurstein von Freiberg 234.
 - (Rienecker) Ofenbruch von Victor-Friedrichs-Hütte 274.
 - Fahlerz von Müsen 275.
 - (Aldendorf) Fahlerz von der Landeskrone 275.
 - (Zwick) Kupferglanz von Siegen 276.
 - Kupferstein von Siegen 279.
 - (Pützer) Desgleichen 280.
 - (Winkler) Schwarzkupfer von Siegen 280.
 - Dünstein von Siegen 281.
 - Bleisilicat von Freiberg 321.
- Rivot, Verhalten von Bleiglanz gegen Kalk 37, Eisenoxyd 37.
- Zusammensetzung von Abzug und Abstrich 135.
 - Silbergehalt der Glätte 139.
 - Bemerkungen über die Bleiberger Hüttenprocesse 183.
 - Die Bleiarbeiten zu Pontgibaud 234.
 - Reduction des Bleisulfats 299.
 - Natur des Bleirauchs von Pontgibaud 322.
- Rose, H. Reduction von Schwefelblei durch Cyankalium 38.
- Phosphorblei 46.
- Rudberg, Schmelzpunkt des B. 6.
- Sandmann, Fahlerz von Müsen 275.
- Schaffner, Bleihydroxyd 15.
- Scheele, Verhalten von Bleioxyd gegen Kochsalz und Wasser 44.
- Schnabel, Zinkblende von Siegen 276.
- Schnedermann, Verhalten von Bleisulfat gegen Kalk, Flussspath und Kohle 31, 299.
- Sewen, Die Hüttenprocesse zu Sala 197.
- Siebold, Unlöslichkeit des Bleioxyds in Wasser 11.
- Smith, R., Verhalten von Bleiglanz zu arseniger Säure 13, Antimon, Zinn 14, Zink, Eisen 15, Zink 32, Zinn 33.
- Zusammensetzung des Bleisulfats nach dem Glühen 29.
 - Arsengehalt des Schrots 48.
 - Gold- und Silbergehalt des Bleiglanzes 61.
 - Schlacke vom Verhütten von Viotriobleierz 298.
- Spence, Verhüttung von Bleiglanz und Zinkblende 288.
- Stagg, Verdichtung von Flugstaub 313, 325.
- Stolba, Zersetzung des Wassers durch B. 8.
- Streng, Volumgewicht des B. 2.
- Bleiprobe auf nassem Wege 75.
 - Analyse von Villacher B. 182.
 - Analyse von Unterharzer Schlacke 252.
 - Analyse von Roheisen aus derselben 252.
 - Antimongehalt im Hartblei 306.
- Sturm, Gehalt der Abtreibeproducte an Antimon, Kupfer, Eisen 139.
- Teichmann, Das Pattinsoniren zu Tarnowitz 89.
- Das Abtreiben daselbst 140.
 - Das Feinbrennen des Silbers daselbst 145.
- Thomas, Die Arbeit im spanischen Flammofen 167.
- Tookey, Volumgewicht des B. 2.
- Natriumhaltiges B. 54.
- Tunner, Bleiberger Hüttenprocess 178.
- Ullmann, Kupferglanz von Siegen 276.
- Ulrich, Wismuthreiche Glätte 139.
- Schlichtschlacke von Clausthal 269.
 - Goldgehalt im Feinsilber 356.
- Völkel, Reduction des Bleisulfats 300.
- Vorbringer, Analyse von Bleistein 268.
- Ward, Feste Legirung vom Saigern des B. 308.
- Wedding, Die Entsilberung durch Zink in Havre 106.
- Die Entsilberung durch Zink auf Lautenthaler Hütte 112, 351.
 - Die Entsilberung durch Zink zu Tarnowitz 247, 351.
- Wertheim, Zähigkeit des B. 6.

- Weston, Die Bleiarbeiten zu Wensleydale 187.
— Der Schlackenheerd daselbst 289.
— Graue Schlacke von Bagillt 294.
— Der Bleirauch von dort 321.
- Wiedemann (und Franz), Wärme- und Electricitätsleitung des B. 6.
- Winkelblech, Reduction von Bleioxyd 11.
— Nichtdarstellbarkeit des Hydroxyds 15.
- Winkelblech, Bleisesquioxid 15.
- Wöhler, Verbindung von Silber- und Bleioxyd 11.
- Worsley, Mechanische Vorrichtung beim Pattinsoniren 89.
- Yorke, Krystallisirtes Bleioxyd 10.
— Löslichkeit des Bleioxyds in Wasser 11.
- Zeppenfeld, Die Bleiprocesses zu Pontgibaud 234.
-

ALPHABETISCHES SACHREGISTER.

A.

Abstrich 135.
— Reduction desselben 305.
Abtreiben 116.
Abzug 134.
Alport, Derbyshire, Bleihüttenprocesse zu 163.
Amerikanischer Bleiheerd 194.
Analyse von Blei 332.
Andreasberger Schlackenblei 113.
Antimonblei 49.
Antimongehalt des Bleies 49.
Antimonsaures Blei 50, 137.
Arsenblei 47.
Arsenikfabrikate zu Freiberg 230.
Arsensaures Blei 48.
Atomgewicht des B. 7.
Ausdehnung des B. 6.

B.

Bagillt, Bleihüttenprocesse zu 157.
Belgischer Flintshire-Ofen 167.
Blei, chemische Eigenschaften 7.
— physikalische Eigenschaften 1.
— Antimongehalt des käuflichen 49.
— Gehalt an fremden Stoffen 332.
— Giessen und Walzen des 338.
Bleiberg in Kärnthen 177, 187, 196.
Bleibioxyd 18.
Bleierze, geschwefelte 54.
— oxydirte 63.
Bleierzförderung in Preussen 57, 358.
Bleierzförderung, Blei- und Silberproduction in Grossbritannien und Irland 338.
Bleiglätte 9. 138.
Bleiglätte, zum Entzinken des Bleies 110.

Bleiglanz 54.
— Silbergehalt des 60.
— Verhalten beim Rösten 39.
— Trennung von Zinkblende 288.
Bleiherd 187.
— amerikanischer 194.
Bleihüttenprocesse, allgemeine Bemerkungen 148.
— Bemerkungen und Theoretisches über die Oberharzer 263.
— Vergleich der einzelnen und Einfluss fremder Körper auf dieselben 326.
Bleihornorz 45.
Bleihydroxyd 15.
Bleioxychlorid (Basisches Chlorblei) 43.
Bleioxyd 8.
— Verhalten zu anderen Oxyden 12.
— Oxydationsvermögen 13.
Bleiprobe 64, 358.
Bleirauch, Verdichtung des 309.
Bleiröst- und Schmelzprocesse 149.
Bleisesquioxid 15.
Bleisilicate 19.
Bleisuboxyd 8.
Bleisubsulfuret 28.
Bleisuperoxyd s. Bleibioxyd.
Bleisulfat 29.
Bleischlacken, Verhüttung von 216, 288.
Bleivitriol 63.
Bleiweiss 42.
Blicksilber 134.
Boulangerit 27, 62.
Bournonit 27. 62.
Brandsilber 147.
Bretagner Ofen 166.
Brongniartit 27, 63.
Brouse 190.

C.

Carthagena-Ofen 294.
 Casseler Gelb 45.
 Chemische Eigenschaften des B. 7.
 Chiviatit 27, 63.
 Chlorblei 43.
 — basisches, s. Bleioxychlorid.
 — zum Entzinken des Bleies versucht 102.
 Chlornatrium, zu gleichem Zweck 103.
 Commern, Bleihüttenprocesse zu 239.
 Cornwall Process 173.
 Cosalit 27, 63.

D.

Dehnbarkeit des B. 1.
 Dufrenoyzit 27, 63.

E.

Eisen-Reductionsprocess (Niederschlagsarbeit) 244.
 Elektrisches Leitungsvermögen des B. 6.
 Ems, Bleihüttenprocess zu 243.
 Englische Cupellation 117.
 Englischer Schlackenheerd 289.
 Entsilberung des B. durch Krystallisation (Pattinson) 76.
 Entsilberung des B. durch Zink (Karsten, Parkes) 96.

F.

Fahlerze von Siegen 275.
 Farbe des B. 1.
 Federerz 27.
 Feinbrennen des Silbers 144.
 Flammofenprocess, Allgemeine Bemerkungen über denselben 186.
 Flintshire-Ofen 151.
 Flowing-Furnace 167.
 Flüchtigkeit des B. 6.
 Flugstaub, Verdichtung desselben 309.
 Fortschaufelungsofen 229, 357.
 Freiberg, Hüttenprocesse zu 201.
 Friedrichshütte, s. Tarnowitz.
 Frischen der Glätte 300.

G.

Geokronit 27, 62.
 Giessen des B. 338.
 Glas, optisches, s. Bleisilicate.
 Glätte, s. Bleiglätte.
 Glättfrischen, s. Frischen.
 Glanz des B. 1.
 Goldgehalt des Bleiglanzes 60.
 Goldgehalt des Feinsilbers 356.

Goldscheidung in Freiberg 234.
 Graue Schlacke 158.
 Grünbleierz, s. Pyromorphit.

H.

Hämmerbarkeit des B. 1.
 Hartblei 49.
 — Gewinnung desselben 305.
 Härte des B. 1.
 Harz, s. Oberharz und Victor-Friedrichs-Hütte.
 Havre, Entsilberung durch Zink daselbst 107.
 Hedyphan 63.
 Heteromorphit 27.
 Holywell, s. Bagillt.

J.

Jamesonit 27, 62.
 Jordanit 27, 63.

K.

Kast's Ofen (Runder Ofen) 261, 262, 358.
 Kilbrickenit 27, 62.
 Kobellit 27, 63.
 Kohlensaures Blei 41.
 Kohlenstoffblei 41.
 Krystallform des B. 1.
 Kupfer, Legirung mit B. 51.
 — Scheidung von B. durch Zink 114.

L.

La Pise (Dpt. du Gard), Bleihüttenprocess zu 238.
 Lanally Lead - Works, Entsilberung durch Zink daselbst 96.
 Latente Wärme des B. 6.
 Linares, Hüttenprocesse zu 172.
 Linksrheinische Bleihütten 239.

M.

Mangan, Legirung mit B. 53.
 Massicot 9.
 Matlockit 43.
 Mechernich, Hüttenprocesse zu 240.
 Mendipit 44.
 Meneghinit 27, 62.
 Mennige 16.
 — Fabrikation der 341.
 Mimetesit 49, 63.
 Mühlengasse, Hüttenprocesse zu 242.
 Münsterbusch, desgl. 243.
 Muldener Hütte, s. Freiberg.

N.

Nadelerz 27, 63.
Neapelgelb 51.
Nickelgehalt des B. 94.
Niederschlagsarbeit 244.

O.

Oberharzer Hüttenprocesse 248, 358.
Oberharzer Hüttenprocesse, theoretische
und analytische Data zu denselben
263.
Optische Gläser, s. Bleisilicate.

P.

Pattinsoniren 76.
Parkes's Process 96.
Peru, Bleigewinnung in 184.
Phosphorblei 45.
Phosphorsaures Blei 46.
Physikalische Eigenschaften des B. 1.
Plagionit 27, 62.
Plattnerit 18.
Polen des B. 100, 306.
Pontgibaud, Hüttenprocesse zu 234.
Probiren der Bleierze 63.
Przibram, Hüttenprocesse zu 197, 282.
Pyromorphit 47, 73.

R.

Rachette-Ofen 253 und Berichtigung.
Raffiniren des B. 306.
Röst- und Reductionsprocess 197, 243.
Röst- und Schmelzprocess 150.
Rossie, N. Y., der amerikanische Blei-
heerd zu 194.

S.

Salpetersaures B. 45.
Scheidung des Silbers vom B. 76, 96.
— des Kupfers vom B. 114.
— des Silbers vom Zink 100, 104, 106
108, 111.
Schemnitz, Saigern und Raffiniren zu
309.
Schilfglaserz 27, 63.
Schlackenblei 113, 352.
Schlackenheerd 289.
Schlackenschmelzen zu Freiberg 216, 289.
Schmelzpunkt des B. 6.
Schmelzflamofen 173.
Schwefelblei 25.
— Verhalten gegen Eisen 34, gegen
andere Metalle 32, gegen Oxyde
36.
— natürliche Verbindungen mit ande-
ren Schwefelmetallen 27, 62.

Schwefelsaures B., s. Bleisulfat und
Bleivitriol.
Selenblei 51.
Siebenförmiger Ofen 212.
Siegener Hüttenprocesse 275.
Silbergehalt des Bleiglanzes 60.
— der Glätte 139.
Silicate des B. 19.
Skleroklas 27, 63.
Spanischer Flammofen 167.
— Schlackenheerd 292.
Specificsches Gewicht, s. Volumgewicht.
Specificsches Wärme des B. 6.
Speise, s. Bleispeise.
Stassfurter Salze zum Entzinken des
B. 103.
Stolberger Ofen 212.

T.

Tarnowitz, Hüttenprocesse zu 140, 165,
246, 356.
Tellurblei 51.
Treibarbeit 116, englische 117, deutsche
124.
Treibheerd 124.
Turner's Patentgelb 45.

V.

Verdichtung des Flugstaubs und Blei-
rauchs 309.
Vialas, Bleiarbeit zu 238.
Victor-Friedrichs-Hütte, Hüttenprocesse
auf 271.
Vitriolbleierz, Verhüttung des 298.
Volumgewicht des B. 2.

W.

Wärme, latente des B. 6.
Wärmeleitung des B. 6.
Walzen des B. 338.
Weissbleierz 41, 63.
— Verhüttung des 300.
Wensleydale, Bleiarbeit zu 187.
Werkblei, Zusammensetzung des Frei-
berger 209; des Oberharzer 258,
265.
Widerstandsfähigkeit des B. 3.
Wismuthgehalt des Harzer Werkbleies
265, 355.
Wismuthgehalt der Glätte 139.

Z.

Zähigkeit des B. 6.
Zinckenit 27, 62.
Zink, Verhalten zu B. 53, 96.
— zur Scheidung des Kupfers vom
B. 114.

Berichtigungen.

S. 253 bis 256. Die Bedeutung der Buchstaben in den Fig. 107 bis 113, den Rchette-Ofen betreffend, ist nicht correct, und folgendermaassen zu ändern:

- a* Sohlstein,
- b* Vorsetzstein,
- c* Vorherd,
- d* Zugcanal für Dämpfe,
- g, p, q, r* Windleitung,
- i, k, m, n, o* Wasserleitung,
- l* Wasserformen,
- v* Gichtmantel,
- w* Aufgeberaum.

Für das Reservoir Fig. 111 bedeutet

- A* Wasserbehälter,
 - f* Wassereintritt,
 - g* Wasserausfluss,
 - h* Zuflussrohr,
 - t* Rohr für das constante Niveau des Wassers,
 - U* Hahn zum Entleeren des Behälters.
-

