

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

Blei

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. Matthiessen³⁾ 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.

Allmäliges 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.

Anderere 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 Laboratoriu 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 Electricität.

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 flüchtig, 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 füllt 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 kohlensauen 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.

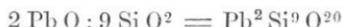
Das Bioxyd findet bei der Fabrikation von Streichhölzchen Anwendung.

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

$3 Pb O : Si O^2 - Pb O : 2 Si O^2 - Pb O : 4 Si O^2$
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.

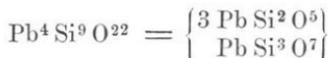
- I. a. Holmes's schweres oder achromatisches Flintglas. Grün.
 I. b. Eben solches, minder schwer. Ins Grüne ziehend.
 II. Holmes's gewöhnliches Flintglas. Ins Bräunliche fallend.
 III. Green's Flintglas für optische Zwecke. Schwach grünlich.
 IV. Theil eines 46zölligen Objectivs aus dem „berühmten Glashafen“.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

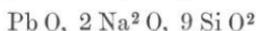


welche K:Pb = 4:3 (I.), 2:1 (II.), 8:7 (III.) oder 3:2 (IV.) enthalten; Nro. V. aber entspricht einer Mischung aus zweifach- und dreifachsauren Silicaten,

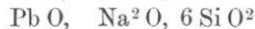


und $\text{K}^8 \text{Si}^9 \text{O}^{22}$, in welcher K:Pb = 4:3 ist.

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 Ag²S, Cu²S, Zn S, Fe S. 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 Zn S, 2 Pb S. Cuproplumbit und Alisonit bestehen aus Pb S und Cu²S. 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.

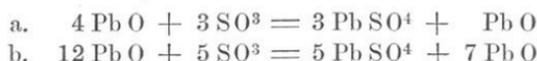
Smith erhitzte Bleisulfat $\frac{1}{2}$ Stunde unter der Muffel. Erst in starker Glühhitze trat Erweichen und dann sehr bald Schmelzung ein, wobei die Probe (im Platintiegel) schwach rauchte. Sie war weiss, perlglänzend, etwas krystallinisch, und hatte 8·57 Proc. verloren (a). Eine andere verlor im Weissglühen 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 reducirte Blei gehe.

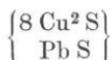
¹⁾ Annal. Chim. Phys. 1836, 73, 435. ²⁾ H. Rose, *Traité complet*. II, 226.

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 $\text{PbS} : \text{Fe}$.

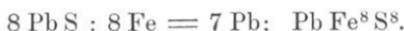
Wenn 100 Thle. Schwefelblei $= 86.6$ Blei durch 23.4 Eisen zersetzt 75 Blei geben, so müssen 48.4 Bleistein entstehen, und dieser Stein muss aus

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.

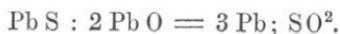
Wasserstoffgas. Die reducirende Wirkung auf Bleiglanz ist eine sehr geringe. Percy bemerkte in schwacher Glühhitze eine stetig anhaltende schwache Schwefelwasserstoffentwicklung. Die alte Angabe Collet-Descotil's, dass bei Kirschrothglühhitze die Zersetzung lebhaft vor sich gehe, ist in neuerer Zeit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

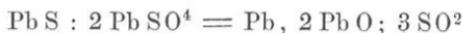
Versuche dieser Art gewähren allerdings keine theoretische Genauigkeit, weil dabei die Substanz der Tiegel, der Luftzutritt und die Verflüchtigung der Stoffe in Anschlag gebracht werden müssen.

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.

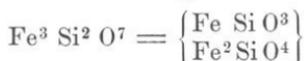
Eisenoxyd. Nach Jordan findet in Tiegeln keine Bleireduction statt, wogegen Berthier behauptet, dass sich Eisenoxydoxydul bilde und schweflige Säure entwickle, wiewohl in diesem Fall so wenig als bei Anwendung von Hammerschlag Blei reducirt wird.

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 $225 - 188·75 = 36·25$ Thle. Die Analysen gaben:

	Stein.		Schlacke.
Schwefel	17·57	Kieselsäure	35·79
Blei	66·95	Eisenoxydul	63·99
Eisen	15·69		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 PbS 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 reducirt Blei ist stets krystallinisch, auch wenn es nicht mehr als 0·49 Proc. Schwefel (d. h. 3·6 PbS) 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

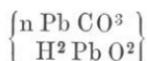
¹⁾ Pogg. Annal. 84, 59.

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.

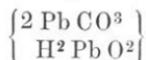
Bleiweiss ist ein analoges Bleicarbonat, dessen Anwendbarkeit und deckende Kraft hauptsächlich auf seiner amorphen Beschaffenheit beruhen. Die verschiedenen Methoden seiner Darstellung lassen sich darauf zurückführen, dass basisch essigsäures Blei durch Kohlensäure zersetzt wird. Bei der ältesten, der 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, $\text{Pb}^3\text{Cl}^2\text{O}^2 = \text{PbCl}^2 + 2\text{PbO}$, 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 $\text{PbCl}^2 + \text{PbO}$.

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 $\text{Pb}^4\text{Cl}^2\text{O}^3 = \text{PbCl}^2 + 3\text{PbO}$ 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 $\text{PbCl}^2 + 3\text{PbO} + \text{H}^2\text{O}$ 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⁾.

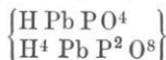
Die angeführten Thatsachen scheinen zwar zu zeigen, dass sich Phosphorblei in der Hitze nicht darstellen lässt, indessen möchte es sich hier ähnlich wie mit dem Stickstoffeisen verhalten. Bei angemessener Temperatur entsteht die Verbindung, bei höherer wird sie zersetzt. Der Glührückstand von phosphorigsaurem 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 Eintropfeln des Nitrats in das überschüssige Phosphat. Ein weisser, pulvriger 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.

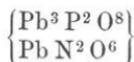
II. $(HPb) PO^4$ entsteht nach Heintz durch Vermischen heisser Lösungen von Bleinitrat und Phosphorsäure; ein perlmutterglänzendes Salz. Dasselbe Salz soll auch aus phosphorsaurem Natron und überschüssigem Bleisalz entstehen (Mitscherlich), es bildet dann aber ein weisses Pulver. Es schmilzt vor dem 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 Eintropfeln von gewöhnlichem Natronphosphat in überschüssiges Bleinitrat die Verbindung

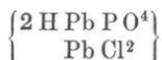


¹⁾ H. Rose in Pogg. Annal. 24, 326, 334. 132, 489.

²⁾ Rammelsberg, a. a. O.

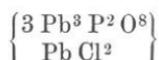
niederfalle¹⁾. Nach Heintz jedoch sind die Niederschläge aus beiden Salzen salpetersäurefrei, ausser bei Gegenwart von viel freier Salpetersäure.

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 $H Na^2 As O^4$

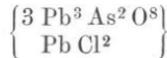
1) Nicht $Pb^3 As^2$, wie Percy annimmt. 2) Nicht $Pb As^2$, wie Percy glaubt, worin 42 Proc. As.

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
13			100	14		100

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
								100

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 Kantenlänge 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 Przibram, 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 Comitat; 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 Kohlensandstein 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, Miaszk) 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, Jowa 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 } 3·54 } Bechi
Geokronit	67·60	66·54 Kerndt
Kilbrickenit	70·16	68·87 Apjohn
Bournonit	42·54 (13·03 Cu)	42·88 } 13·06 } Bromeis

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.

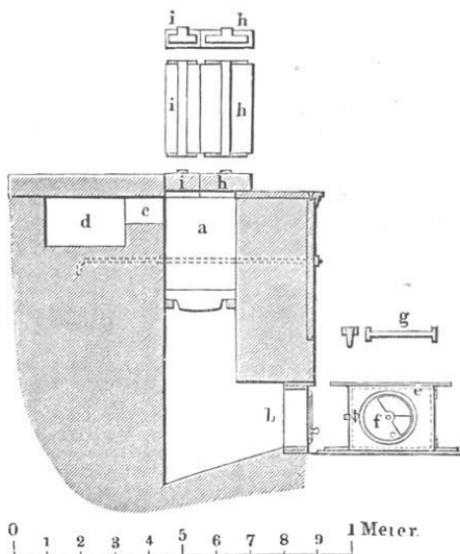
Ofen und Werkzeuge. Der zum Probiren von Bleierzen dienende Ofen (Fig. 1) gleicht dem für Kupferproben¹⁾.

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.

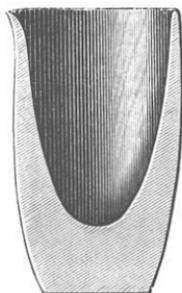


Fig. 3.



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.

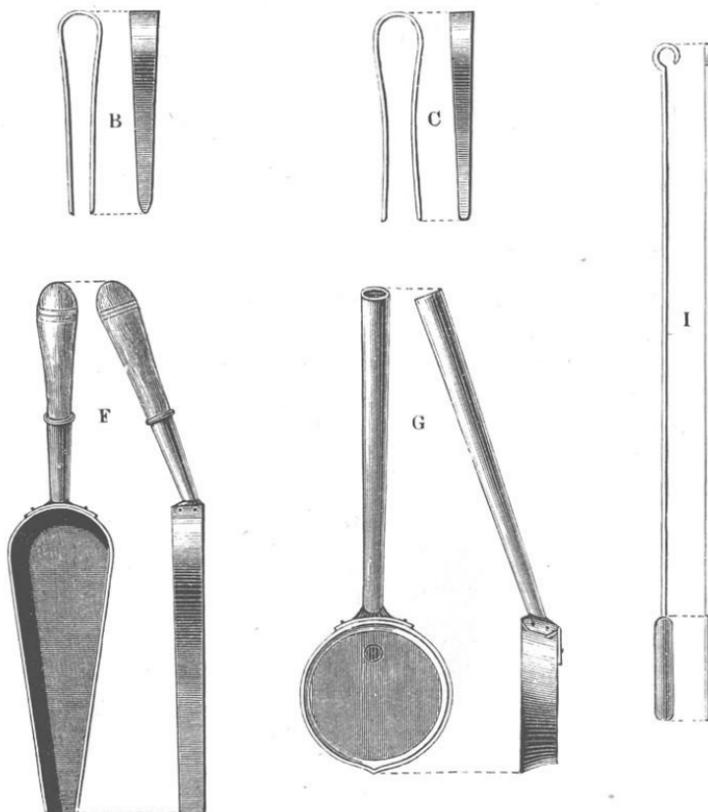
(Englische Bleiprobe.)

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.

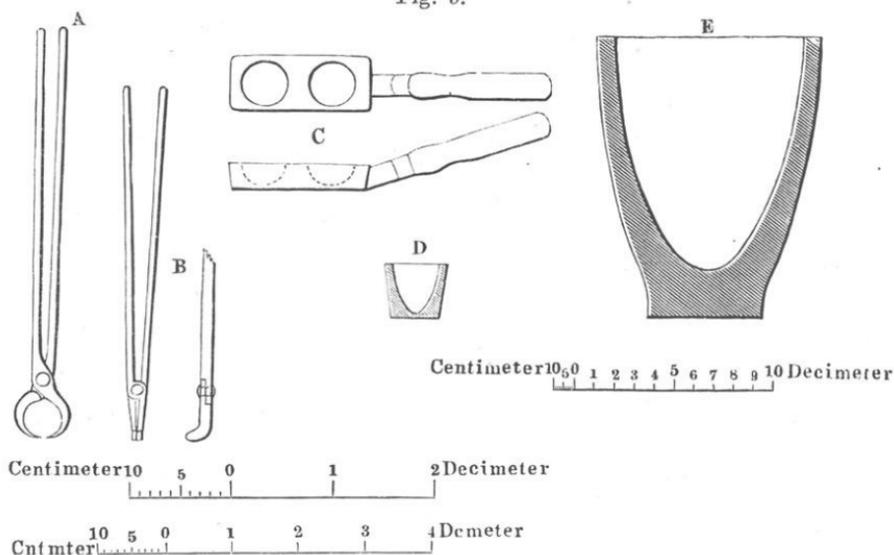
Fig. 4.



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.

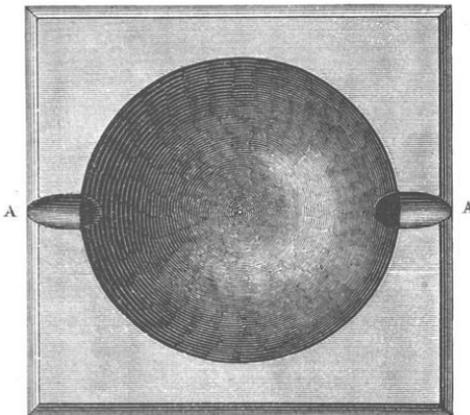
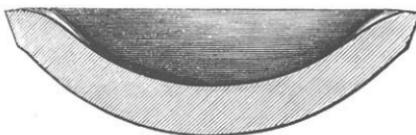


Fig. 7.



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
	<hr/> 3·14	<hr/> 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).

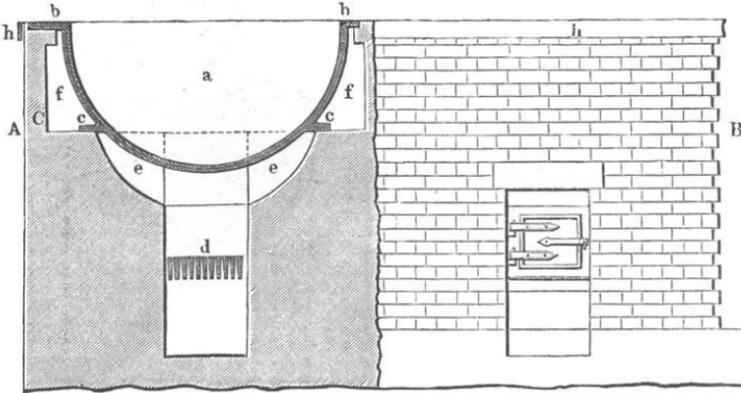
Ehe Hugh Lee Pattinson seine Methode erfand, kannte man nur eine Scheidung des Silbers vom Blei, das Abtreiben oder Kupelliren, welches sich darauf gründet, dass beim Schmelzen einer Legirung beider Metalle bei Luftzutritt das Silber metallisch bleibt, während das Blei sich in Bleioxyd (Bleiglätte) verwandelt. 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.

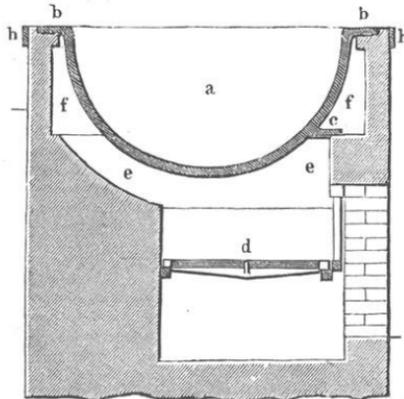
Fig. 8.



Feuerseite der Kessel.

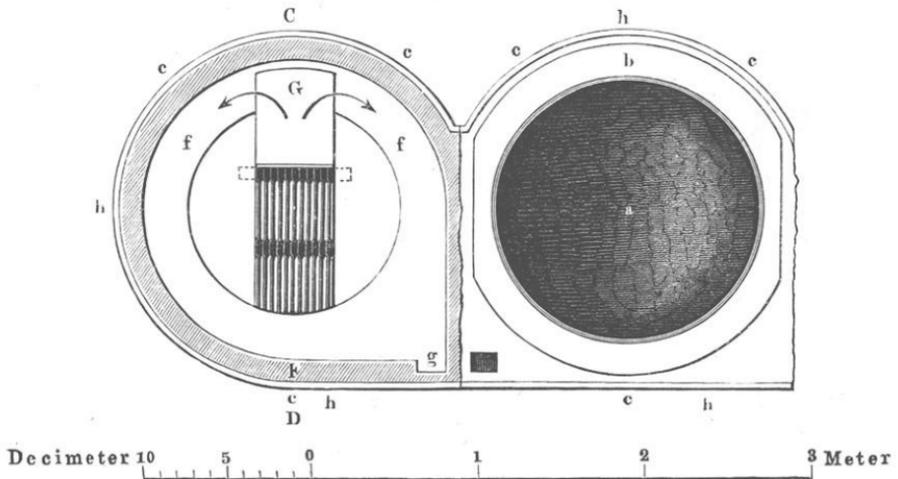
Die rechte Hälfte stellt die Ofenseite über der Feuerthür, die linke einen senkrechten Durchschnitt durch den Mittelpunkt des Kessels und den Rost dar.

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.

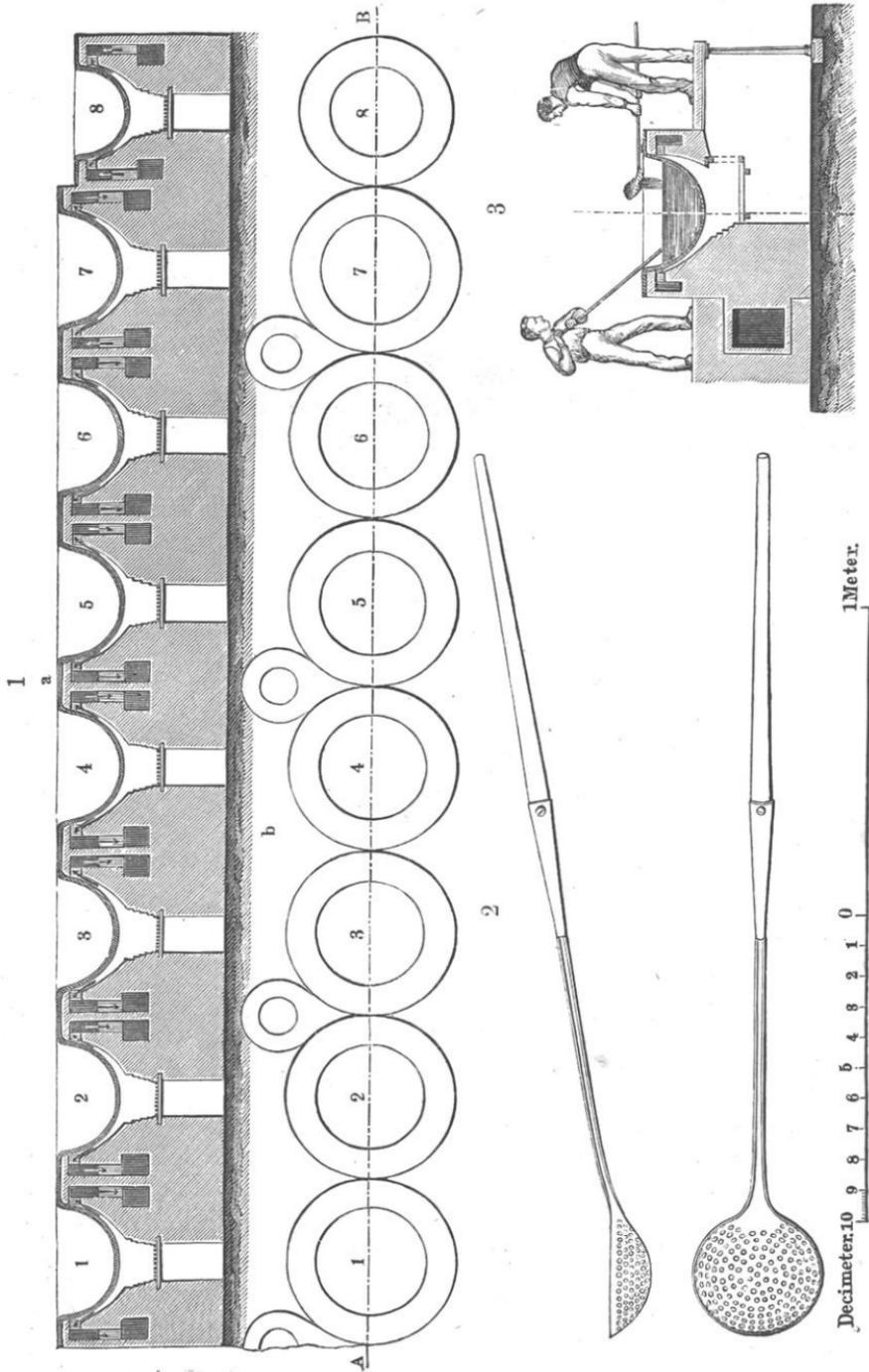
Rechts die obere Fläche des Kessels, links ein horizontaler Durchschnitt nach *AB* in Fig. 8.

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.

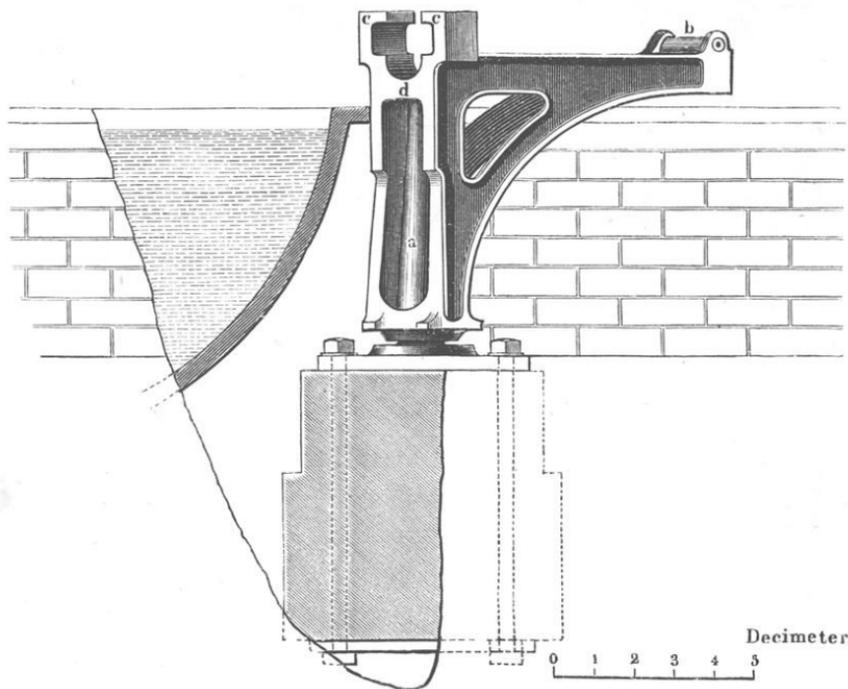
Fig. 11.



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 krystallisiert, 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 Achtelmethode. 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 Achtelmethode 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 Achtelmethode 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 Achtelmethode 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:

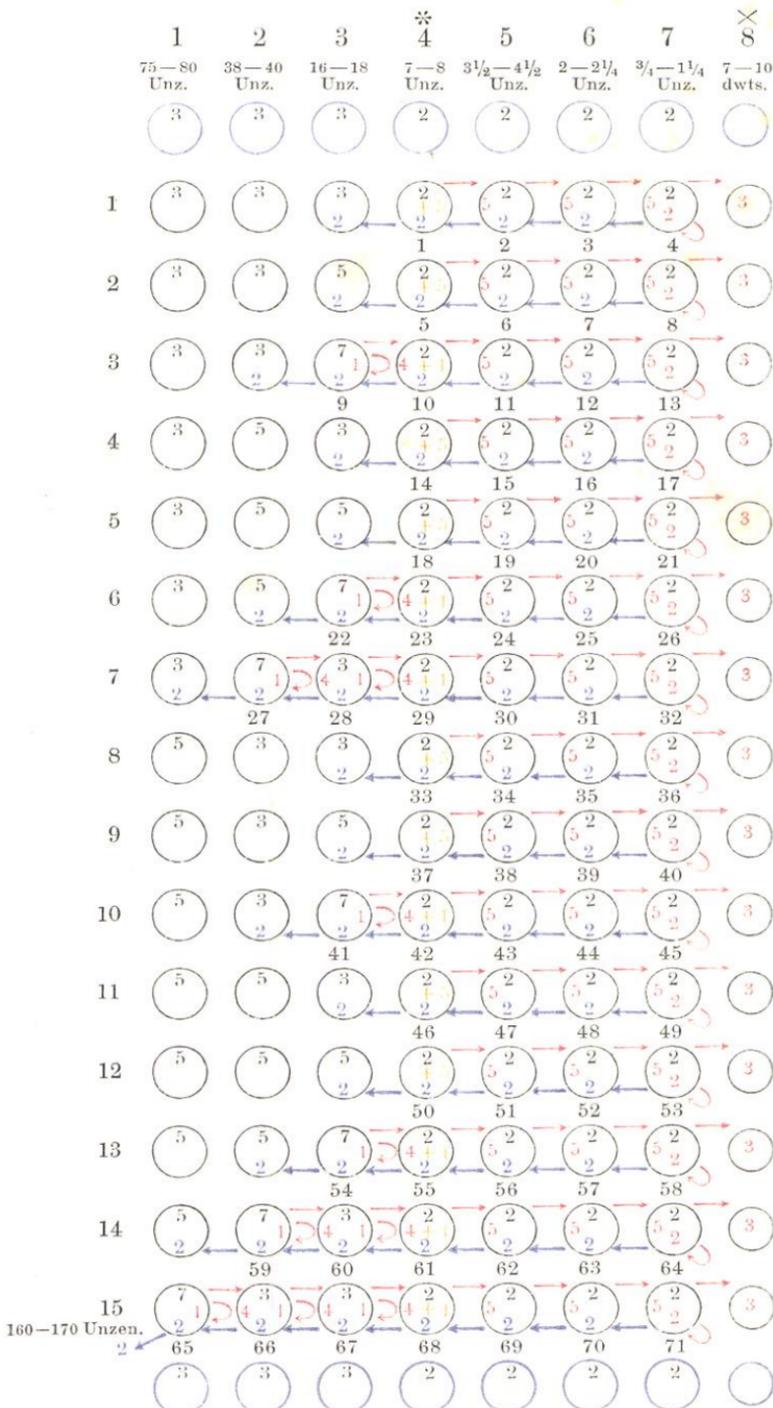


DIAGRAMM VON PATTINSON'S PROCESS.

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.

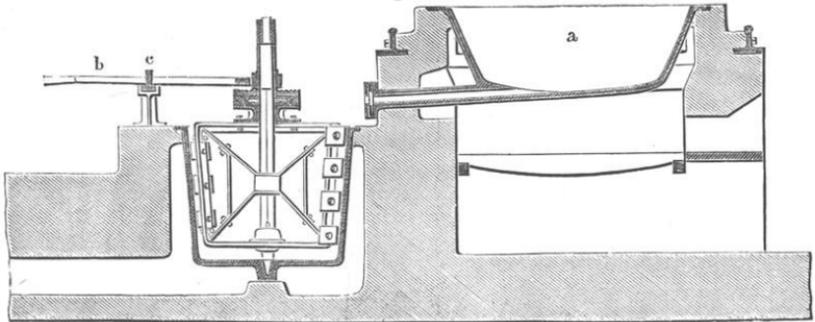
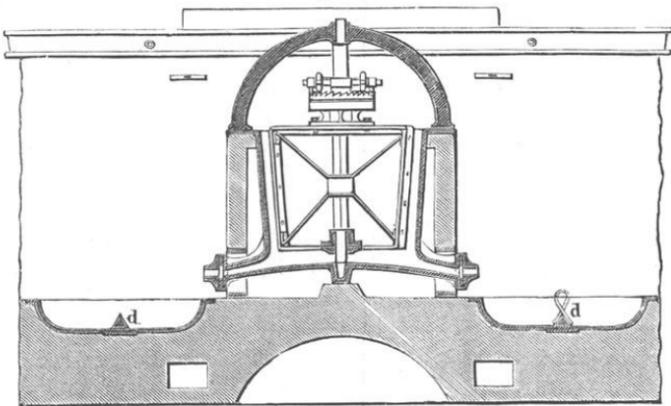
Verticaler Durchschnitt nach AB in Fig. 15.

Fig. 14.

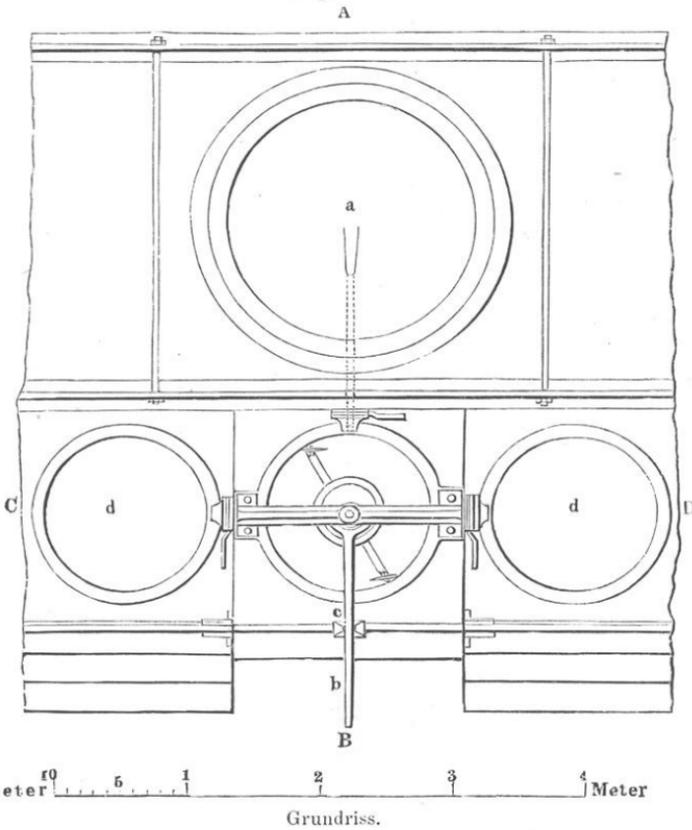
Verticaler Durchschnitt nach CD in Fig. 15.

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.



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.

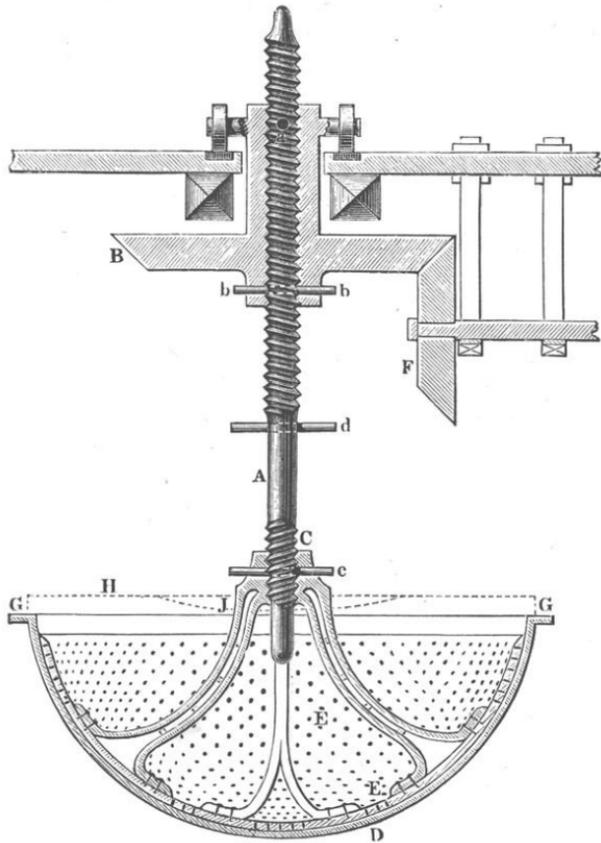
Die zurückgebliebenen Krystalle werden nun sofort eingeschmolzen, indem man eine neue Menge des sehr heissen Bleies aus dem Schmelzkessel hinzufliessen lässt, worauf der Process im Krystallisirkessel sich wiederholt, und in den Schmelzkessel inzwischen frisches Blei nachgesetzt wird.

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, fliessen 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 Concentrationsprocess 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.

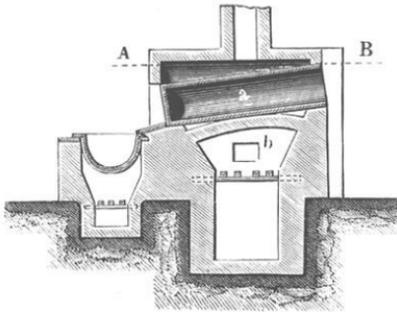
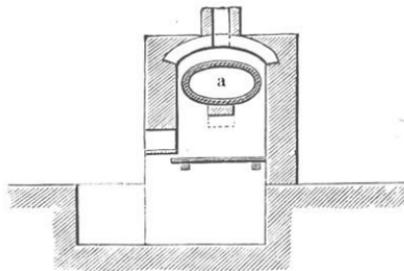


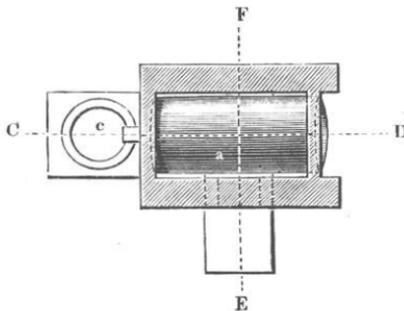
Fig. 18.



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.

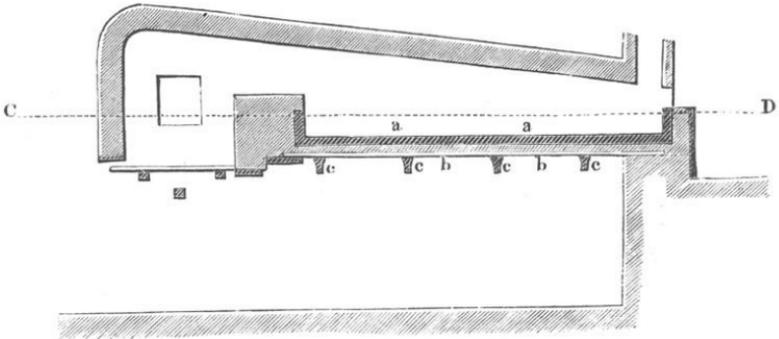
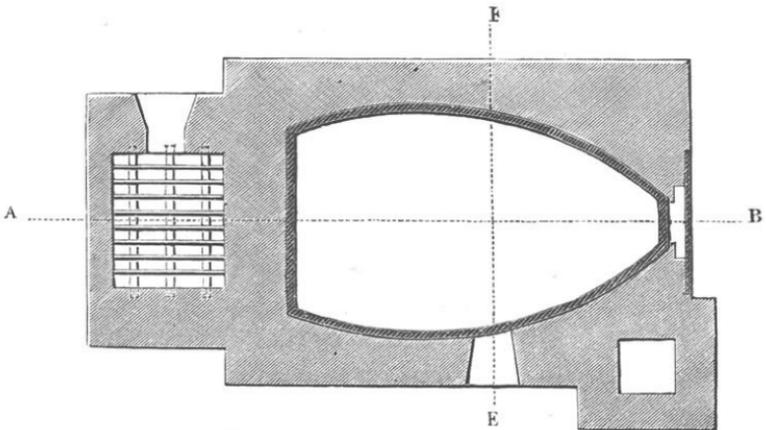
Senkrechter Durchschnitt nach *AB* in Fig. 21.

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 abgezo-

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

Fig. 22.

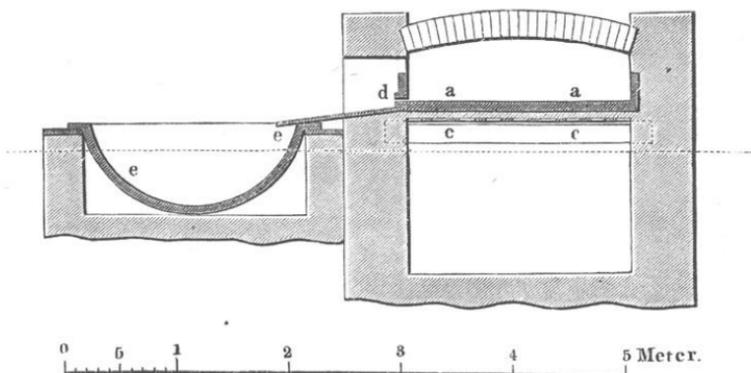
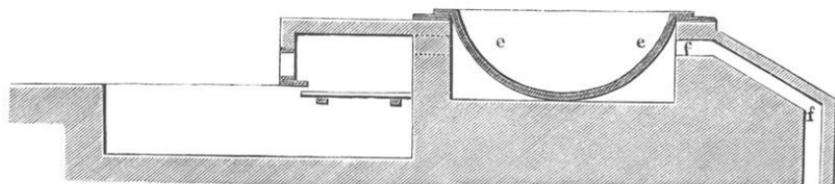
Senkrechter Durchschnitt nach *EF* in Fig. 21.

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 durchlöcherten 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 Schachtöfen 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:	<u>99·138</u>	<u>96·122</u>

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.

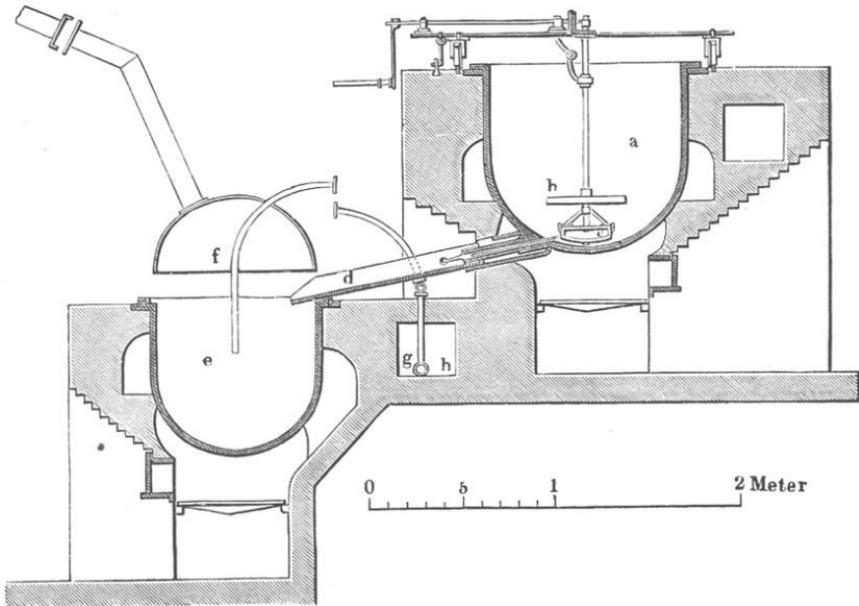
Um das Armblei von seinem Zinkgehalt zu befreien, schlug Cordurié in Toulouse überhitzte Wasserdämpfe vor. Nach dem am 13. December 1866 in England hierauf erteilten Patent ist das Verfahren folgendes:

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 übergieng, 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 absperert, 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	}
c.	8·66	
d.	2·22	
e.	0·25	
f.	0·27	
Den Zwischenproducten . .	1·78	1·78
		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.)

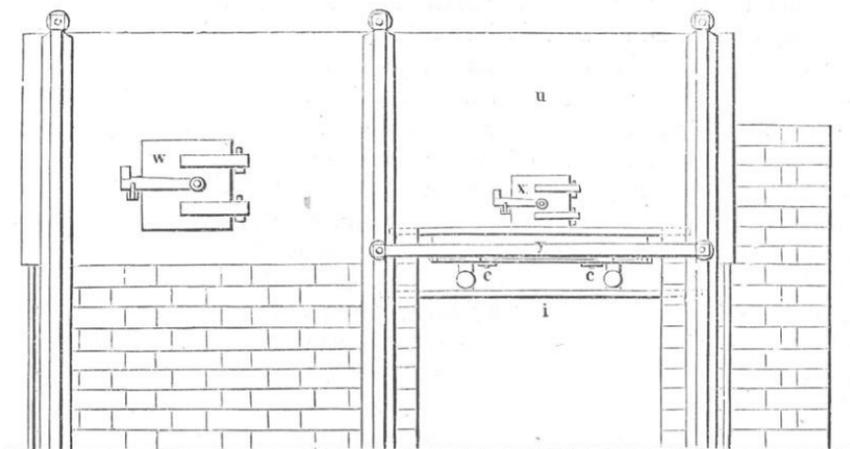
Als Beispiel mag die Anlage auf den Llanelly-Lead-Works gelten, welche Percy speciell beschrieben hat, und durch die Figuren 25 bis 30 (S. 118 bis 120) erläutert ist.

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*,

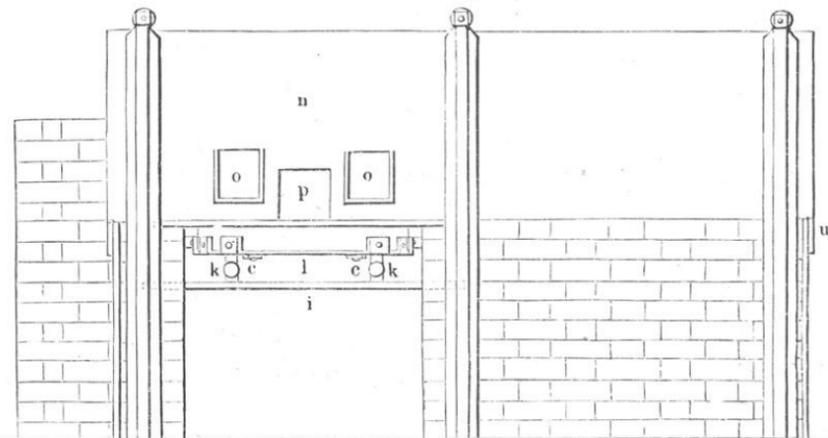
Fig. 25.



Vordere Ansicht.

welcher aus gleichen Stücken besteht, deren jedes zwei vorstehende Theile als Träger oder Stützen hat. Die Enden dieses Ringes werden von den

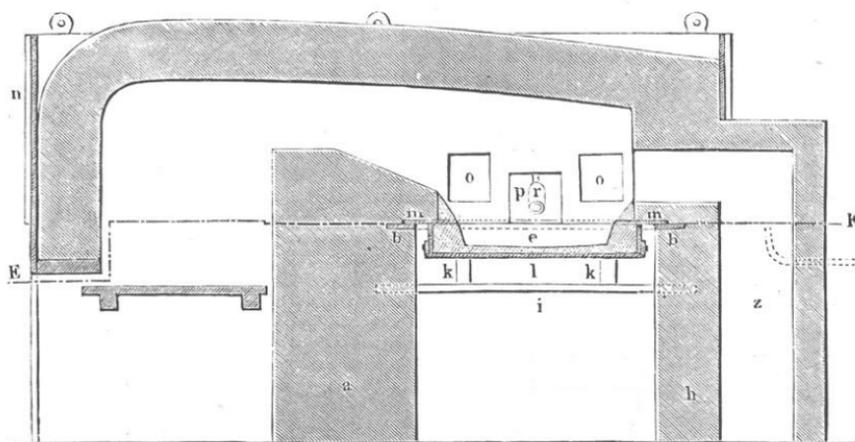
Fig. 26.



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 *u*, 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.

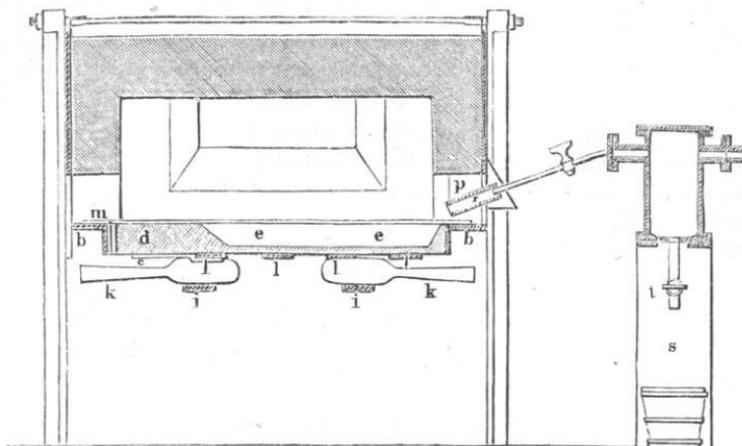
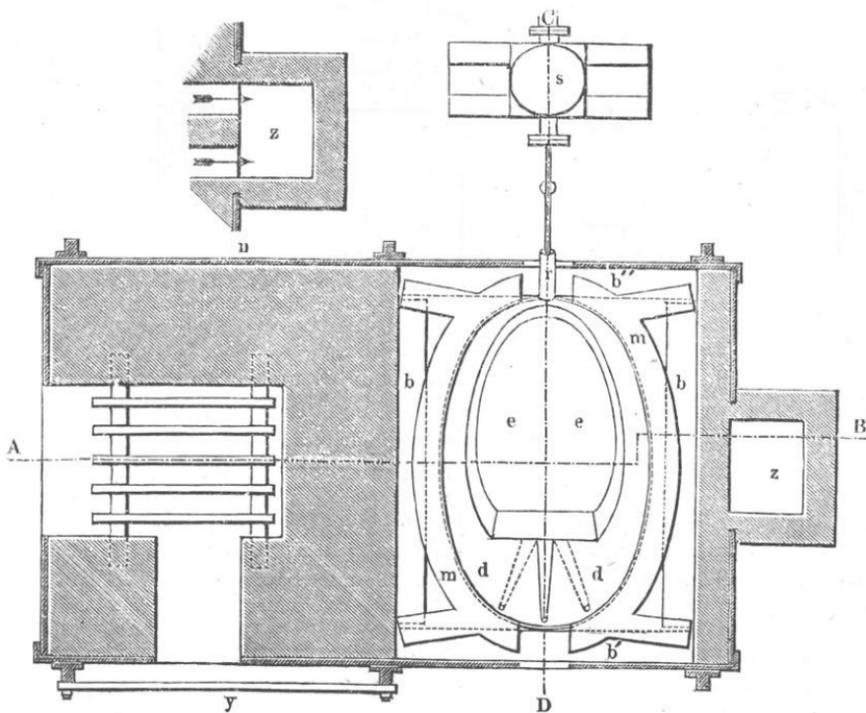
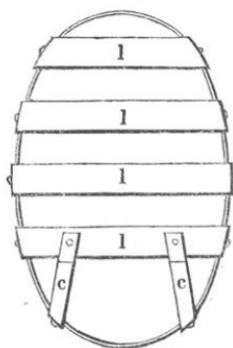
Querschnitt nach *CD* in Fig. 29.

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.

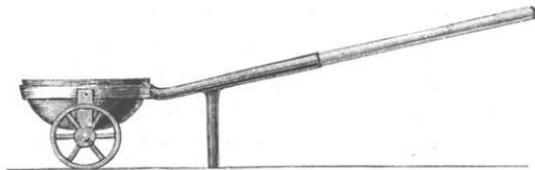
In den kreisförmigen Dampfreulator *s* strömt Dampf von 11·8 Kilo Spannung auf 0·025 Meter und aus ihm durch ein 0·019 Meter weites Rohr, dessen freies Ende auf 0·003 M. verengt ist, in den Apparat. Die Düse *r* hat eine solche Neigung, dass der Strom die Mitte der zweiten Querstange links treffen würde (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

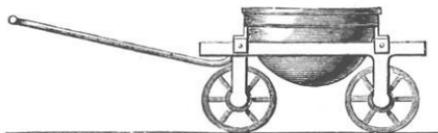
Fig. 31.



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.

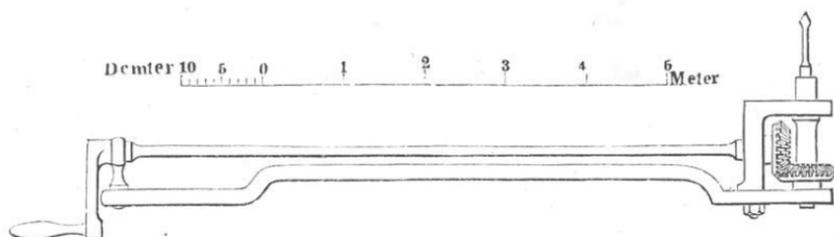
Die Arbeit auf dem Test setzt man bis zu einem gewissen Punkte der Concentration des Silbers im Blei fort, z. B. von 6 bis 7·6 T. Thln. bis zu 92 T. Thln. Dann wird es in einen grösseren Eisenkessel, Fig. 32, abgelassen, indem man, wie vorher angeführt, eine Oeffnung in den Bo-

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.

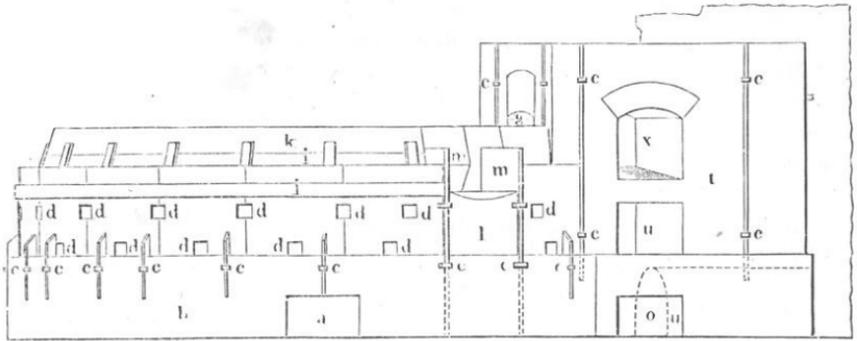
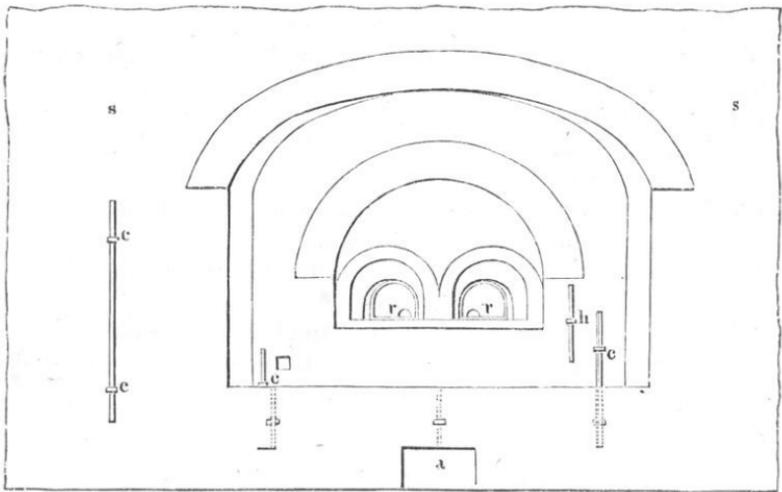


Fig. 35.



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.

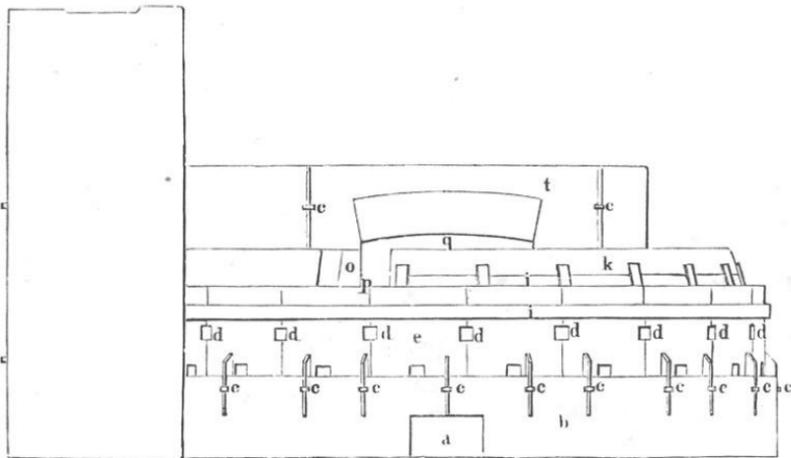
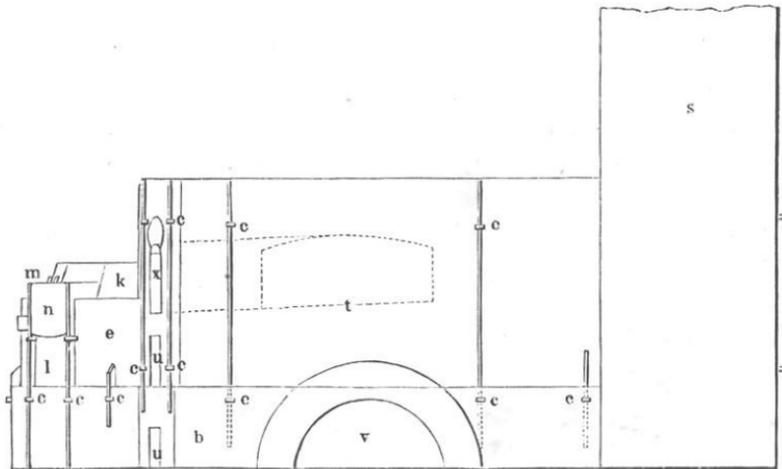


Fig. 37.

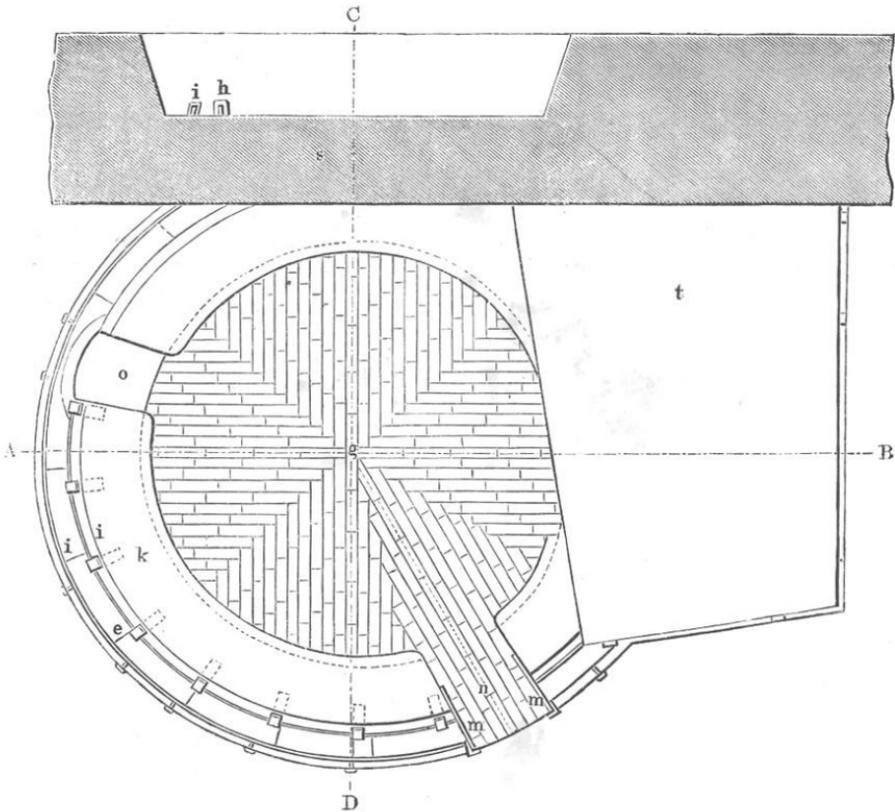


	I.	II.	III.	IV.
Kohlensaurer Kalk . . .	77·05	66·14	65·65	62·35 bis 68·28
Kohlensaure Magnesia . . .	2·12	2·22	1·84	0·81 „ 2·22
Kieselsäure	14·34	21·22	22·24	21·39 „ 23·06
Thonerde	3·44	6·41	5·39	5·30 „ 9·17
Eisenoxyd	3·69	4·04	4·88	3·21 „ 3·72

100·64 100·03 100

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.

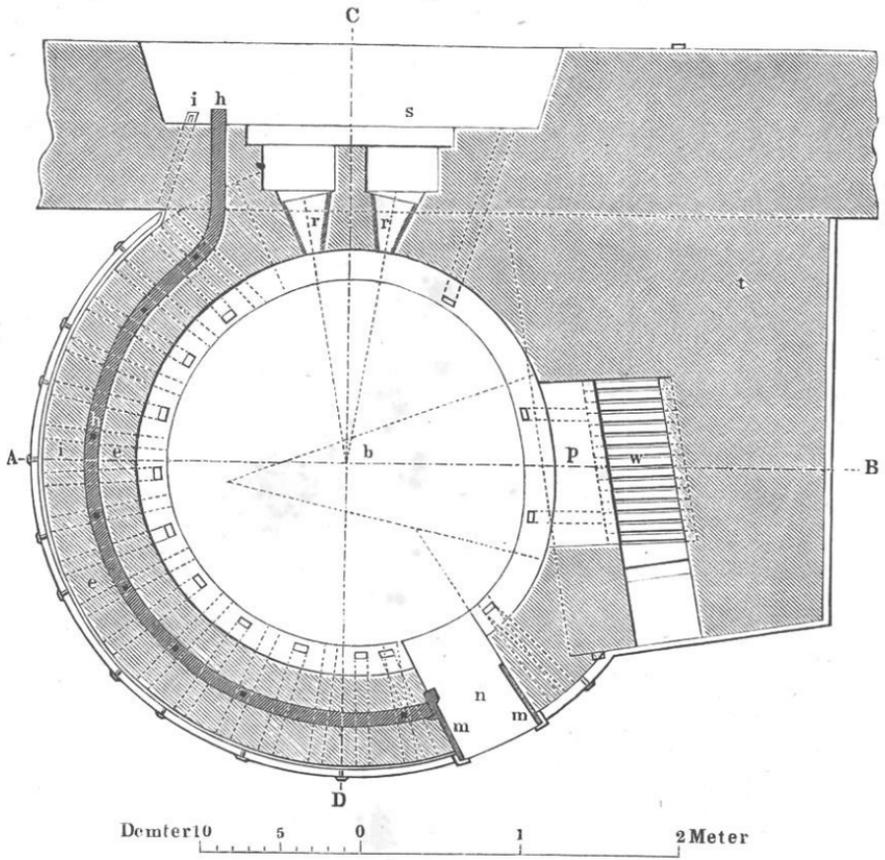
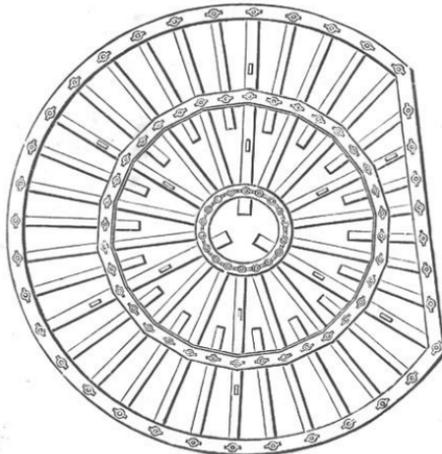


Fig. 43.



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.



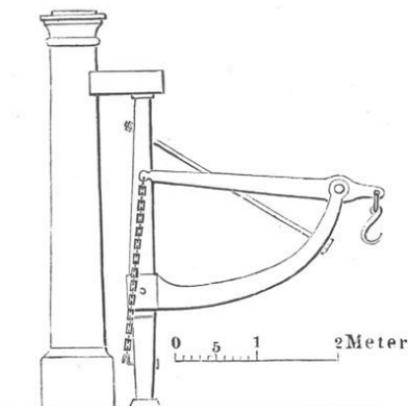
Fig. 45.



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 Glättarbeit. 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 tafelfartige 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. reducirt 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.

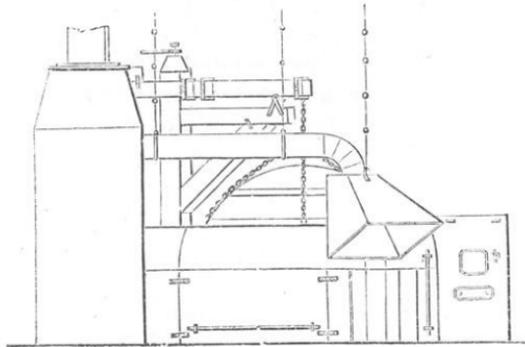
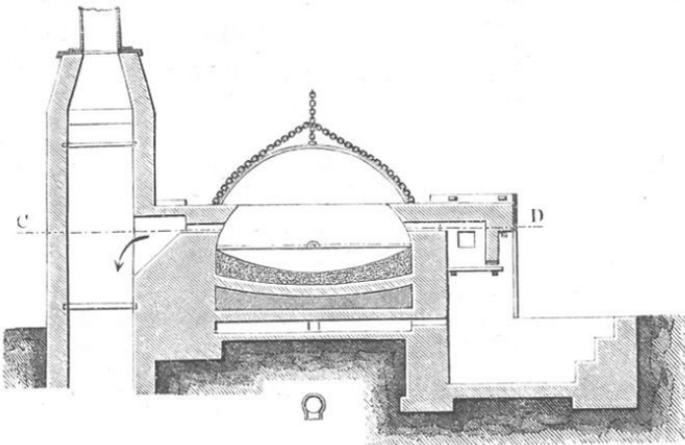


Fig. 49.



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.

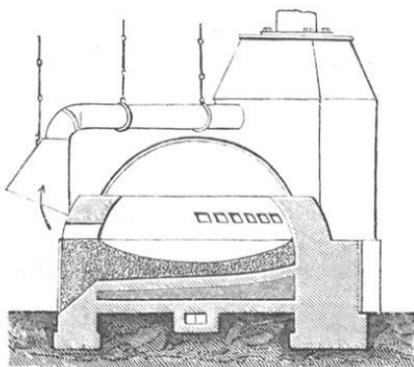
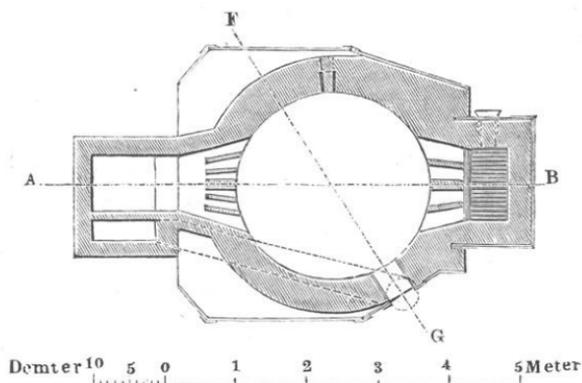


Fig. 51.



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 Arm-treiben 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	vom
	Armtreiben.	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,	993 "
Abstrich, Bleiasche	

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.