

Verbrauch steuerpflichtiger Materialien zur Bierbereitung im Reichssteuergebiet.

Etatsjahr	Getreide		Surrogate				Bier- production hl	Zu 1 hl Bier verbraucht		Zahl der Brauereien	
	im Ganzen 100 kg	geschrotenes Gerstenmalz 100 kg	im Ganzen 100 kg	Reis 100 kg	Zucker aller Art 100 kg	Sirup aller Art 100 kg		Malz und Reis kg	Surro- gate kg	gewerb- liche	nicht ge- werb- liche
1876	4 238 553	4 079 425	33 132	7823	20 195		20 873 379	20,3	0,12		
1877/78	4 157 193	4 006 208	25 946	5498	15 763	2258	20 360 491	20,4	0,10	10 281	1905
1878/79	4 156 896	4 006 421	21 702	3035	13 928	2113	20 371 925	20,4	0,09	10 117	1750
1879/80	4 074 484	3 928 764	18 168	2678	11 893	1757	19 984 613	20,4	0,08	10 457	1187
1880/81	4 307 944	4 154 597	21 387	3037	13 795	1669	21 136 031	20,4	0,09	10 374	1190
1881/82	4 300 995	4 156 045	22 823	3080	14 972	1695	21 315 982	20,2	0,09	10 068	1198
1882/83	4 469 280	4 328 286	22 611	3755	13 591	1598	22 113 180	20,2	0,09	9 797	1124
1883/84	4 725 731	4 578 015	24 659	4924	14 136	1584	23 391 919	20,2	0,08		10 703
1884/85	4 932 808	4 794 675	28 429	6224	15 554	1951	24 613 427	20,1	0,09		10 520
1885/86	4 875 006	4 733 616	30 450	6547	16 175	2319	24 290 689	20,1	0,10		10 365

Bierproduction der verschiedenen Länder Europas und in Nordamerika.

	Verbrauch		
	Production hl	absolut	
		hl	pro Kopf l
Großbritannien 1881	44 774 900	44 384 540	126,2
Deutsches Reich 1882/83	39 250 000	38 400 000	84,7
Oesterreich-Ungarn 1881/82	12 191 400	11 876 560	30,9
Belgien 1882	9 281 700	9 347 570	166,0
Frankreich 1882	8 305 700	9 193 430	23,0
Rußland 1882	7 200 000	7 206 000 (?)	8,8 (?)
Dänemark 1881/82	1 800 000 (?)	1 600 000 (?)	81,0 (?)
Niederlande 1880	1 741 000	1 741 000	42,0
Schweden 1881/82	1 700 000	1 700 000	37,0
Schweiz 1881/82	1 073 000	1 012 100	35,5
Norwegen 1881/82	700 000	620 000	34,3
Italien 1881	127 400	180 000	0,6
Summa der europäischen Staaten	128 145 100	127 261 200	—
Vereinigte Staaten von Nordamerika 1882	19 867 860	19 902 000	—

Stohmann.

Blei.

Geschichtliches¹⁾. Die Kenntniß des Bleies reicht weit ins Alterthum zurück und erwähnen schon dessen die drei ältesten Völker, die Aegyptier, Indier und Hebräer. In den Tributlisten des größten der Pharaonen, Thutmes III., welcher vor mehr als 3000 Jahren das Volk im Niltthale beherrschte, liest man von erbeutetem Blei. Bei den Indern diente das Blei (sisa, mulva) zu Amuletten und in Gestalt von Gewichten zum Spannen der

¹⁾ Zippe, Geschichte d. Metalle; Berg- u. Hüttenm. Jtg. 1880, S. 365 (Frank); 1881, S. 465 (Winer); Hofmann, Das Blei bei den Völkern des Alterthums in Birchom u. Holzkendorff's Sammlung gemeinverständl. wissenschaftl. Vorträge, 1885, Heft 472.

Fäden beim Weben, zum Reinigen des Silbers und zur Darstellung von Mennige als Schminke. In den heiligen Büchern der Juden wird des Bleies (ophereth, bedil) wiederholt Erwähnung gethan (z. B. im 2. Buch Mos. 15, 10). Das Bedil der Hebräer ist in der ältesten griechischen Uebersetzung des alten Testaments im 3. Jahrhundert v. Chr. meist durch *κασσίτερος* wiedergegeben, was man später mit Zinn übersetzte; es findet sich jedoch in jeder Uebersetzung für Bedil in einigen Fällen auch *μόλιβος*, welches Wort bei den Griechen ohne Zweifel unser jetziges Blei bedeutete. Zahlreicher sind die Nachrichten über die Verwendung des Bleies von den classischen Völkern des Alterthums, den Grie-

chen und Römern. Erstere gewannen dasselbe auf Rhodus, Cypern und namentlich in Laurion; letztere bezogen es nach Plinius, welcher das Blei, *Plumbum nigrum*, von Zinn als *Plumbum candidum* oder *album* unterscheidet, aus Spanien, Gallien und England, hatten auch selbst Bleigruben bei Iglestas in Sardinien. In Deutschland sind alte Bleiwerke im Lahn- und Siegtal und in der Eifel von den Römern betrieben. Wegen seiner Zähigkeit spielte das Blei eine Rolle bei den Alten zur Befestigung von Bronze- und Eisenklammern in Quadern, als Reifen um irdene Weinfässer, als Draht zum Festhalten der Haarlocken, wegen seiner Schwere an Angeln, zum Schleudern (*glans missilis*, Schleudereichel der Römer), in den Riemen der Ringkämpfer und zu Gewichten; bei den Römern hauptsächlich zu Bleiröhren für Wasserleitungen (*fastulae* im Gegensatz zu *tubuli*, Thonröhren), in Gestalt dünner Platten zum Einritzigen von Schriftzeichen mit Metallgriffeln, zu Marken (*tesserae*) für den Eintritt in Versammlungen, Schaustellungen zc., zu Plomben (*piombi*), Amuletten u. a.

Die alten chemischen Philosophen gaben dem Blei das Zeichen des Saturnus, wovon dieser erst, traurig, finster und langsam, so sei jenes aschefarbig, traurig und träge in jeder chemischen Operation; wie der Saturn seine Söhne verschlinge, so zerstöre und benage das Blei alle Metalle.

Vorkommen. Das wichtigste Erz für die Bleigewinnung ist der Bleiglanz, welchen zuweilen Weißbleierz, Pyromorphit und Bleivitriol begleiten. Das Weißbleierz kommt zuweilen in hinlänglicher Menge vor, um für sich oder gemeinschaftlich mit Bleiglanz zur Bleigewinnung verwandt zu werden, seltener Bleivitriol und Pyromorphit, sowie Rothbleierz (chromsaures Blei) und Gelbbleierz (molybdänsaures Blei).

Spuren von Blei sind im Meerwasser, einigen Mineralwässern, sowie in einigen Pflanzen gefunden worden.

1) Der Bleiglanz¹⁾, PbS mit 86,57 Pb, scheint den Alten bereits bekannt gewesen zu sein, doch dauerte es lange, bis man seine Zusammensetzung richtig erkannte. Der Bleiglanz kommt im tesserale System krystallisiert, derb-, grob- und feinkörnig abgesondert, eingesprengt, zerfressen, zerhackt zc. vor; Farbe röthlich-bleigrau, zuweilen bunt angelaufen auf Flächen einzelner Gestalten; Strich graulichschwarz, stark metallisch glänzend, Bruch muschelig, selten zu beobachten; Theilbarkeit sehr vollkommen hexaedrisch; milde, Härte 2,5; spec. Gew. 7,5 bis 7,6; verküstert vor dem Löthrohr auf Kohle, schmilzt unter Entwicklung von schwefliger Säure und giebt in der Reductionsflamme, namentlich bei Zusatz von Soda oder Cyankalium, ein Bleikorn nebst gelbem Bleibefschlag, welcher mit einem weißen Saum von schwefelsaurem und kohlen-saurem Blei umgeben ist. Auch bei einem Antimon-gehalt bildet sich ein solcher weißer Anflug.

¹⁾ Auffindung von Bleiglanz in Mineralien, in Ber. d. deutsch. chem. Ges. 6, S. 1263; Bestimmung des Bleiglanz nach dem specifischen Gewichte in Berg- u. hüttenm. Ztg. 1878, S. 150; Vorkommen: v. Dechen, zollver. Deutschl.

Der Bleiglanz schmilzt, schwerer als Blei, in starker Rothgluth zu einer dickflüssigen, Thontiegel rasch durchdringenden Masse und ist flüchtiger als schwefelsaures Blei. Nur von concentrirten Säuren zerlegbar, löst sich derselbe in Chlorwasserstoffsäure in Kochhitze unter Schwefelwasserstoffentwicklung und Absatz von nadel-förmigem Chlorblei beim Erkalten der Lösung; geht beim Behandeln mit Salpetersäure, je nach deren Concentration, bald in salpetersaures Blei unter Abscheidung von Schwefel über (bei etwas verdünnter Säure), bald im Wesentlichen in schwefelsaures Blei, ohne daß sich viel Blei auflöst (bei rauchender Säure), bald neben Abscheidung von Schwefel und Bleisulfat in salpetersaures Blei (bei mittlerer Stärke der Säure). Beim Behandeln mit verdünnter erhitzter Salzsäure und Zink scheidet sich alles Blei metallisch aus dem Bleiglanz ab. Meist hat der Bleiglanz einen Silbergehalt, von isomorphem Schwefelsilber, Ag_2S , herrührend. Derselbe schwankt am gewöhnlichsten zwischen 0,01 und 0,03 Proc., steigt jedoch zuweilen bis 0,5 Proc., selten bis zu 1 Proc. Ein größerer Silbergehalt der Bleierze rührt meist von eingesprengten Silbererzen her, obgleich es auch reine Bleiglanze mit bis 2,5 Proc. (Sachsen), selbst bis 3,4 Proc. Silber (Peru) giebt. Bei der mechanischen Aufbereitung werden dem Bleiglanze beigemengte Silbererze¹⁾ leichter fortgespielt als dieser, während das isomorphe Schwefelsilber mit letzteren vereinigt bleibt. Um Kenntniß von der Art des Silbervorkommens zu erlangen, braucht man das feingepulverte Erz nur mit Cyanalkaliumlösung zu behandeln, welche isomorphes Schwefelsilber unberührt läßt, aus beigemengten Silbererzen aber das Silber ganz oder größtentheils ansieht. Viele Bleiglanze enthalten auch Spuren von Gold. Zuweilen ist der klein- und feinkörnige Bleiglanz reicher an Silber, als der blätterige und grobspeißige, ferner der lichte blei- und stahlgraue ärmer, als der nicht sehr lichte rein bleigraue. Bleiglanz aus Gängen ist meist silberreicher, als aus Lagern. In manchen grobkörnigen englischen Lagerbleiglanzen sinkt der Silbergehalt auf 0,005 bis 0,002 Proc. Außer mit Schwefelsilber ist das Schwefelblei auch noch mit anderen Schwefelmetallen isomorph, z. B. mit Schwefelkupfer (*Cupropolumbit* und *Alifonit* bestehen aus PbS und Cu_2S); Bleiglanze von Příbram und vom Oberharze enthalten resp. 2,2 bis 3,6 und 3,3 Proc. ZnS . Mit elektronegativen Schwefelmetallen bildet Schwefelblei eine ganze Reihe von Mineralien, von denen einige beim Antimon (S. 1049), aufgeführt sind. Die Aranyidraer Erze²⁾ bestehen größtentheils aus *Jamefonit*, $Pb_2Sb_2S_3$.

Der Bleischweif, früher für eine Verbindung von Schwefelblei mit Schwefelantimon gehalten, ist dichter Bleiglanz, der sich durch seine weißlich bleigraue Farbe und den ebenen bis flachmuscheligen Bruch auszeichnet. Spec. Gew. 7,2.

Mulmiger Bleiglanz ist feinschuppig, dunkelbleigrau, metallisch schimmernd und zerreiblich.

Der reine derbe Bleiglanz wird unter dem Namen

¹⁾ Berg- u. hüttenm. Ztg. 1885, S. 137; Nachweisung von Silber, Dingl. Journ. 244, 87.

²⁾ Berg- u. hüttenm. Ztg. 1883, S. 589.

Alquifoux (Glasererz) zur Töpferglasur angewandt.

Analysen von Bleiglanz:

	Blei	Silber	Eisen	Zink	Schwefel
a)	85,13	—	0,50	—	13,02
b)	79,60	7,00	—	—	13,40
c)	81,80	—	—	3,59	14,41
d)	83,61	—	—	2,18	14,18

a) und b) Bleiglanz von Schemnitz nach Thomson und Deudant; c) und d) desgleichen von Příbram nach Lerch.

Rammelsberg fand einen Bleischweif von Bockswiese bei Clausthal zusammengesetzt aus 95,85 Schwefelblei, 3,34 Schwefelzink, 0,54 Schwefeleisen und 0,30 Schwefelantimon.

Der Bleiglanz kommt hauptsächlich auf Gängen und Lagern in verschiedenen Gebirgsformationen in Gesellschaft von mannigfaltigen anderen Erzen, z. B. Gold-, Silber-, Kupfer-, Zink-, Antimon-, Eisen-, Arsenerzen zc., sowie in Begleitung der verschiedensten Gangarten (Quarz, Kalkspath, Flußspath, Braunspath, Schwerspath u. a.) vor. Er findet sich auf Gängen, z. B. im Granit in Spanien, im Oneis zu Freiberg mit gebiegen Silber, Glaserz, Rothgültigerz, Fahlerz, Kupferkies, Kupferglanz, Schwefelkies, Zinkblende, Arsenkies, Quarz, Braunspath, Schwerspath, Kalkspath zc.; im Silur auf Sardinien¹⁾; im kristallinischen Schiefergebirge am Oberharze, in Cornwallis, im Kaukasus, im Uebergangsbirge und Steinkohlengebirge in England und Schottland; lagerartig im Muschelfalk und Dolomit der Gegend von Tarnowitz, im Kärnthner Kalksteingebirge; im Gemenge mit Schwefelkies, Kupferkies, Zinkblende, Quarz und dichtem Baryt im Rammelsberge bei Goslar; eingewachsen und eingesprengt im Buntsandstein der Eifel (Sanderz oder Rnotenrz); auf Putzen an der Sierra de Gador in einer dem Uebergangsbirge untergeordneten Dolomitmasse; in Nordamerika, besonders in Missouri, in einem aufgeschwemmten rothen Thone. Nutzbare Bleierzlagerstellen finden sich besonders noch in Frankreich (Poullaouen, Huelgoat, Villeforte, Vialas), in Savoyen (Pezay und Macot), Belgien (Bedrin), in Schweden (Fahlun) u. a.

Bei der Verhüttung des Bleiglanzes ist ein Eisengehalt nicht schädlich; Kupfer macht die Prozesse complicirter und zieht die Qualität des Bleies herab, sowie auch Arsen und Antimon, welche sich beim Raffiniren des Bleies nur mit Verlust an letzterem entfernen lassen. Schon 6 Proc. Blende im Bleiglanz erschweren dessen Zuzugemachung. Man unterscheidet für letztere wohl reiche Erze mit 60 bis 85, mittelreiche mit 40 bis 60 und arme mit 25 bis 40 Proc. Blei; nach den Gangarten: reine Erze mit nicht mehr als 1 bis 2 Proc. Kieselsäure und 3 bis 5 Proc. fremden Schwefelmetallen; Erze mit fremden Schwefelmetallen des Kupfers, Zinks und Eisens und mehr als 4 bis 5 Proc. Kieselsäure; quarzreiche Erze und unreine mit größeren Mengen Arsen und Antimon.

2) Bleispath, Weißbleierz, $PbCO_3$ mit 83,49 Bleioxyd, (77,53 Pb), und 16,51 Kohlenäure, und das Gemenge desselben mit Kalk, Thon, Eisenoxyd zc.,

die Bleierden, werden, wo sie in größerer Menge vorkommen, z. B. in der Eifel, am Altai, in Spanien, im Laurion, im Mississippithal zc., als Bleierz betrachtet und zur Gewinnung des Bleies und zuweilen zugleich mit zum Silberausbringen benutzt. Zu Cromford Moor in Derbyshire findet sich unter dem Namen Linottes (von seiner Hänflingfarbe) ein schmelzwürdiges Gemenge von Weiß- und Grünbleierz. Zu Leadville¹⁾ in Colorado findet sich Weißbleierz mit 20 bis 60 Proc. Blei und 600 bis 20 000 g Silber in der Tonne, letzteres als Chlor Silber vorhanden. Bleizinkerz kommt in Argentinera, Spanien, vor. Der Bleispath krystallisirt rhombisch, Bruch muschelig ins Unebene, Wachs- bis Demantglanz, weißer Strich, durchsichtig bis durchscheinend, von starker doppelter Strahlenbrechung; farblos, schneeweiß, gelblichweiß, gelblich, aschgrau, zuweilen bräunlich, selten durch Kupfer grün und blau gefärbt; zuweilen von bleigrauem metallischem Ansehen; etwas spröde, Härte 3,5; spec. Gew. 6 bis 6,6; verknüpfert auf Kohle stark, färbt sich gelb, giebt ein Bleiforu und einen gelben Bleibeschlag mit weißem Saum von kohlen saurem Blei; in Salpetersäure leicht auflöslich. Findet sich krystallisirt, nierenförmig, zellig, zerfressen, derb, eingesprengt auf den Lagerstätten des Bleiglanzes in oberen Teufen und ist ohne Zweifel durch Zersetzung von Bleiglanz entstanden. Die Kohlenäure dürfte von Kalkspath geliefert sein, welcher wahrscheinlich durch Einwirkung der aus der Zersetzung von Schwefelkies hervorgegangenen Schwefelsäure zerlegt wurde. Zuweilen hält die auf gleiche Weise entstandene Bleierde noch unzersetzte Kerne von Bleiglanz ein. Mit dem Weißbleierz kommen Kupferkies, Schwefelkies und andere theils geschwefelte, theils oxybirte Metalle vor. War dasselbe aus silberhaltigem Bleiglanz entstanden, so kann es einen geringen Silbergehalt besitzen, selten mehr als 0,1 Proc.

Von ähnlichen Mineralien unterscheidet sich das Weißbleierz meist durch sein größeres specifisches Gewicht; Scheelt, Schwerspath, Celestin, Gips und Bleivitriol brausen nicht mit Säuren und geben bis auf letzteren vor dem Löthrohr mit Soda keine Bleikügelchen und keinen Bleibeschlag.

Unter ähnlichen Verhältnissen wie Weißbleierz findet sich das Schwarzbleierz, ein Gemenge von kohlen saurem Blei mit etwas Kohle. Ein bedeutender Kieselsäuregehalt im kohlen sauren Blei erschwert dessen Verschmelzung.

Analysen von Weißbleierz, Bleierde und Schwarzbleierz:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Kohlenäure	15,50	15,00	16,492	12,00	10,00	94,233	79,00
Bleioxyd . . .	84,50	73,50	83,508	66,00	48,25		
Kieselsäure . .	—	8,00	—	10,50	29,00	1,070	—
Thonerde . . .	—	2,66	—	4,75	5,25	2,200	—
Eisenoxyd . .	—		—	—	2,25		
Manganoxyd	—	—	—	—	—	—	—
Kalkerde und Eisenoxyd . .	—	—	—	—	0,50	—	—
Kohle	—	—	—	—	—	—	2,00
Wasser	—	—	—	2,25	4,00	2,566	—

¹⁾ Berg- u. Hüttenm. Jtg. 1873, S. 418; 1879, S. 446; 1880, S. 319, 381; 1881, S. 295; 1882, S. 187; 1884, S. 236; 1885, S. 519; 1886, Nr. 1.

¹⁾ Ernst, Die Montanindustrie Italiens, 1882, S. 42.

1. und 2. Weißbleierz von Nertschinsk, durchsichtig und durchscheinend, nach John; 3. desgl. vom Griesberge in der Eifel nach Bergemann; 4. Bleierde von Tarnowitz nach John; 5. desgl. von Call in der Eifel nach Demselben; 6. desgl. ebendaher nach Bergemann; 7. Schwarzbleierz nach Pampadius.

3) Bleivitriol, Anglesit, $PbSO_4$ mit $73,54 Pb$ (68,3 Pb) und $26,46 SO_3$. Krystallisirt rhombisch, Diamant- oder Glasglanz, weißlich durchscheinend bis undurchsichtig; Bruch muschelrig, spröde; spec. Gew. 6,26 bis 6,29; Härte 2,75 bis 3. Schmilzt vor dem Löthrohr auf Kohle im Oxydationsfeuer zur klaren, nach der Abkühlung zur milchweißen Perle, welche im Reductionsfeuer unter Entwicklung von schwefeliger Säure zu Blei reducirt wird. Letzteres tritt mit Soda rascher hervor. Das erst in starker Glühhitze schmelzende Sulfat ist von allen Sulfaten der schweren Metalle das beständigste und verliert erst in hohen Temperaturen (Weißglühhitze) an 20 Proc. Schwefelsäure. Von ähnlichen Mineralien braust Weißbleierz mit Säuren, Gelbbleierz giebt mit Salpetersäure Molybdänsäure, Schwerspath ist viel härter; Apatit und Blende lösen sich in Säuren; Rothbleierz zeigt hyacinthrothe Farbe und orange gelben Strich.

Das Mineral findet sich, meist am Ausgehenden von Bleiglanzlagern, in schmelzwürdiger Menge z. B. in Spanien, Australien, Pennsylvanien, auf Sardinien und Anglesea, in den Bleierden von Laurion, in Arizona ¹⁾ u. a.

Durch unterschwefligsaures Natrium läßt sich schwefel-saures Blei aus einem Gemenge mit Bleiglanz ausziehen.

4) Pyromorphit (Grün-, Bunt-, Braunbleierz), $3 Pb_3 P_2 O_8 + PbCl_2$ mit 76,2 Pb (zuweilen arsenhaltig), und Mimetesit, $3 Pb_3 As_2 O_8 + PbCl$ mit 69,5 Proc. Pb. In beiden Mineralien können sich die Säuren vertreten und ein Theil des PbO durch CaO , sowie das $PbCl_2$ durch $CaFl_2$ ersetzt sein, wodurch aus dem Grünbleierz die Varietäten des Polysphärits, Miesits und Nüssierits, aus dem Mimetesit die des Heddyphans, $3 (Pb, Ca)_3 (P, As)_2 O_8 + PbCl_2$ entstehen. Das Grünbleierz, häufiger als Mimetesit vorkommend, krystallisirt hexagonal, hat Fett- oder Glasglanz; Bruch muschelrig bis uneben, durchscheinend; farblos, grün, braun oder gelb. Spec. Gew. 6,5 bis 7,0. Schmilzt vor dem Löthrohr zu einer polyedrischen Kugel, in der Reductionsflamme wird metallisches Blei oder Phosphorblei abgeschieden. Unterscheidet sich von ähnlichen Mineralien leicht durch Farbe und specifisches Gewicht; Weißbleierz braust mit Säuren und giebt leicht Bleifügelchen vor dem Löthrohr; Apatit ist halb so schwer, meist härter und unschmelzbar. Findet sich u. A. in Cornwall zu Leadhill und zu Wanlockhead in Schottland, in gewinnungswürdiger Menge im Banat und im Gemisch mit Weißbleierz zu Tromsford (s. oben), zu Génohac (Mlais) mit 37 Proc. Blei und 16 g Silber in 100 kg Blei.

Seltener Bleimineralien sind noch:

4) Gelbbleierz (Wulfenit, Bleigelb, Molybdänbleispath), $PbMoO_4$ mit 57 Pb, krystallisirt hexagonal,

Härte 1 bis 1,5; spec. Gew. 4,6 bis 4,9, farblos, wachs- und pomeranzengelb, auch wohl olivengrün, Strich weiß, Fett- und Diamantglanz, durchscheinend; verknistert vor dem Löthrohr und giebt mit Soda ein Bleikorn, giebt mit concentrirter Salzsäure unter Ausscheidung von Chlorblei eine grünliche Flüssigkeit, welche verdünnt beim Umrühren mit einem Eisenpatel blau wird, desgl. wenn man das Pulver in einer Porzellanschale mit Schwefelsäure aufschleift, Alkohol zusetzt und erkalten läßt. Findet sich zu Bleiberg in Kärnten, Annaberg in Oesterreich, Příbram in Böhmen zc.

5) Rothbleierz (Roxoit, Kallochrom), $PbCrO_4$ mit 63,2 Pb, krystallisirt monoklinisch, hyacinth- bis morgenroth, pomeranzengelber Strich, spec. Gew. 6, Härte 2,5 bis 3, demantartiger Glasglanz, durchscheinend. Vor dem Löthrohr zerknistert, giebt mit Soda auf Kohle Bleikorn und Bleibeschlag, mit Borax eine smaragdgrüne Perle und mit Salzsäure eine grüne Lösung unter Ausscheidung von Chlorblei. Findet sich zu Moldowa im Banat, zu Beresowsk zc. Ist mit Realgar, Zinnober und Rothgültiger zu verwechseln; die beiden letzteren sind aber schön cochenilleroth, Rothgültiger giebt vor dem Löthrohr weiße Dämpfe und ein Silberkorn; Zinnober und Realgar lassen sich verflüchtigen und letzteres hat ein viel geringeres specifisches Gewicht. Das basische Bleichromat (Melanochroit), $Pb_3 Cr_2 O_9$ mit 70,8 Pb, hat einen orangerothen Strich und verknistert nicht vor dem Löthrohr.

Sonstige bleihaltige Mineralien sind aufgeführt in Plattner-Richter's Probirkunst mit dem Löthrohre 1878, S. 323.

Bleiproduction ¹⁾. Dieselbe betrug etwa im Jahre 1881: Europa 326 500 Tonnen (Spanien 120 000, Deutschland 90 000, England 67 000, Frankreich 15 000, Italien 10 000, Griechenland 9 000, Belgien 8 000, Oesterreich-Ungarn 6 000, Rußland 1 500 Tonnen), Vereinigte Staaten 110 000 Tonnen, Mexico, Südamerika, Canada und Australien 3 500 Tonnen; also Production auf der Welt, ohne China und Japan, 440 000 Tonnen. Für 1884 wird die Gesammtbleiproduction der Welt auf 450 000 bis 500 000 Tonnen geschätzt und zwar letzterer Zahl näher als ersterer. Davon producirten Deutschland 94 101 Tonnen Blei und 4 713 Tonnen Glätte, Nordamerika 139 897 Tonnen Blei ²⁾. Der Preis der Metalle pro Kilogramm und in Mark stellte sich 1884 in der S. 1050 angegebenen Reihenfolge des Werthes ³⁾.

Probiren der Bleierze ⁴⁾. Die zur Hütte gelieferten Bleierze werden auf ihren Blei- und Silber-

¹⁾ Berg- u. hüttenm. Ztg. 1882, S. 188, 568; 1883, S. 213; 1884, S. 348; 1885, S. 233; Deutsche Bleiindustrie in Verhandl. d. Ver. zur Förderung des Gewerbestreikes, Berlin 1881, S. 503 (Wedding).

²⁾ Berg- u. hüttenm. Ztg. 1882, S. 567; 1884, S. 389; 1885, S. 77; Oesterr. Ztschr. 1882, Nr. 43.

³⁾ Berg- u. hüttenm. Ztg. 1885, S. 220.

⁴⁾ Walling, Probirfunde. Braunschweig, Vieweg u. Sohn, 1879; Kerl, Probirbuch. Leipzig, Felix, 1880; Kerl, Metallurgische Probirkunst. Leipzig, Felix, 1882; Walling, Fortschritte im Probirwesen. Berlin, Springer, 1887; Kerl, Beiträge zur metallurgischen Probirkunst. Leipzig, Felix, 1887.

¹⁾ Berg- u. hüttenm. Ztg. 1884, S. 87.

gehalt, zuweilen auch auf ihren Kupfergehalt probirt, um ihren Werth danach zu bestimmen und eine Controle beim Metallausbringen im Großen zu haben. Kommt das Erz in Stücken zur Anlieferung, so wird denselben zunächst, wenn solches nicht schon vorhanden, durch Zerkleinern (Walzen, Pochen) und Sieben ein möglichst gleichmäßiges Korn, z. B. Wallnußgröße, gegeben und aus der Masse ein oblonger Haufen von $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ m Höhe gebildet. Durch diesen legt man der Länge und Quere nach mittelst einer Schaufel bis auf den Boden nieder Furchen, zerkleinert das Herausgeschauelte weiter, macht daraus wieder einen oblongen Haufen, legt Furchen durch denselben und fährt mit der Zerkleinerung und Verjüngung des Haufwerks fort, bis man eine zur Untersuchung erforderliche Menge Probirgut ($\frac{1}{2}$ bis 1 kg) erhalten hat (Kreuzungsprobe). Bei Schlichform nimmt man, wie z. B. am Oberharze, beim Abwägen der Schliche von jeden verwogenen 50 kg mittelst eines Löffels eine Probe und mengt das Probirgut sorgfältig. In Freiberg wird von je 100 kg abgewogenen Erzes mittelst eines gestielten halben hohlen Cylinders von Eisenblech aus der Mitte der Masse heraus ein kleiner Theil von $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{4}$ kg herausgenommen, auf zwei neben einander stehende Tröge geschüttet und damit fortgefahren, bis die ganze Post verwogen ist. Zunächst wird der Rässegehalt in dem Probirgute dadurch bestimmt, daß man größere Quantitäten davon nach einem verjüngten Centnergewichte zc. abwägt und in einer oblongen, ovalen oder runden, 0,12 bis 0,15 m weiten Trockenpfanne von Eisen oder Kupferblech einer Temperatur von etwa 100° C. so lange aussetzt, bis zwei einige Zeit nach einander vorgenommene Wägungen keine Gewichtsdivergenz mehr geben. Die Trockenpfannen werden auf eine erwärmte Platte oder in ein Gerüst über dem Stubenofen gestellt und die Proben mit einem Spatel so vorsichtig umgerührt, daß kein Verstäuben stattfindet. Beschlägt eine über die Pfanne gehaltene kalte Glasplatte nicht mehr mit Wasserdämpfen, so ist der Inhalt derselben trocken. Da nur das adhärirende Wasser entfernt werden soll, so genügt Kochtemperatur des Wassers zum Erhitzen. Bei höherer Temperatur reißen die sich heftig entwickelnden Wasserdämpfe feines Mehl mit weg, es verbrennt Schwefel, etwa eingemengtes Holz verkohlt und es entstehen falsche Resultate. In Freiberg ist der Rässprobircentner (100 Pfd.) = 75 g und man bestimmt den Rässegehalt bis auf 0,5 Pfd., desgleichen auf dem Oberharz.

Vesuf Zurichtung des Probirmehls für die Metallproben wird das nasse Probirgut wie bei der Rässprobe völlig getrocknet und in einer eisernen Reibschale so fein gerieben, daß Alles durch das verdeckte Probirsieb mit 14 bis 20 Pöchern auf 1 cm hindurchgeht. Entzieht das Erz gediegen Silber, Glaserz oder ähnliche geschmeidige Mineralien beigemengt, so bleiben dieselben theilweise im Siebe zurück. Man reibt dann diese Rückstände so lange mit neuen Quantitäten von dem schon durch das Sieb hindurchgegangenen Schliche in der Reibschale, bis derselbe ebenfalls durch das feine Probirsieb geht. Läßt sich dieses, z. B. bei weichen Gangarten, nicht vollständig erreichen, so probirt man Siebfeines und nicht dem Siebe Zurückgebliebenes jedes für sich und be-

rechnet die gefundenen Gehalte auf das ganze angewandte Probirgut. Damit das Probirmehl möglichst homogen wird, mengt man dasselbe nochmals in der Reibschale und läßt es noch einige Male durch ein grobes Drahtsieb laufen.

I. Trockene Bleiprobe. Die Bleiprobe auf trockenem Wege sind im Allgemeinen mangelhaft, indem die besten Probirmethoden den Gehalt schwanken und stets zu niedrig angeben. Diese Mängel haben ihren Grund in der Flüchtigkeit des Bleies, sowie hauptsächlich in der Anwesenheit von Substanzen im Erze, welche sich mit dem Blei legiren und dann dessen Gewicht zu hoch erscheinen lassen, z. B. Gold, Silber, Kupfer, Antimon, Arsen. Letztere beiden Stoffe disponiren außerdem noch das Blei zur Verschlackung durch Bildung von Schwefelsalzen, welche als elektropositive Bestandtheile Schwefelblei, als elektronegative Schwefelantimon und Schwefelarsen enthalten. Gemenge von Bleiglanz und Fahlerzen, Bournonit und ähnlichen Mineralien lassen sich aus diesem Grunde gar nicht auf Blei trocken untersuchen und es muß der nasse Weg theilweise mit zu Hülfe genommen werden.

Die Auswahl des Probirverfahrens für ein vorliegendes Bleierz oder bleisches Product richtet sich zunächst danach, ob das Blei in demselben im geschwefelten oder oxydirten Zustande vorkommt.

A. Bei geschwefelten Bleiverbindungen sind drei Fälle zu unterscheiden: a) der Bleiglanz enthält neben wenig erdigen Bestandtheilen keine oder nur wenig fremde Schwefelungen (Kupferkies, Schwefelkies, Zinkblende u. dergl.); b) es sind viele solcher Schwefelungen vorhanden; c) es finden sich in vorwaltender Menge erdige Bestandtheile darin (Fluthafter).

Es lassen sich diese Zustände meist besser erkennen, wenn das Probirgut in Stücken vorliegt, als wenn es in Pulverform vorhanden ist. In letzterem Falle kann eine Schlammprobe auf einem Holztrög bei Anwendung einer Lupe wichtige Aufschlüsse über die Natur der metallischen Beimengungen geben.

1) Probirmethoden für geschwefelte Bleierze, welche wenig oder gar keine fremden Schwefelungen enthalten.

Die hierher gehörigen Methoden beruhen darauf, daß man den Bleiglanz seltener durch Eisen oder Alkalien allein, als gleichzeitig durch Eisen und Alkalien entschweifelt, auch durch einen Kohlenzusatz zur Reduction der Alkalien und dadurch zur Beförderung ihrer entschweifenden Wirkung beiträgt, oder den Kohlenzusatz ganz wegläßt. Zu viel Kohle veranlaßt Strengflüssigkeit. Die kohlehaltigen Substanzen erhalten auch eine reducirende Atmosphäre im Tiegel und verhüten eine Oxydation des gebildeten Schwefeleisens zu oxydirtem Eisen, welches die Tiegelwände stark angreift und beim Ausgießen der Proben zum Zurückhalten von Bleitheilen beiträgt. Mit dem Bleiglanz etwa vorkommendes Weißbleierz oder Bleivitriol werden von den kohligten Substanzen reducirt. Durch die Alkalien allein oder bei gleichzeitiger Anwendung von geeigneten Zuschlägen, wie Glas und Borax, werden die im Erze vorhandenen Erden verschlackt. Kommen fremde Schwefelungen, Kupferkies, Schwefelantimon, Zinkblende zc., mit dem

Bleiglanz vor, so werden dieselben von den Alkalien und dem Eisen ebenfalls theilweise zerlegt und ihre Radicale gehen ins Blei; auch geben dieselben Veranlassung zur Bildung von Schwefelsalzen, welche Schwefelblei in der Schlacke zurückhalten. Von den alkalischen Verbindungen

Fig. 298.

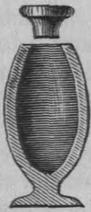
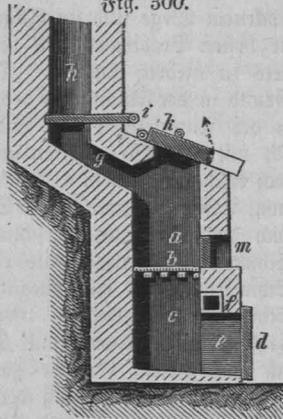


Fig. 299.



Fig. 300.



kommen hauptsächlich Potasche (bei 885° schmelzend) und entwässerte Soda (bei 810° schmelzend) zur Anwendung. Der Kohlenstoff wird entweder in Gestalt von Kohlenstaub der Potasche beigemischt oder zweck-

Fig. 301.

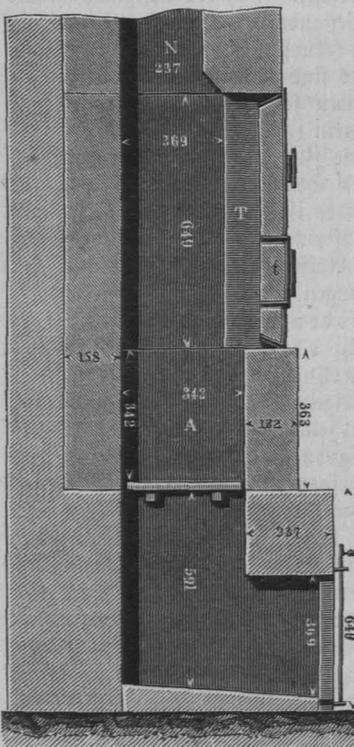
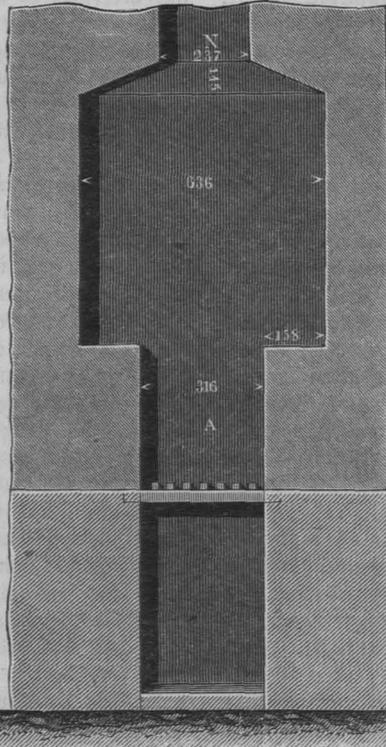


Fig. 302.



dienlicher in fein zerkleinertem Zustande im schwarzen Fluß oder einem Gemenge von Potasche und Mehl zur Anwendung gebracht.

Der schwarze Fluß wird dadurch bereitet, daß man ein Gemenge von 2 1/2 Th. rohem Weinstein und

1 Th. Salpeter (roher Fluß) in einen erhitzten Thontiegel schüttet und auf die Oberfläche eine glühende Kohle legt, oder das Gemenge nach und nach in einen glühenden Tiegel einträgt. Als bald beginnt eine Verpuffung der Masse. Dabei oxydirt der Sauerstoff der Salpetersäure zunächst den Wasserstoff der Weinsteinensäure als den am leichtesten oxydablen Bestandtheil, und dann auch einen Theil Kohlenstoff, während ein anderer Theil des Kohlenstoffs bei der richtigen Salpetermenge in fein zerkleinertem Zustande sich ausscheidet. Nimmt man zu viel Salpeter, so oxydirt sich aller Kohlenstoff und man erhält statt eines Gemenges von kohlen-saurem Kalium und Kohle (schwarzen Fluß) nur kohlen-saures Kalium (weißen Fluß), bei wenig Kohlenstoff grauen Fluß. Der schwarze Fluß hat die üble Eigenschaft, leicht Wasser anzuziehen, weshalb derselbe öfters frisch bereitet werden muß. Man wendet deshalb statt dessen bequemer ein Gemenge von 100 Th. Potasche und 10 bis 15 Th. Weizen- oder Roggenmehl an. Beim Erhitzen des Gemenges verkohlt letzteres und es scheidet sich unter Entwicklung reducirender Gasarten fein zerkleinertem Kohlenstoff aus.

Man giebt den Fluxmitteln häufig eine Decke von Kochsalz, welches nach Braun (1875) bei 960°, nach Carnelly (1876 und 1878) bei 772 bis 776° ± 6°, nach Chatellier (1887) bei 775° schmilzt, und sowohl die Luft vom Schmelzgute abhält, als auch, wenn dünnflüssig geworden, an den Wänden der Probirgefäße haften gebliebene Metallkörner niederpflückt.

Alle Proben, welche in ihrer Beschickung Kohlenstoff enthalten, blähen sich in Folge der Bildung von Kohlenoxydgas auf und erfordern deshalb geräumige Schmelzgefäße, welche man höchstens zu 2/3 mit Probirgut anfüllt. Eine zweckmäßige Form haben die Freiburger Probirtuten, Fig 298, von 130 mm Höhe, 52 mm lichter Bauchweite und 39 mm Weite oben. Der innere Raum ist 101 mm hoch. Die Wandstärke beträgt oben 3 mm, unten 3,1 bis 6,5 mm. Als Deckel dient der Fuß schon gebrauchter Tuten. Zur Anfertigung derselben bedient man sich in Freiberg eines in der Nähe von Oberschöna bei Freiberg vorkommenden weißen, sehr quarzfreien Thones, den man einsumpft, gut durcharbeitet und zu Platten walzt, welche zu Chamotte gebrannt werden. Diese wird gemahlen und dem rohen Thone so lange zugesetzt, bis derselbe nicht mehr schwindet. Die Mengung geschieht durch Treten oder durch eine

Knetmaschine. Aus dem Gemenge werden die Tuten auf der Töpferscheibe geformt.

Blähen sich die Proben beim Schmelzen nicht auf, so kann man sich kleinerer, 40 bis 46 mm weiter und 50 bis 52 mm tiefer Tiegel (Blei-

scherven), Fig. 299, bedienen, welche in Formen geschlagen werden.

Das Erhitzen der Schmelztiegel geschieht entweder in Windöfen (Zugöfen, Tiegelöfen) oder in Muffelöfen, selten in Gebläseöfen. Proben, welche während des Schmelzens einen Zutritt von Luft zum Probirgute erfordern (wie z. B. die früheren Oberharzer Potaschenproben), müssen in einem Muffelofen, sonstige Proben können in beiden Apparaten gleich gut geschmolzen werden, nur bedarfs in Muffelöfen mehr Brennmaterials.

Die Windöfen für Holzkohlen- oder Kohlsfeuerung (Fig. 300) haben nachstehende Construction; a Schacht von 20 bis 30 cm Quadrat oder für eine größere Anzahl Proben von 28 bis 30 cm Quadrat Breite, 34 bis 37 cm Länge und 25 bis 35 cm Höhe.

Fig. 303.

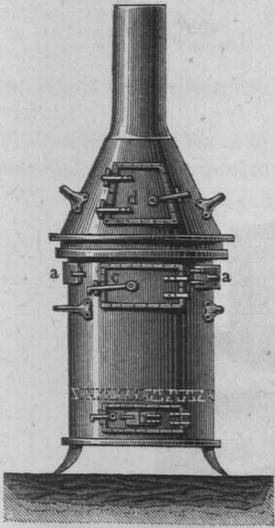
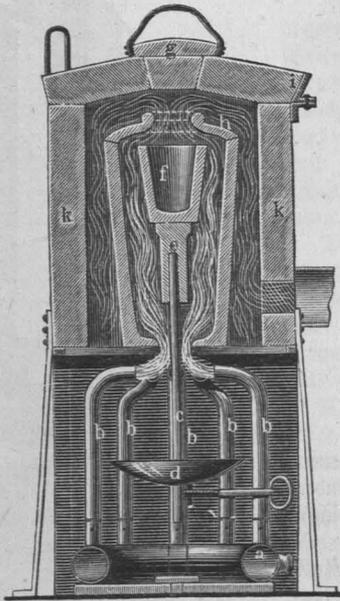


Fig. 304.



b Kofst; c Aschenfall 15 bis 30 cm hoch, durch die mit einer Thür d versehene Oeffnung e zugänglich; f mit der atmosphärischen Luft in Communication stehender Canal, durch welchen Luft unter den Kofst tritt; g Fuchs; h Esse von 1,75 bis 2,35 m Höhe bei 10 bis 12 cm Durchmesser mit Register i; k nach oben aufzuziehender Deckel; m verschließbare Oeffnung zum Herausnehmen der Bleituten. Die Ofen haben bald einen runden, bald einen quadratischen oder oblongen Querschnitt, auch liegen wohl Ofenschacht und Esse in einer Achse (Fig. 301 u. 302). A Ofenschacht. T größere Thür mit kleinerer t zum Eintragen von Kohlen. N Esse mit Temper, 10 bis 12 m hoch. Auch hat man transportable Windöfen (Fig. 303), z. B. Höhe des Schachtes 370 mm, Weite 330 mm, Höhe des Aschenfalles 148 mm, Höhe des conischen Deckels 200 mm, Weite des Abzugsrohres 120 mm, Höhe desselben 530 mm. a Oeffnung zur Aufnahme von Röhren oder Retortenhälften. b Aschenfallthür. c zum Kofst führende Thür. d Chargirthür für Brennmaterial. Haben die Schmelztiegel einen Fuß, so setzt man sie bei Anwendung verkohlten Brennmaterials

direct auf den Kofst, wenn nicht, so müssen sie auf 26 bis 40 mm hohe Untersätze (Käse) gestellt werden, weil die Temperatur etwas über dem Kofste immer höher ist, als unmittelbar auf demselben. Man giebt beim Anfeuern einige glühende Kohlen auf den Kofst und füllt den Schmelzraum mit Brennmaterial an, oder der letztere wird erst mit todtten Kohlen versehen und durch Auflegen von glühenden Kohlen von oben nach unten allmählig angefeuert. Bei letzterem Verfahren geht die Erhitzung allmählicher und es kommt dabei, was meist wirksamer ist, die in der Tute oben aufliegende Beschickung früher zum Schmelzen, als das unten liegende Erz. Man rechnet die Schmelzzeit bei der Windofenfeuerung von dem Augenblicke an, wo die Flamme auf der Oberfläche durchschlägt. Das Schmelzen im Windofen faunt, wenn man vom Einsetzen an rechnet, länger dauern, als das im Muffelofen, dagegen kürzer, wenn vom Durchschlagen der Flamme an gerechnet wird.

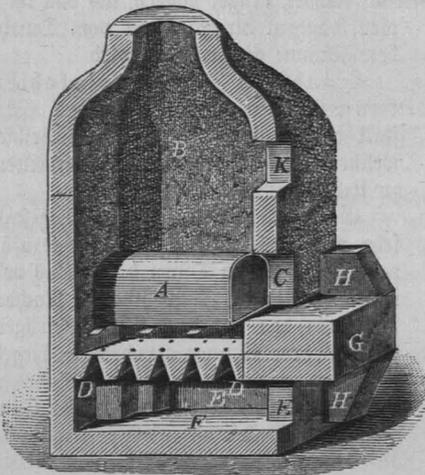
Windöfen für Steinkohlenfeuerung erhalten über dem Kofste i (Fig. 306) statt der Muffel a nur ein Muffelblatt, auf welchem die von der Flamme umspielten Tuten zu stehen kommen.

Gaswindöfen (Fig. 304) gestatten ein sehr reinliches Arbeiten. a Gaszuführungsrohr, aus welchem Düsen b das Gas von unten in den Mantel h führen. Nachdem die Flammen den auf dem Chamotteträger e und der stellbaren Stange c ruhenden Tiegel f umspielt hat, zieht sie aus der Mündung von h nach unten in ein zum Schornstein führendes Rohr. i Deckel, an einem Charnier beweglich mit Chargiröffnung g auf dem Chamotteofen k.

Die Muffelöfen enthalten seltener ein aus Eisen als aus feuerfestem Thone bestehendes Gefäß (die Muffel) in Form eines halb durchgeschnittenen, hinten verschlossenen, vorn offenen Cylinders, welches in einem prismatischen, cylindrischen oder elliptischen, aus feuerfesten Steinen oder aus mit Thon überkleidetem Eisenblech bestehenden Ofen erhitzt wird. Die Muffel nimmt die Schmelzgefäße auf, welche durch die aus derselben strahlende Wärme erhitzt werden. Die Muffelöfen sind entweder feststehend oder an Griffen transportabel. Je nach der Art des Brennmaterials, womit die Ofen gespeist werden, ist ihre Construction verschieden. Am einfachsten sind die Holzkohlenöfen eingerichtet, wie sie z. B. auf den Oberharzer Hütten in Anwendung waren. Die 492 mm lange und 196 mm hohe Muffel steht auf dem 492 mm langen und 262 mm breiten Muffelblatt, welches auf drei eisernen Trailen ruht. Diese liegen in entsprechenden Oeffnungen der Vorder- und Hinterwand des Ofens, 144 mm über dessen Sohle. Der aus mit eisernen Bändern zusammengehaltenen Thonplatten bestehende Ofen ist 785 mm lang, 536 mm tief und 680 mm hoch. Von da ab verengt sich derselbe auf 157 mm Höhe bis zu 392 mm Quadrat und trägt einen auf 595 mm sich erweiternden, 130 mm hohen Blechtrichter. Rings um die in diesem Raume stehende Muffel bleibt — mit Ausnahme der Vorderseiten — ein 130 bis 157 mm breiter Zwischenraum zur Auf-

nahme von Kohlen, welche auch über die Muffel gebracht werden. Durch eine Oeffnung über und unter der Muffel in der Vorderwand tritt die Verbrennungsluft ein. Zur Muffel selbst führt eine 157 mm weite und 118 mm hohe Oeffnung. Sämmtliche Oeffnungen sind durch Schieber verschließbar. Zuweilen giebt man den Holzkohlenmuffelöfen der gleichmäßigeren Verbrennung wegen einen Krost (Fig. 305). *A* Thönerne oder gußeiserne Muffel. *B* Kohlenraum. *C* Oeffnung zur Muffelmündung. *D* Krost. *E* Aschenfallthür. *F* Aschenfall. *G* eine durch Backen *H* unterstützte Platte zum Aufstellen der Probirgefäße. *K* Luftzuführungsöffnung, mit Schieber verschließbar. Kohlmuffelöfen sind mit Krost und hoher Esse zu versehen; auch läßt man

Fig. 305.

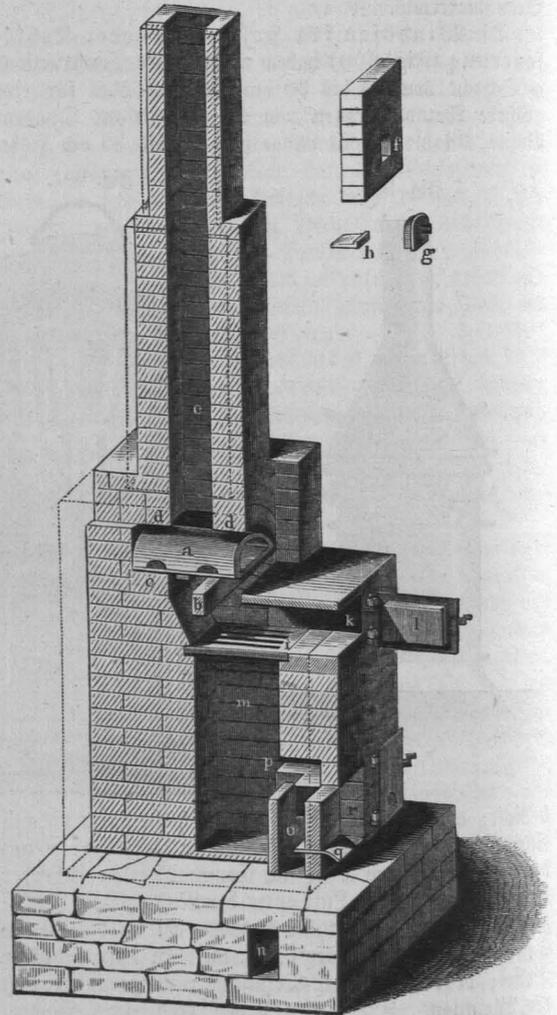


zur Steigerung der Temperatur die abziehenden Feuer- gasse zweckmäßig einen den Schachtraum umgebenden Mantel umspielen, bevor sie in die Esse entweichen (Techn. Hochschule in Charlottenburg).

Sind Holzkohlen- und Kohlmuffelöfen einmal in Gluth gekommen, so läßt sich die Temperatur nicht immer hinreichend rasch herabstimmen, was bei manchen Proben erforderlich ist. In dieser Beziehung sind die von Plattner konstruirten Steinkohlenmuffelöfen (Fig. 306) zweckmäßiger, weil man durch unterlassenes Schüren und Oeffnen der Thür vor der Schüröffnung die Muffel sofort abkühlen kann. *a* Muffel aus feuerfestem Thon, 0,5 m lang, 0,21 m hoch und 0,31 m breit, mit Zuglöchern. Dieselbe hat 26 mm Ansteigen nach hinten, ruht in der Mitte auf einem Tragsstein *b*, hinten auf drei Füßen *c* und ist von einem Gewölbe *d* aus feuerfesten Ziegeln umgeben, welches überall 52 mm von der Muffel absteht, und in welches die quadratische Esse *e* von 106 mm Seitenlänge und 3,34 m Höhe einmündet. Vorn ruht die Muffel in einem Falz, welcher in die die unterste Lage der Stirnmauer bildenden Ziegel eingehauen ist. Der Raum, in welchem die Muffel liegt, ist 0,52 m lang, 0,52 m breit und 0,34 m hoch. Die in der Stirnmauer angebrachte 130 mm weite und 157 mm hohe Muffelöffnung *f* läßt sich durch einen mit einem eisernen Henkel versehenen Vorsetzstein *g* schließen. Ueber der Muffelmündung befindet sich ein Schlitz, eben-

falls durch einen passenden Vorsetzstein *h* zu verschließen. 0,31 m unter der Muffel liegt der 0,81 m lange und 0,29 m breite, aus sechs Stäben bestehende Krost *i*, dessen zur Nutzung kommende Zwischenräume 0,50 m lang und 13 mm weit sind. Zu demselben führt die 0,29 m weite, vorn 0,24 m und hinten 196 mm hohe und 50 mm lange Schüröffnung *k*, mit einer Thür *l* versehen. Der Aschenfall *m* ist ungefähr 0,94 m hoch, 0,29 m breit und 0,50 m tief. Zur Verstärkung des

Fig. 306.

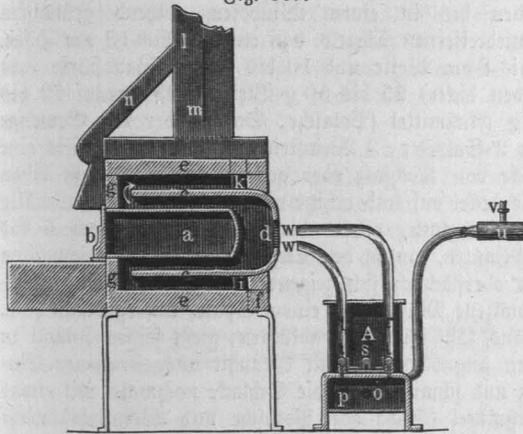


Luftzuges tritt atmosphärische Luft durch den horizontalen Canal *n* von 0,24 m Quadrat in den 0,1 m breiten, 92 mm tiefen Canal *o*, welcher bei *p* 0,44 mm unter dem Krost in den Aschenfall einmündet und durch einen Schieber *q* mehr oder weniger verschlossen werden kann. Neben diesem Canal befindet sich eine mit einer Thür verschließbare zum Aschenfall führende Oeffnung *r* von 0,29 m Breite und 0,38 m Höhe.

In Pöribram befindet sich das Schürloch an der hinteren Seite des Ofens, wodurch weniger Zug in dem Probirlaboratorium entsteht, dasselbe reinlicher zu halten, wenn man Arbeits- und Schürraum durch eine Wand trennt, und der Probirer vor Hitze geschützter ist;

dagegen ist das Schüren nicht so präcis auszuführen, was bei manchen Proben, z. B. Kobalt- und Nickelproben, störend sein kann. Auch sind wohl die Probir-

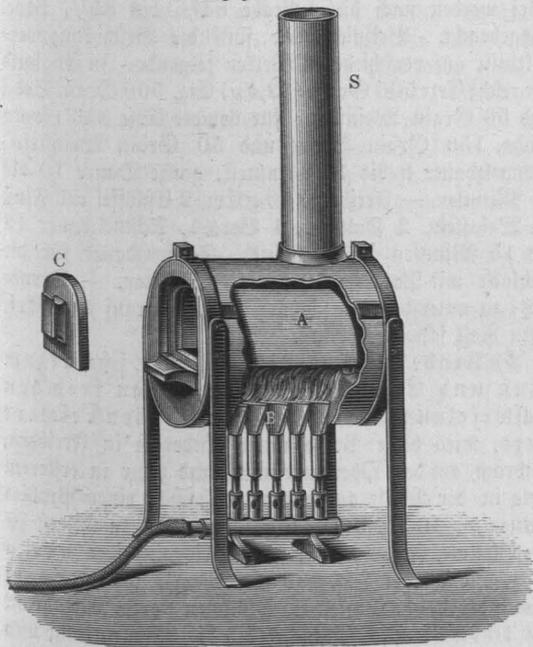
Fig. 307.



öfen behufs Braunkohlenfeuerung mit Treppenrost vorgerichtet.

Neuerdings werden auch häufig Gas muffelöfen namentlich für Silberproben, Aschenproben zc. in An-

Fig. 308.



wendung gebracht, zu welchen der von Ferrot¹⁾ construirte Ofen (Fig. 307) das Muster geliefert hat. a thönerne Muffel, 184 mm lang, 78 bis 105 mm weit und 65,66 mm hoch. b Vorseker. c Thonmantel. efg Ofenwände. Das Gas tritt durch die mit Mano-

¹⁾ Berg- u. hüttenm. Ztg. 1870, S. 398; 1872, S. 235 (Ferrot); Kerl, Metallurg. Prob. S. 574 (Wießnegg); Glaser's Ann. f. Gew. u. Bauwes. 1880, Nr. 84, S. 487 (Fletcher); sehr zweckmäßig construirte Gasöfen liefert Schlossermeister Jßsem in Berlin, Rügengerstr. 34.

meter v versehene Röhre u bei o in den Raum p des Brenners A, steigt durch enge Canäle in die Bogenröhren q und r, die unten mit Schiebern t versehene Oeffnungen zum Luftzutritt haben, welche erstere durch ein verschiebbares Register zu stellen sind. Das bei w entzündete Gas gelangt durch die Oeffnung d in den Raum zwischen Muffel a und Mantel c und die Verbrennungsproducte entweichen durch die Oeffnungen i und k in den mit Register m versehenen Schornstein l, in welchen auch die aus der Muffelmündung entweichenden Dämpfe durch einen Rauchfang und die Röhre n treten. Rascher und gleichmäßiger zu heizen sind die Muffelöfen, bei denen das Gas statt an der Hinterseite von unten unter den Muffelboden tritt, wie z. B. in den Öfen von Wießnegg, Jßsem und Fletcher (Fig. 308). A. Muffel, B. Brenner, C. Vorseker, S. Schornstein.

Zum Einwägen der Erze und zum Auswägen des abgetriebenen Bleies bedient man sich entweder des Grammgewichts, oder eines eigenen Gewichts, des Probirgewichts, welches, ein verjüngtes Landesgewicht, dieselben Unterabtheilungen hat wie dieses. In Sachsen z. B. wird 1 Probircentner = 3,75 g eingetheilt in 100 Pfd., 1 Pfd. in 100 Pfundtheile; die kleinste Gewichtsgröße, welche bei Silberproben angegeben wird, ist $\frac{1}{2}$ Pfundtheil = 0,1875 mg.

Auf den Harzer Gütten zerfällt 1 Probircentner = 5 g in 100 Pfd., 1 Pfd. in 10 Neuloth und 1 Neuloth in 10 Quint. Es werden bei Silberproben noch halbe Quinte angegeben. Auf österreichischen Werken nimmt man den Probircentner 10 g schwer und theilt ihn in 100 Pfd. à 32 Loth à 4 Quentchen à 4 Denär.

Die Gewichte werden zweckmäßig aus Silber, Neusilber oder Aluminium in der von Mohr angegebenen bequemen Form angefertigt.

Die Probirwagen für Bleierze (Vor- oder Einwiegewagen) müssen bei 5 g Belastung auf jeder Wagschale noch 1 mg deutlich angeben und 30 bis 50 g tragen können.

Man wägt das bei der Probe resultirende Bleiforn bis auf einzelne Pfunde aus.

Für Bleierze von der unter A. 1 (S. 1494) bezeichneten Art (möglichst frei von fremden Schwefelmetallen) sind an verschiedenen Orten nachstehende Probirmethoden gebräuchlich.

a) Proben ohne Zuschläge in Eisengefäßen. Dieselben eignen sich nur für nahezu reine Bleiglanze.

α) Probe in eisernen Schalen. Von fremden Beimengungen nahezu freie Bleiglanze, wie sie z. B. in Flamm- und Herdöfen zur Verhüttung kommen, werden in England (Flintshire, früher in Wales) in der Weise probirt, daß man etwa 300 g Erz in eine rothglühend gemachte, 5 bis 6 mm dicke schmiedeeiserne Schale von 0,127 m Durchmesser und 0,025 m Tiefe in der Mitte thut, die Schale mit einem eisernen halbkreisförmigen Deckel von etwas größerem Durchmesser versehen und das Ganze etwa 2 Minuten in einem Gebläsefeuer erhitzt. Sodann wird die herausgenommene Schale auf einen Ring gesetzt, nach dem Erstarren des Steines das noch flüssige Blei in einen conischen Bronzeinguß entleert, der Stein nochmals bei stärkerem Feuer

in der Schale zum Schmelzen gebracht und dann Alles auf ein Buckelblech ausgegossen, wobei noch ein kleiner Bleiregulus erfolgt. Nach 5 bis 6 Minuten sind zwei solche Schmelzungen beendigt. Man bringt 75 bis 82 Proc. Blei in kurzer Zeit aus und verwendet diese Proben besonders zur Controle des Flammofenprocesses, bei welchem eine nahe gleiche Metallverflüchtigung stattfindet.

β) Probe in eisernen Tiegeln. In Südwales schmilzt man etwa 80 g Bleiglanz in eisernen Tiegeln von 72 mm Höhe und 69 mm Weite oben im Windofen während 10 bis 15 Minuten und bringt 81 bis 82 Proc. Blei aus.

b) Proben mit Zuschlägen. Die Zuschläge, welche bei etwas unreineren Erzen zu geben sind, sollen entweder zur Zerlegung des Bleiglances dienen (Eisen, Alkalien), oder vorhandene oxydische und erdige Beimengungen verschlacken (Alkalien, Borax, Glas), oder beides.

Von Silber geht nahezu Alles ins Blei; bei einem Gehalte von Schwefeleisen in der Schlacke wird mehr Silber zurückgehalten, als ohne solches; Kupfer theilt sich zwischen Blei und Schlacke; Zink geht nur zum geringen Theil ins Blei, vorwaltend, was sich nicht verflüchtigt, in die Schlacke; Eisen findet sich nur spurenweise in ersterem, dagegen Antimon reichlich, während Arsen theils als Arsen und Schwefelarsen sich verflüchtigt, theils mit Eisen Speise giebt und nur in ganz geringer Menge das Blei verunreinigt; Kieselsäure begünstigt die Bleiverschlackung mehr als Kalk- und Schwerspath; ein gleichzeitiger Gehalt an Kalk und Eisenoxyd wirkt derselben entgegen. In, bei den trockenen Proben erhaltenen, unreinen Bleikönigen läßt sich das Blei nur auf nassem Wege bestimmen. Bei einem Kupfergehalt wird der König in mäßig starker Salpetersäure gelöst, die Lösung mit Schwefelsäure bis zum Ausstreiben der Salpetersäure eingedampft, mit Wasser verdünnt, das schwefelsaure Blei auf ein trockenes gemogenes Filter gebracht, oder auch das Sulfat mit Cyankalium und Soda im Porzellantiegel reducirt. Antimonhaltiges sprödes Blei wird durch Salpetersäure oxydirt, die verdünnte Lösung mit Ammoniak, Schwefelammonium und etwas Schwefel digerirt und das ungelöste Schwefelblei in Sulfat umgewandelt.

Je nach der Qualität und Quantität der fremden Beimengungen können folgende Proben in Anwendung kommen:

α) Probe in eisernen Tiegeln¹⁾ mit schwarzem Fluß. Bei von Antimon und Kupfer möglichst freien und erdenarmen Erzen giebt diese Probe in kurzer Zeit das höchste Ausbringen (84 $\frac{1}{4}$ bis 85 $\frac{1}{4}$ Proc.), weil sie sich kürzere Zeit (10 bis 15 Minuten) im Feuer befindet und mit größeren Erzmengen anstellen läßt, wodurch sich derselbe Verlust auf größere Quanten vertheilt. Die Abwesenheit größerer Mengen Erden begünstigt das vollständige Ausgießen des Tiegelinhaltes in Ausgüsse, während bei größeren Quantitäten Schlacke diese an den Tiegelwänden adhärirt und Blei

mechanisch davon zurückgehalten wird. Das auf vielen Hütten in England, Deutschland (Tarnowitz, Eiselhütten z.), Belgien, Frankreich z. übliche Verfahren wird in folgender Weise ausgeführt. Man schüttet auf den Boden des in einem Windofen glühend gemachten schmiedeeisernen Tiegels von etwa 8 bis 12 cm Höhe, 5 bis 8 cm Weite und 10 bis 12 cm Wandstärke (am Boden dicker) 25 bis 50 g Bleierz und darauf 12 bis 15 g Flußmittel (Potsasche, Soda, oder ein Gemenge von 2 Salpeter, 3 Weinstein und 1 Borax), giebt eine Decke von Kochsalz oder gestoßenem Glas, setzt einen Eisenbeckel auf und erhitzt während 5 Minuten allmählig zur Rothgluth, erhält diese Temperatur noch 5 bis 8 Minuten, nimmt den Tiegel, wenn Alles geschmolzen und oberflächlich sich zeigende Bleitügelchen oder ungeschmolzene Massen mit einem Spatel untergetaucht sind, heraus, läßt ihn etwas abkühlen, gießt seinen Inhalt in einen angewärmten, mit Graphit ausgestrichenen Einfluß und schmilzt wohl die Schlacke nochmals mit etwas Flußmittel (Soda oder Potsasche und Weinstein) während 10 bis 12 Minuten um.

Die Differenz zwischen der durch die Probe erhaltenen und wirklich vorhandenen Bleimenge im Erze ist nahezu dieselbe bei Erzen vom höchsten bis zu 50 Proc. Bleigehalt, nimmt aber bei ärmeren Erzen zu. Von einem wirklichen Gehalt des Bleiglances von 86,61 Proc. Blei werden nach dieser Probe 84 $\frac{1}{4}$ bis 85 $\frac{1}{4}$ Proc. ausgebracht. Beispielsweise sind die Beschickungsverhältnisse auf verschiedenen Werken folgende: In England für reiche Erze 500 Grain (32,4 g) Erz, 500 Grain Soda und 50 Grain Weinstein; für ärmere Erze 850 Grain Soda, 150 Grain Borax und 50 Grain Weinstein; Schmelzdauer 8 bis 10 Minuten, ganze Dauer 10 bis 15 Minuten. — Freiberg: 50 g Erz, 2 Eßlöffel voll Fluß (3 Weinstein, 2 Salpeter, 1 Borax), Schmelzdauer 12 bis 15 Minuten bei Rothgluth, Schmelzdauer für die Schlacke mit Potsasche 10 bis 12 Minuten. — Tarnowitz: zu unterst etwas schwarzer Fluß, darauf 50 g Erz, dann Rest schwarzer Fluß.

β) Probe in Thontiegeln mit schwarzem Fluß und Eisen. Anwendbar für an fremden Schwefelungen arme, aber an Erden reichere Erze, wird diese Probe unter Anderem in Freiberg, Pöbbram, auf dem Oberharze u. a., und zwar an ersterem Orte in der Weise ausgeführt, daß man einen Probircentner = 100 Pfd. (3,75 g) Probemehl zu unterst in eine Bleitute, Fig. 298 (Freiberg, Pöbbram) oder in einen hohen Bleischerben Fig. 299 (Oberharz), schüttet, darauf je nach der Reichhaltigkeit ein Stückchen starken Eisendraht von 10 bis 30 Pfd. Gewicht (6,5 bis 9,8 mm lang und 4 bis 5,5 mm dick) legt, darüber etwa 3 Etr. schwarzen Fluß, oder 2,5 Etr. eines Gemenges von Potsasche und Mehl ausbreitet, dieses noch mit 30 bis 40 Pfd. Borax und 60 bis 70 Pfd. Glas bedeckt und zu oberst eine Kochsalzdecke von einigen Millimetern Dicke giebt. Sind im Erze fremde Schwefelungen, Antimon- oder Arsenverbindungen vorhanden, so wird das Erz vor dem Beschicken wohl etwas abgeröstet.

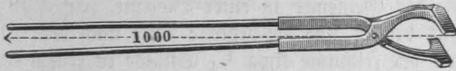
In Pöbbram beschickt man bei glänzigen Erzen $\frac{1}{2}$ Probircentner = 5 g mit 115 bis 120 Pfd. schwarzem Fluß (2 Th. Weinstein und 1 Th. Salpeter),

¹⁾ Zu beziehen u. A. von der Firma Pellenz und Reuleaux zu Ehrenfeld bei Köln.

10 bis 12 Pfd. Borax und 20 bis 25 Pfd. Eisendraht; von blendigen Erzen nimmt man auf $\frac{1}{2}$ Ctr. Probemehl 200 Pfd. schwarzen Fluß, 10 bis 12 Pfd. Borax und 20 bis 25 Pfd. Eisendraht. Auf den Boden der Bleitute thut man immer etwas Weinstein und unter das als Decke dienende Kochsalz 2 bis 3 Proc. Salpeter, um dasselbe leichtflüssiger zu machen und das sich verflüchtigende Blei durch Oxydation zurückzuhalten.

Man schmilzt die Proben entweder im Windofen oder im Muffelofen, und zwar bei Anwendung von Bleituten in beiden, bei Bleischerben nur in letzterem. In ersterem Falle setzt man die mit einem Deckel versehenen und mittelst einer etwa 1 m langen Ziegelzange (Fig. 309) gefaßten

Fig. 309.



Tuten ein, giebt glühende Kohlen dazwischen, dann den Ofen voll Kohlen. Nach $\frac{3}{4}$ bis $\frac{5}{4}$ Stunden, wenn die Kohlen niedergegangen sind, nimmt man die Proben heraus. Beim Schmelzen im Muffelofen setzt man die Probirgefäße mittelst einer Probirklust (Fig. 310) ein, legt bis zur Mitte der Tuten glühende Kohlen und schmilzt nach dem Aufhören der Gasentwicklung (Ab-

Fig. 310.



flammen) noch etwa $\frac{1}{2}$ Stunde in starker Rothglühhitze. Man läßt die Tuten ruhig erkalten, entschlägt die Bleikönige, plattet sie zur Entfernung etwa anhaftenden Schwefeleisens aus und wägt sie. Die Probe ist als gerathen anzusehen, wenn Probe und Gegenprobe stimmen, das Blei zu einem Korne zusammengegangen und die Schlacke gut gelassen ist. Durch einige Hammerschläge läßt sich der Eisendraht vom anhaftenden Blei trennen.

Der Bleiglanz wird anfangs durch das Alkali entschwefelt, indem sich neben Blei schwefelsaures Alkali und Schwefelkalium bilden. Letzteres vereinigt sich mit einem Theil noch unzerlegten Bleiglänzes zu einem Schwefelsalz, welches, in die Schlacke gehend, bei erhöhter Temperatur, also mehr gegen

das Ende des Schmelzens durch das Eisen von seinem Bleigehalte befreit wird. Die Kohle verhindert eine Oxydation des Bleies und reducirt das Alkali, trägt somit auch zur Entschwefelung bei, indem das gebildete Kalium zum Schwefel sehr verwandt ist. Ein anderer Theil des Alkalis veranlaßt in Gemeinschaft mit dem Borax und Glase die Verschlackung der im Probirgute enthaltenen Erden und Metalloxyde. Außer Silicaten enthält die Schlacke auch Schwefelsalze, namentlich Schwefelkalium-Schwefeleisen. Die leichtflüssige Kochsalzdecke verhindert, daß Bleikügelchen am Rande des Gefäßes hängen bleiben, und hält den Zutritt der Luft ab.

Dieses Probirverfahren ist sehr einfach, leicht auszuführen und gestattet für Erze der bezeichneten Art das beste Bleiausbringen. Aus Bleiglanz mit 85,5 Proc. Blei erhält man bis 84,85 Proc. Blei; bei unreineren

Erzen kann jedoch der Bleiverlust auf 10 Proc. und mehr steigen. Die Probe läßt sich im Wind- und Muffelofen ausführen, es gehen aber bei der Größe der Schmelzgefäße nicht viel Tuten auf einmal in den Ofen. Bei einem Gehalt des Probirgutes an Schwefelungen des Kupfers und Antimons gehen diese Metalle zum großen Theil ins Bleikorn.

Man wägt in Freiberg die Bleikörner bis auf 1 Proc. aus und giebt den Gehalt von 5 zu 5 Proc. durch alle Gehaltsstufen an. Bei einem Antimon Gehalt verfährt man auch wohl so, daß man die Probe ohne Eisen auf antimonhaltiges Blei verschmilzt und ein erfahrungsmäßiges Remedium von 10 bis 15 Proc. abzieht. In Präbram ist gestattet eine Differenz

von 2 Proc. bei einem Bleigehalt bis 30 Proc.,	
„ 4 „ „ „ „ „ von 30—50 Proc.,	
„ 6 „ „ „ „ „ über 50 Proc.	

Das Blei wird bei der Schießprobe bis auf $\frac{1}{2}$ Proc. ausgewogen. Bei niedrigerer Temperatur läßt sich die Probe ausführen, wenn man statt metallischen Eisens Blutlaugensalz anwendet, z. B. 2 g Erz mit 2 g Blutlaugensalz, 1 g Cyanalium und 1 g Potasche schmilzt.

7) Oberharzener Potaschenprobe in Thontiegeln. Man schmilzt 1 Probircentner = 5 g Bleiglanz mit der dreifachen Menge Potasche unter einer Kochsalzdecke in einem 52 mm hohen und 38 bis 39 mm weiten kleinen Bleischerben (Fig. 299) unter der stark geheizten Muffel bis zum völligen Fluß während 15 bis 30 Minuten oder länger ein (Heißthun), wobei folgende Reaction stattfindet: $4 K_2CO_3 + 7 PbS = 4 Pb + 3 (K_2S + PbS) + K_2SO_4 + 4 CO_2$. Um aus dem Schwefelsalze ($K_2S + PbS$) das zurückgehaltene Blei noch abzuschneiden, wird die Muffel 5 bis 10 Minuten bei geschwächter Feuerung geöffnet (Kaltthun), wobei sich das K_2S in K_2SO_4 und das frei gewordene PbS zum Theil in $PbSO_4$ verwandelt. Wird jetzt die Muffel wieder geschlossen und nach 10 Minuten starke Hitze gegeben, so wirkt das Bleisulfat auf das unzerlegte Schwefelblei unter Bleibildung ein, wenn die Zeitdauer des Kaltgehens richtig getroffen ist ($PbS + PbSO_4 = 2 Pb + 2 SO_2$). Läßt man zu lange kalt gehen, so bleibt Bleioryd, wenn zu kurz, Schwefelblei in der Schlacke. Man muß für jedes Erz ausprobiren, bei welcher Zeitdauer des Kaltgehens das meiste Blei erfolgt. Man wägt den Bleikönig von 5 zu 5 Pfund aus. Die Probe im eisernen Tiegel oder im Thontiegel mit Eisenzuschlag ist sicherer, weil dabei das Schwefelsalz durch Eisen zerlegt wird. Ein Antimon- und Arsengehalt ist bei der Potasche weniger störend und bleibt zumeist in der Schlacke.

2) Probirmethoden für geschwefelte Bleierze, welche viel fremde Schwefelungen beigemengt enthalten.

Für derartige Bleiverbindungen eignen sich die im Vorhergehenden aufgeführten Probirmethoden nicht, weil die fremden Schwefelungen durch die Alkalien und das Eisen zerlegt werden, ihr Radical in das Bleikorn geht und eine reichliche Bildung von Schwefelsalzen stattfindet, welche immer viel Blei in der Schlacke zurückhalten.

Für solche Substanzen ist die Röstprobe und eine Probe auf theilweise nassem Wege mit Schwefelsäure geeignet.

a) Röstprobe. Diese Probe ist am Communion-Unterharze für die Bleierze des Rammelsberges in Anwendung, deren geringer Bleigehalt von 5 bis 8 Proc. durch die Anwesenheit bedeutender Mengen von Schwefelies, Kupferies, Zinkblende, Antimon- und Arsenverbindungen sowie erdiger Substanzen herabgedrückt wird. Man röstet 1 bis 2 Probircentner à 5 g fein geriebenes, im Großen bereits dreimal geröstetes Erz auf mehr oder weniger flachen, mit Kreide oder Röthel ausgestrichenen Röstschalen, Fig. 311, von etwa 65 mm Weite und 13 bis 16 mm Tiefe während sechs und mehr Stunden vollständig ab, d. h. man erhitzt das Erz bei allmählig steigender Temperatur und bei Luftzutritt so

Fig. 311.



hoch, daß keine Schmelzung eintritt, wohl aber eine oxydirende Einwirkung der Luft auf die Schwefelungen stattfinden kann, wodurch dieselben unter Entwicklung von schwefeliger Säure in Dryde umgewandelt werden. Damit dieses möglichst vollständig geschieht, dreht man die Röstschalen, auf denen das Probirgut flach ausgebreitet sein muß, öfters um ihre Achse, damit die Luft gleichmäßig einwirken kann, nimmt sie nach etwa einer halben Stunde aus dem Ofen, reibt die Proben, wenn sie zusammengeklümpert sein sollten, in einer gußeisernen Schale auf, röstet wieder etwa $\frac{1}{2}$ Stunde, reibt wieder auf und mengt Kohlenstaub oder eine andere kohlenhaltige Substanz darunter, z. B. Anschlitt (Abbrennen der Proben), und erhitzt von Neuem. Es bilden sich nämlich beim Rösten von Schwefelungen auch schwefelsaure Metalloxyde, welche man durch Zusatz von Kohle in der Weise zerlegen will, daß sich unter Entwicklung von schwefeliger Säure wieder Schwefelungen bilden, die dann durch den wiederholten Zutritt der Luft wieder in Dryde und schwefelsaure Salze übergehen. Nur durch wiederholtes Aufreiben und Glühen des Röstgutes mit Kohle bei allmählig gesteigerter Temperatur läßt sich der Schwefel entfernen. Die letzten Antheile davon, welche als schwefelsaure Salze im Röstpulver zurückbleiben, schafft man durch Glühen desselben mit kohlen-saurem Ammonium fort, indem sich flüchtiges schwefelsaures Ammonium bildet. Das beim Rösten von Schwefelblei gebildete schwefelsaure Blei läßt sich auf diese Weise nur unvollständig zerlegen und bleibt somit im Röstgute als solches zurück. Eine gut geröstete Probe hat ein erdiges Ansehen und entläßt keinen Geruch nach schwefeliger Säure mehr. Man nimmt dieselbe aus dem Ofen, läßt sie erkalten und verschmilzt sie nach gehörigem Besichtigen mit geeigneten Zuschlägen auf Blei.

Wird nämlich das im Wesentlichen aus den Dryden des Bleies, Eisens, Kupfers, Zinks etc. bestehende Röstgut bei nicht zu hoher Temperatur mit reducirenden Mitteln (schwarzem Fluß, Potasche und Mehl) und solvirenden Zuschlägen (Borax, Glas) geschmolzen, so reducirt sich das Bleioxyd zu Blei, während die schwieriger reducirbaren Metalloxyde verschlackt werden. In zu

hoher Temperatur beim Schmelzen reduciren sich letztere auch theilweise und geben unreines Blei. Ein Zuviel oder Zuwenig an solvirenden Zuschlägen veranlaßt eine Verschlackung von Bleioxyd, oder eine Reduction der fremden Dryde, wenn es an Verschlackungsmitteln fehlt. Das vorhandene schwefelsaure Blei wird theils durch die Säuren des Boraxes und des Glases zerlegt, theils zu Schwefelblei reducirt, aus welchem durch das Alkali ein Theil Blei abgeschieden wird, ein anderer aber als Schwefelkalium-Schwefelblei in der Schlacke zurückbleibt. Zur Zerlegung der letzteren Verbindung empfiehlt sich ein geringer Eisenzusatz.

Die Schmelzung wird auf die Weise ausgeführt, daß man das Röstgut mit dem drei- bis vierfachen schwarzen Fluß und dem gleichen Gewichte Borax und Glas mengt, das Gemenge in einer Bleitute, Fig. 298, mit Kochsalz bedeckt und die bedeckte Tute nach dem Durchschlagen der Flamme etwa $\frac{1}{4}$ Stunde in einem Windofen erhitzt. Bei gut gerathener Probe liegt ein geschmeidiger Bleikönig, ohne von spröden Schwefelungen umhüllt zu sein, in einem Korn unter der gut geflossenen Schlacke.

Auf ungarischen Hütten wird das todteröstete Erz (bei mohnartiger Beschaffenheit und vollständiger Geruchlosigkeit des Röstgutes) mit der Hälfte schwarzem Fluß gemengt in eine Tute gethan, die andere Hälfte schwarzer Fluß darüber gebracht, eine Kochsalzdecke gegeben und bei scharfem Feuer $\frac{1}{2}$ Stunde unter der Muffel geschmolzen. Der Probe mit schwarzem Fluß und Eisen gegenüber erhält man 10 bis 12 Proc. Blei weniger, doch kann man das Ausbringen bei der Röstprobe um 5 bis 7 Proc. durch Zusatz von Kohlenstaub beim Outrösten steigern, aber das Korn ist dann weniger dunkel, also unreiner.

Diese Probe ist wegen der Röstung zeitraubend und kostspielig und ihr Erfolg unsicher, weil darauf mehrere Factoren influiren, als: gute Röstung, richtiges Besichtigen und nicht zu hohe Temperatur beim Schmelzen. Es erfolgt dabei meist ein unreiner, Antimon, Kupfer etc. enthaltender König. Indeß kann die Probe da zur Controle dienen, wo im Großen, z. B. am Unterharze, ähnliche Verhältnisse obwalten.

b) Probe mit Schwefelsäure. Ein oder mehrere Probircentner (5 oder 10 g) fein geriebenes Erz werden in einem Digerirglase durch Salpetersäure zerlegt, der Inhalt des Glases unter Zusatz von Schwefelsäure zur Trockne gedampft, die trockene Masse mit einigen Tropfen Schwefelsäure angefeuchtet, mit Wasser aufgeweicht auf ein Filter gebracht und der Rückstand auf demselben gut ausgefüßt. Derselbe besteht außer aus unlöslichen Erden im Wesentlichen aus schwefelsaurem Blei, welches in Wasser sehr schwer löslich ist, während die schwefelsauren Salze der Metalle, welche mit dem Bleiglanz vorkommen, in Wasser löslich und nach dem Ausfüßen des Rückstandes entfernt sind. Das Filter wird getrocknet, mit seinem Inhalte geglüht und die geglühte Masse mit schwarzem Fluß und Eisen geschmolzen. Dabei wird das aus schwefelsaurem Blei reducirte Schwefelblei durch Eisen zerlegt und es erfolgt ein Bleikorn.

Diese Probe giebt den Bleigehalt richtiger an als die vorhergehende und eignet sich auch für bleihaltige Legirungen (z. B. Werkblei, Hartblei, Kienstöcke, Darzlinge u. dergl.). Dieselbe wird wegen Anwendbarkeit niedrigerer Schmelztemperatur noch genauer, wenn man den Rückstand von der mit Salpetersäure und Schwefelsäure in einem geräumigen Porzellantiegel behandelten und bis zum Verflüchtigen des freien Schwefels erhitzten Masse mit etwa der fünffachen Menge Chankalium (mit oder ohne Soda) mischt und bei aufgelegtem Deckel über einer kleinen Lampe schmilzt. Die erkaltete Schmelze wird durch Wasser extrahirt, das in einem oder mehreren Körnern zurückbleibende Blei mit alkoholhaltigem Wasser decantirt, getrocknet und gewogen. Hat sich schwarzes Pulver, welches indeß kein Schwefelblei enthält, gebildet, so schlämmt man dasselbe ab. Ein Antimongehalt gelangt in beiden Fällen ins Blei und muß auf nassem Wege beseitigt werden.

3) Probirmethoden für geschwefelte Bleierze, welche sehr viel erdige Bestandtheile enthalten.

In derartigen Verbindungen, z. B. in Fluthastern von der Erzaufbereitung, läßt sich der Bleigehalt auf trockenem Wege entweder gar nicht oder doch nur sehr ungenau bestimmen, indem man eine größere Menge Probefsubstanz (100 bis 500 g) mit den kräftigsten Flußmitteln (Nekalkalien) unter Zusatz von Reduktionsmitteln schmilzt und in der flüssigen Masse ein hufeisenförmig gekrümmtes Eisenblech umher bewegt, bis sich alles Blei abgeschieden hat. Ist der Bleigehalt nicht allzu gering, nicht unter $\frac{1}{2}$ Proc., so erhält man dadurch wohl noch ein brauchbares Resultat, daß man mehrere Probircentner à 5 g der zu untersuchenden Substanz in gewöhnlicher Weise mit Potasche oder schwarzem Fluß vermengt, oben darauf eine genau abgewogene Menge feinzertheilten Silbers (30 bis 50 Proc.) ausbreitet, dieses mit Kochsalz bedeckt und wie gewöhnlich schmilzt. Das Mehrgewicht an Silber repräsentirt den Bleigehalt.

B. Drydirte Bleierze und Hüttenproducte können auf zweierlei Art auf ihren Bleigehalt probirt werden, und zwar:

1) durch Schmelzen mit Reduktionsmitteln, wenn das Probirgut freies Bleioxyd (wie Glätte, Abzug, Abstrich), oder an Kohlsäure, oder an eine organische Säure gebundenes Bleioxyd (wie Weißbleierz, essigsaures Blei), oder mit fixen Mineralsäuren verbundenes Bleioxyd enthält, welche nicht reducirt werden, sondern sich direct mit dem Alkali verbinden (kieselsaures, phosphorsaures, wolframsaures, und molybdänsaures Blei; in chromsaurem Blei wird die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt, welches in die Schlacke geht).

Verbindungen der Art werden, mit dem drei- bis vierfachen Gewicht schwarzem Fluß oder Potasche und Mehl gemengt, in einer Bleitute unter einer Kochsalzdecke geschmolzen. Gewöhnlich genügt im Windofen eine Schmelzzeit von 13 bis 15 Minuten nach dem Durchschlagen der Flamme oder etwa $\frac{1}{2}$ Stunde unter der Muffel nach dem Abflammen der Proben. Die Schlacke muß in dünnen Fluß kommen, und da dies hauptsächlich

von der Beschaffenheit der Nebenbestandtheile abhängt, so hat man danach beim Schmelzen die Höhe der Temperatur und ihre Dauer zu modificiren. Hoch silicirten Bleischlacken giebt man zweckmäßig einen Zuschlag von 20 bis 50 Proc. Borax, und bei sehr armen $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Proc. bleihaltigen Schlacken einen Zuschlag von 15 bis 20 Proc. Silber zur Ansammlung des Bleies. Basische Schlacken und bleiischer Herd erhalten einen Zuschlag von Borax und Glas. Schwefelhaltige Schlacken werden etwas geröstet oder erhalten einen Zuschlag von 5 bis 10 Proc. Eisen. Je nach der Strengflüssigkeit der Schlacken kann das Schmelzen $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden dauern, damit sich das Blei aus der sehr dünnflüssig gewordenen Schlacke gut abscheiden kann. In Wechernich schmilzt man die Bleischlacken mit $\frac{2}{3}$ Soda und $\frac{1}{3}$ Borax im eisernen Tiegel bei heller Rothgluth; Erfolg 0,4 bis 0,6 Proc. Blei. Der Verlust beträgt meist 1 bis $1\frac{1}{4}$ Proc., welchen Gehalt man dem Probegehalt zurechnet.

Per cy empfiehlt für Weißbleierz 500 Grain (32,4 g) Erz, 500 Grain Soda, 100 Grain Weinstein und 30 Grain Borax bei 20 Minuten Schmelzdauer; für Grünbleierz neben Eisenzuschlag 300 Grain (20 g) Erz, 400 Grain Soda, 20 Grain Kohlenpulver und 30 Grain Borax, oder 350 Grain Soda, 100 Grain Weinstein, 30 Grain Borax bei 25 bis 30 Minuten Dauer vom Einbringen der Charge bis zum Ausgießen.

2) Durch Schmelzen mit Reduktionsmitteln und Eisen, wenn das Bleioxyd an Schwefelsäure, arsenige Säure oder Arsensäure gebunden ist, wie z. B. im Bleivitriol, in geröstetem Bleiglanz und Bleistein, in Krätz, Geschur, Bleirauch, manchen Schlacken, Flammofenrückständen etc. Man beschickt dann mit dem drei- bis vierfachen schwarzen Fluß und 10 bis 30 Proc. Eisen; bei Schlacken genügt ein Eisenzusatz von 5 bis 10 Proc.

II. Masse Bleiprobe. Dieselben sind je nach den fremden Beimengungen im Erz mehr oder weniger umständlich und erfordern meist die Geschicklichkeit eines Analytikers. Der maßanalytische Weg gestattet nur eine beschränkte Anwendung. Bischof¹⁾ bestimmt geringe Bleimengen auf colorimetrischem Wege durch die Bräunung einer Blei enthaltenden Lösung durch Schwefelwasserstoff.

1) Gewichtsanalytische Methoden. Eine solche wird z. B. zu Bleiberg in Kärnten für reine Bleiglänze in der Weise ausgeführt, daß man 2 g Erz durch concentrirte Salpetersäure zerlegt, nach Hinzufügung einiger Tropfen Schwefelsäure fast zur Trockne dampft, die Masse in Wasser aufweicht, filtrirt, auswäscht, den Inhalt des Filters (Sulfate von Blei, Calcium und Baryum, Schwefel, Kieselsäure) mit einer concentrirten Sodaulösung eine Stunde digerirt, um das Bleisulfat (auch Calcium-, nicht Baryumsulfat) in Carbonat zu verwandeln, filtrirt, das Filter so lange auswäscht, bis ein Tropfen Filtrat mit Chlorbaryum keine Trübung mehr giebt, den Rückstand mit verdünnter Salpetersäure oder

¹⁾ Ztschr. f. analyt. Chem. 18, 43; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1879, S. 187.

mit Essigsäure siedet, mit Wasser bis zum Aufhören der sauren Reaction auswäscht, das Blei mit möglichst wenig Schwefelsäure (ein Ueberschuß davon fällt auch Kalk) ausfällt, das Bleisulfat abfiltrirt, auswäscht, trocknet und bis zur Rothgluth erhitzt, wo dann bei sorgfältigem Arbeiten Differenzen von nicht mehr als 0,1 Proc. vorkommen. Um bei bleiarmen und kalkreichen Erzen von vornherein nicht zu viel Calciumsulfat unter das Bleisulfat zu bringen, treibt man das Abdampfen der salpetersauren Lösung mit Schwefelsäure weniger weit und verdünnt mit $\frac{1}{8}$ Liter Wasser, bevor man die Schwefelsäure hinzusetzt. Nur durch sehr langes Auswaschen läßt sich Calciumsulfat vom Bleisulfat trennen. — Storer¹⁾ zersetzt 2 bis 3 g Bleiglanz mit einem Zinkregulus von 6 mm Durchmesser und 7 mm Dicke und 100 bis 150 ccm mit der vierfachen Wassermenge verdünnter und auf 40 bis 50° C. erhitzter Salzsäure während 15 bis 20 Minuten, decantirt das unter Schwefelwasserstoffentwicklung abgeschiedene metallische Blei mit heißem Wasser, reinigt den Zinkcylinder durch Reiben mit dem Finger und Abspülen, und trocknet das Blei in einem tarirten Porzellantiegel bei mäßiger Temperatur in einem Leuchtgasströme oder im Luftbade. Bei Vorhandensein unlöslicher Gangarten wird das Blei von denselben mittelst Salpetersäure weggelöst und der Rückstand gewogen. Andere durch Zink fällbare Metalle müssen einzeln durch besondere Proben bestimmt und von dem Blei abgezogen werden. Rößler bindet, da der Bleischwamm leicht oxydirbar ist, denselben an eine gewogene Menge von bei 68 bis 73° C. schmelzendem Woodmetall (1 g Bi, 0,5 g Pb, 0,25 g Sn, 0,25 g Cd) und findet das Blei aus dem Mehrgewicht des Königs.

Auf elektrolytischem Wege läßt sich aus salpetersaurer Lösung, welche mehr als 10 Proc. freie Salpetersäure enthält, das Blei als Superoxyd²⁾ an der positiven Platinelektrode abscheiden; aus alkalischer Lösung fällt dasselbe in Schwammform³⁾. Claffen fällt aus oxalsauren Doppelsalzen.

2) Maßanalytische Methoden⁴⁾. Dieselben sind theils weniger genau, theils weniger praktisch, als die gewichtsanalytischen. Schwarz titirt das Blei in neutraler Lösung durch dichromsaures Kalium mit salpetersaurem Silber als Indicator; Gräger titirt mit Ferrocyankaliumlösung bei Eisenchlorid als Indicator; Haswell titirt die alkalische Lösung mit Chamäleonlösung bei Gegenwart von Zinkoxyd unter Abscheidung des Bleies als Superoxyd; Casamajor mit Schwefelnatrium; Balling mit Silberfals und Rhodanalkali;

1) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1870, S. 208; 1872, S. 91 (Storer); 1873, S. 207 (Mascazzino); 1874, S. 322 (Löwe); 1874, S. 247 (Kammelsberg); 1878, S. 382 (Niche); 1885, S. 172 (Rößler).

2) Preuß. Ztschr. 20, 48; Ztschr. f. analyt. Chemie 11, 12; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1875, S. 435; 1878, S. 382; 1882, S. 86; 1884, S. 18, 135.

3) Ztschr. f. analyt. Chem. 19, 3, 15; Polyt. Journ. 226, 112; 239, 308; Claffen, Quantitative chemische Analyse durch Elektrolyse, 2. Aufl. 1886.

4) Polyt. Journ. 169, 284 (Schwarz); 241, 393 (Haswell); Ztschr. f. analyt. Chem. 19, 306 (Diehl); 22, 250 (Balling); Chem. News 45, 167 (Casamajor); Journ. prakt. Chem. 96, 330 (Gräger); Chem. Ztg. 1882, Nr. 45 (Wuison).

Diehl bestimmt das Blei mittelst einer $\frac{1}{20}$ Normallösung von dichromsaurem Kalium (7,38 g im Liter), von welcher 1 ccm 0,01035 g Blei entspricht, und titirt mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natrium (4 bis 5 g. im Liter) zurück, welche letztere auf den Titer der ersteren gestellt ist, in der Weise, daß man 20 ccm der Chromlösung in einem Kolben mit 300 ccm Wasser verdünnt, mit 20 bis 35 ccm 33,3 procentiger Schwefelsäure versetzt und zu der kochenden Flüssigkeit hierauf unter öfterem Aufkochen so lange Natriumlösung hinzugelassen wird, bis völlige Farblosigkeit oder grünliche Färbung eingetreten ist ($4 K_2Cr_2O_7 + 3 Na_2S_2O_3 + 13 H_2SO_4 = 4 K_2SO_4 + 3 Na_2SO_4 + 4 Cr_2(SO_4)_3 + 13 H_2O$).

Bleigewinnungsmethoden. Bei der Auswahl einer Zugutemachungsmethode für ein vorliegendes geschwefeltes Bleierz kommt hauptsächlich die Beschaffenheit der dasselbe begleitenden fremdartigen Beimengungen der Qualität und Quantität nach in Betracht, wiewohl dabei auch andere Umstände, z. B. der Preis und die Qualität der zu Gebote stehenden Schmelzmaterialien u. mitsprechen können.

In chemischer Hinsicht und bei Berücksichtigung des Einflusses, welchen die fremdartigen Beimengungen ausüben, lassen sich folgende Fälle unterscheiden:

I. Verarbeitung von Bleiglanz. Der Schwefel wird aus dem Schwefelblei durch den Sauerstoff der Luft (durch Röstung), oder mittelst Eisens (Niederschlagsarbeit), oder mittelst beider Agentien entfernt, wobei als hüttenmännische Apparate Flamm-, Herd- oder Schachtöfen in Anwendung kommen.

A. Der Bleiglanz enthält gar keine oder wenig fremde Schwefelungen und Erden, namentlich keine oder wenig Kieselsäure.

Derartige Erze werden zweckmäßig geröstet, d. h. bei Luftzutritt so stark erhitzt, daß sie nicht schmelzen, wohl aber der Sauerstoff der Luft oxydirend einwirken und einen Theil des Schwefelbleies in schwefelsaures Blei und Bleioxyd verwandeln kann. Läßt man alsdann bei gesteigerter Temperatur (Reactionsperiode) letztere beiden Verbindungen auf den noch unzerlegten Bleiglanz einwirken, so entsteht je nach der Dauer der Röstung und der dabei angewandten Temperatur metallisches Blei, $PbS + PbSO_4 = 2 Pb + 2 SO_2$ (normale Prozesse im Flammofen und nordamerikanischer Herdofen=Betrieb), oder bei längerer Röstdauer Blei und Bleioxyd ($PbS + 3 PbSO_4 = 4 PbO + 4 SO_2$), welches einer Reduction durch Kohle bedarf (abnormer Flammofenproceß). Derartige Prozesse nennt man Röstreactionsproceße. Von besonderem Einfluß hierbei ist ein Gehalt des Erzes an Kieselsäure, welche beim Rösten sich mit Bleioxyd zu einem leicht flüssigen Silicat vereinigt, welches sich mit dem Schwefelblei nicht umsetzt, wodurch der Röstproceß gestört und in Folge dessen das Bleiausbringen vermindert wird. Der normale kärnthner, tarnowitzer und englische Flammofenproceß z. B. erfordern aus später zu erörternden Gründen fast ganz kieselsäurefreie Erze, dann folgt der abnorme französische, welcher bei besonderen Local-

verhältnissen noch ein vortheilhaftes Ausbringen bei nicht über 7 Proc. Kieselsäuregehalt gestattet. Bei noch größerem Gehalt an Kieselsäure sind die Röstreactionsproceße in Flammöfen und Herden nicht mehr mit Vortheil auszuführen und es muß Schachtofenbetrieb gewählt werden. Unter nur ganz besonders günstigen Localverhältnissen kann es sich empfehlen, den rohen Bleiglanz im Flammofen mit Eisen zu verschmelzen (Niederschlagsarbeit) oder den Reactionsproceß mit der Niederschlagsarbeit zu combiniren (Cornwaller Proceß).

Die im Erz enthaltenen Erden concentriren sich im Gemenge mit unzersehten Schwefelungen, schwefelsaurem Blei, Bleioxyd, Bleioxydsulfuret u. beim Flamm- und Herdofenbetrieb in den Rückständen (Schlacken).

Hinsichtlich der erfolgenden Menge und des Bleigehaltes der letzteren leitet man den Proceß in der Weise, daß man entweder durch öfteres Wiederholen der Röstungen bei niedriger und der Reactionen bei höherer Temperatur die Rückstände möglichst zu entarnen strebt (Kärnten, England), oder daß man diese Entarnung nur bis zu einem gewissen Grade treibt und dann eine größere Menge bleireicherer Rückstände aus dem Flammofen zieht und diese im Schachtofen verschmilzt (Tarnowitz, Bleiberg, Belgien). In letzterem Falle pflegt das Bleiausbringen größer zu sein, weil im Flammofen bei möglichst vollständiger Erschöpfung der Rückstände namentlich zuletzt eine starke Bleiverflüchtigung stattfindet. Auch sammeln sich bei einem Antimon und Kupfer enthaltenden Bleiglanze diese Metalle in den Rückständen an, wenn man die Entarnung nicht zu weit treibt, und es erfolgt bei dem Hauptproceß im Flammofen ein reineres Blei (Belgischer Proceß).

Enthält der Bleiglanz Weißbleierz, so röstet man bei hoher Temperatur, läßt eine kürzere oder längere Reactionsperiode folgen, bringt die dabei bleibenden Rückstände zum Sintern und verschmilzt sie im Schachtofen (Derbyshire, Binsfeld-Hammer bei Stolberg, Tarnowitz).

Da sich Schwefelsilber schon bei niedriger Temperatur zerlegt und sein Metall abgiebt, so sind, wie Fallize gezeigt hat, die bei der ersten Reaction erhaltenen Bleie selbst bei armen Erzen so silberreich, daß sich das Silber daraus direct, oder nach vorherigem Pattinsoniren, durch Ausziehen mit Zink gewinnen läßt. Ein Goldgehalt des Erzes verhält sich ähnlich, wenn sich das Gold im metallischen Zustande befindet. Es ist diese Entsilberungsmethode auf mehreren belgischen und englischen Hütten, sowie zu Tarnowitz ausgeführt, indem man die Bleie von den verschiedenen Abständen separirt hält und sie dann ihrem Silbergehalt entsprechend pattinsonirt. Zur Friedrichshütte bei Tarnowitz zeigen die verschiedenen Bleiabstiche nachstehende Silbergehalte: 0,08 Proc. (Zungferblei zum Abtreiben), 0,04 bis 0,045 Proc. zum Zinkproceß; Goldgehalt resp. 0,0030 und 0,0012 Proc., in concentrirten Werken vom Zungferblei 0,0037 Proc. Der Goldscheideproceß ist erst vortheilhaft, wenn das Silber mindestens 0,05 Proc. Gold enthält.

B. Der Bleiglanz enthält neben mehr oder weniger Erden keine oder nur wenig

fremde Schwefelungen. Derartige Erze, welche sich wegen zu bedeutenden Erdengehaltes, namentlich Kieselsäuregehaltes, für den Herd- und Flammofenproceß nicht mehr eignen, verschmilzt man in Schachtofen und bewirkt die Abscheidung des Schwefels vom Blei durch Zuschläge von metallischem Eisen, $PbS + Fe = Pb + FeS$, oder eisenhaltigen Substanzen (Niederschlagsarbeit), wobei sich neben Blei Schwefeleisen erzeugt, welches bei seiner großen Neigung, Schwefelsalze zu bilden, stets Schwefelblei zurückhält und Bleistein bildet.

Die im Erz enthaltenen Erden bilden unter Aufnahme von mehr oder weniger Metalloxyden eine Schlacke. Kommen mit dem Bleiglanz viel fremde Schwefelungen vor, so werden dieselben durch das Eisen theilweise zerlegt und verunreinigen durch ihre Radicale das Blei. Bei einem bedeutenderen Aufwand an Eisen würde dann auch der Stein reicher an Schwefelblei ausfallen.

Die Niederschlagsarbeit wird unter Anderem ausgeführt auf dem Oberharze und auf der Victor-Friedrichshütte am Unterharze.

C. Der Bleiglanz enthält neben mehr oder weniger Erden viel fremde Schwefelungen beigemengt. Aus derartigen Erzen muß der Schwefel durch Röstung entfernt werden, so daß Metalloxyde aus den Schwefelmetallen erfolgen. Werden erstere in einem Schachtofen bei passender Temperatur mit solvirenden Zuschlägen (sauren Schlacken) einem reducirenden Schmelzen unterworfen, so reducirt sich das Bleioxyd, während die anderen schwerer zu reducirenden Oxyde (Eisenoxyd, Zinkoxyd, Antimonoxyd u.) nebst den anwesenden Erden verschlackt werden. Selbst bei ganz richtig getroffener Beschickung läßt sich der Proceß nicht so ausführen, wie die Theorie es verlangt. Es reduciren sich, da man die Temperatur nicht völlig in der Gewalt hat, stets fremde Metalloxyde und ihre Radicale gehen ins Blei, während ein geringer Theil des letzteren verschlackt wird. Bei einem Kupfergehalt der Erze wirkt man durch eine nicht vollständige Röstung auf die Bildung von Bleistein hin, in welchem sich das Kupfer wegen seiner großen Verwandtschaft zum Schwefel beiegt, somit das Blei nicht verunreinigt und aus dem Steine gewonnen werden kann. Bei Abwesenheit von Kupfer ist eine Steinbildung unerwünscht und läßt sich durch einen Kieselsäurezuschlag beim Rosten vermeiden, indem die Kieselsäure aus dem gebildeten Bleisulfat die Schwefelsäure austreibt. Enthielten die Erze Antimon- und Arsenverbindungen, so scheiden sich diese beim Schmelzen separirt zum Theil als Speifen aus. Die Schmelzproducte lagern sich dann in folgender Reihenfolge über einander ab: Blei, Speise, Stein und Schlacke.

Dieser Schmelzproceß, Röstreductionsarbeit oder ordinäre Bleiarbeit genannt, ist für unreinere Erze auf vielen Hütten (Freiberg, Pöbriam, Ems, Holzappel, Eifelhütten, Unterharz u.) in Anwendung und neuerdings dadurch wesentlich vervollkommenet, daß man die Erze, statt sonst in Haufen und Stadeln, jetzt meist in Flammöfen (Forttschaufelungsöfen) röstet und dann zum Schmelzen passend construirte Schachtofen (Rundöfen) verwendet.

II. Drydirte Bleierze und Hüttenproducte.

Dieselben bedürfen eines reducirenden Schmelzens bei Zuschlag von Solvirungsmitteln für die meist beigemengten Erdbarten; Bleisulfat läßt sich durch Bleiglanz im Flammofen zerlegen, oder durch Quarz im Flammofen und darauf folgendes Schmelzen mit eisenhaltigen Zuschlägen im Schachtofen.

Wie aus Vorstehendem hervorgeht, sind die Bleihüttenproceße um so einfacher, je reinere Erze verhüttet werden. Fremde Beimengungen veranlassen die Bildung von unreinem Blei und führen Bleiverluste herbei. Diese können dadurch aufgewogen werden, daß die beigemengten Metalle nutzbar sind, wie Gold, Silber und Kupfer. Dieselben vertheilen sich in verschiedenen Verhältnissen in die einzelnen Schmelzproducte und zu ihrer Gewinnung sind oft complicirte Proceße erforderlich, von denen bei diesen Metallen weiter die Rede sein wird.

Bleihüttenproducte. Bei dem Bleierzschmelzen können sich nachstehende Producte erzeugen:

A. Werkblei¹⁾. Das beim Verschmelzen der Erze erfolgende Blei (Werkblei) ist zuweilen so silberarm und rein, daß dasselbe ohne Weiteres in den Handel gegeben werden kann, z. B. Kärnthner oder Villacher Blei. Meist wird dasselbe einer Entsilberung unterworfen, wozu man früher nur den Abtreibeproceß, einen Drydationsproceß, hatte, welcher als Producte Bleisilber, rothe oder Kaufglätte, gelbe oder Frischglätte (Bleioryd), Abfrisch (antimonsaures Blei), bleiischen Herd (Mergelsandmasse mit Bleioryd imprägnirt) und Rauch liefert. Geht der Silbergehalt im Blei unter eine gewisse Grenze herunter, so kann das Blei nicht mehr treibwürdig sein, d. h. das dabei ausgebrachte Silber und die sonstigen Producte sind weniger werth, als die zu ihrer Herstellung verwandten Kosten, und sind diese hinsichtlich des Brennstoffaufwandes und der Arbeitslöhne nicht gering; auch findet dabei ein größerer Metallverlust statt. Man wendet in solchem Falle gewisse Vorarbeiten an, welche darauf hinzielen, den geringen Silbergehalt großer Werkbleimengen in einem kleinen, dann treibwürdigen Quantum Werkblei (Reichblei) anzureichern und den größten Theil des bei niedriger Temperatur erhaltenen, sehr silberarmen Bleies (Armblei mit etwa 0,001 Proc. Silber) bei geringeren Metallverlusten und besserer Bleiqualität in den Handel zu bringen. Zu diesen Vorbereitungsproceßen gehört der Pattinson'sche Krystallisationsproceß, welcher aber bei größerem Brennstoffaufwand, theuren Arbeitslöhnen, längerer Dauer und dem Erforderniß eines in Arbeit zu nehmenden größeren Bleiquantums, meist durch den vortheilhafteren Zinkproceß ersetzt ist. Von diesen Proceßen wird beim Silber weiter die Rede sein, sowie später von der Raffination der Bleie, insofern sie aus den Proceßen nicht rein genug hervorgehen.

¹⁾ Vertheilung des Silbergehaltes in Werkbleibarren; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1869, S. 278; 1883, S. 139; Oesterr. Ztschr. 1856, S. 101; Ztschr. f. analyt. Chem. 16, 504.

Analysen von Flammofenbleien.

	1.	2.	3.	4.
Kupfer	0,00069	0,00075	0,0086	0,0021
Eisen	0,00055	0,00088	0,0028	0,0025
Antimon	Spur	0,00703	0,0025	0,0052
Zink	0,00076	0,00082	0,6865	0,0032
Arjen	Spur	0,00721	0,0005	—
Wismuth	—	—	6,0040	—
Nickel	—	Spur	—	—
Silber	0,00025	0,00025	—	—
Schwefel	0,01476	0,01785	—	—

	5.	6.	7.	8.
Kupfer	Spur	0,0034	0,0053	0,0094
Eisen	0,004	0,0012	0,0015	0,0015
Antimon	0,026	0,0046	0,0074	0,0021
Zink	0,004	0,0070	0,0018	0,0015
Arjen	—	—	—	—
Wismuth	—	—	—	—
Nickel	—	—	—	—
Silber	—	0,0035	0,0040	0,0008
Schwefel	—	—	—	—

	9.	10.	11.	12.
Kupfer	0,0236	0,0758	0,0001	0,0010
Eisen	0,0021	0,0022	0,0070	0,0077
Antimon	0,0058	0,0032	0,0570	0,1434
Zink	0,0018	0,0032	0,0040	0,0013
Arjen	—	—	—	0,0192
Wismuth	—	—	—	—
Nickel	—	—	—	—
Silber	0,0010	0,0020	0,00003	0,00008
Schwefel	—	—	—	—

1. und 2. Bleiberger Rühr- und Preßblei, nach Eschka. 3. bis 5. Villacher Blei, nach Ritteregger, Michaelis und Streng. 6. bis 10. Englische Bleie, nach Michaelis. 11. und 12. Rühr- und Preßblei von Struggl's Erben zu Raibl.

Analysen von Schachtofen-Werkbleien.

	1.	2.	3.	4.
Blei	95,97—99,00	99,83	98,87	98,89
Kupfer	0,40—0,76	0,15	0,05	0,05
Eisen	0,28—2,96	—	—	0,12
Antimon	0,20—3,46	0,01	0,50	0,33
Zink	—	—	0,16	Spur
Arjen	—	—	—	—
Wismuth	—	—	—	—
Nickel	—	—	—	—
Kobalt	—	—	—	—
Cadmium	—	—	—	—
Silber	—	—	—	—
Zinn	—	—	—	—

	5.	6.	7.	8.
Blei	98,8378—98,9648	91,10	96,69	97,56
Kupfer	0,1862—0,2338	0,70	0,20	0,59
Eisen	0,0035—0,0089	—	0,06	0,07
Antimon	0,5743—0,7885	—	0,71	beim As
Zink	0,0026—0,0028	Ag	0,53	0,45
Arjen	0,0009—0,0074	6,7	1,30	1,52
Wismuth	0,0039—0,0082	—	—	—
Nickel	0,0023—0,0028	—	—	—
Kobalt	0,0002—0,0004	—	—	—
Cadmium	0	Spur	—	—
Silber	—	—	—	—
Zinn	—	—	—	—

	9.	10.	11.	12.	13.
Blei	—	—	—	—	—
Kupfer . . .	0,1862	0,2838	0,2399	0,940	0,1322
Eisen	0,0664	0,0089	0,0035	0,027	0,0399
Antimon . . .	0,7203	0,5743	0,7685	0,820	0,2180
Zink	0,0028	0,0024	0,0025	0,022	0,0024
Arsen	0,0664	0,0074	0,0009	0,449	—
Wismuth . . .	0,0048	0,0082	0,0039	0,066	—
Nickel	0,0023	0,0068	0,0028	}0,055	—
Kobalt	0,00016	0,00035	0,0002		—
Cadmium . . .	—	Spur	Spur	—	—
Silber	0,1412	0,1431	0,1400	0,544	0,0215
Zinn	—	—	—	0,022	—

d. Elektrolytisches Blei davon. e. Schlamm davon. Der Zink- und Wismuthgehalt hat sich nicht im Fallblei verändert gegen das Werkblei.

Analysen von Oberharzer Krätzblei:

	Blei	Kupfer	Antimon	Eisen	Zink	Silber
1.	98,24	0,22	1,54	—	—	0,007
2.	98,30	0,16	1,20	—	0,10	—
3.	98,37	0,25	1,38	—	—	0,004
4.	97,78	0,17	1,00	—	0,23	—
5.	98,21	0,19	1,44	0,03	Spur	—

1. Aelteres Oberharzer Werkblei, nach Jordan mit 0,11 bis 0,18 Proc. Silber. 2. Oberharzer Kastenwerkblei, nach Brüel mit 0,01 Proc. Silber. 3. und 4. Schliechwerkblei von Lautenthaler und Altenauer Hütte auf dem Oberharze, nach Franke und Kuhlmann. 5. Neuere Oberharzer Werkbleisorten vom Raschettosenfenschmelzen bei Zuschlag von Unterharzer Kupferschlacken und gerösteten Bleisteinen. 6. Werkblei von Pontgibaut mit 1 Proc. Schwefel. 7. und 8. Freiburger Werkblei, nach Richter. 9. bis 11. Von Clausenthal, Lautenthal und Altenau, nach Hampe. 12. Von Freiberg, nach Schertel mit 0,200 Schwefel; der Rückstand vom Saigern enthielt 0,17 Ag, 62,40 Pb, 17,97 Cu, 2,32 As, 0,98 Sb, 0,04 Sn, 1,09 Ni und Co, 0,43 Fe, 0,07 Zn, 4,00 S und 1,07 O. Die Dörner enthalten fast den ganzen Schwefel, 96 Proc. des Nickel-, 93 Proc. des Kupfer- und 25 Proc. des Arsengehaltes. 13. Von Mechernich.

1. Von Clausenthaler Hütte, nach Jordan; 2. desgl. nach Streng; 3. von Altenauer Hütte, nach Jordan; 4. und 5. von Lautenthaler Hütte, nach Streng und Bruns. (Aeltere Analysen.)

Neuerdings ist von Reith die Elektrolyse von Werkblei in Anwendung gebracht behufs Erzielung sehr reinen Bleies und vollständiger Abscheidung des Silbers. Das Verfahren ist von demselben seit Anwendung einer Lösung von Bleisulfat in Natriumacetat als Elektrolyt vortheilhaft befunden, desgleichen von Blas und Miest. Versuche auf Lautenthaler Hütte am Harze und von Hampe haben weniger günstige Resultate ergeben und giebt Schnabel Gründe dafür an, daß die einfache Entsilberung des Werkbleies durch Zink durch das elektrolytische Verfahren wohl niemals verdrängt werden dürfte.

B. Bleisteine, Bleileche sind Schwefelsalze, durch Verbindung von elektro-positiven Schwefelungen mit elektro-negativen entstanden und Schwefelungen von der Zusammensetzung RS, R_2S und R_2S_3 enthaltend. Nach Plattner bestehen dieselben in den meisten Fällen aus: $n(Fe, Zn)S + m(Fe_2, Cu_2, Pb)_2S$, enthalten außer einer geringen Menge von Ag_2S öfters noch mehrere andere Schwefelmetalle, namentlich NiS und CoS (von welchen letzteres selbst bei Gegenwart von Arsen leichter in den Bleistein übergeht als ersteres), ferner As_2S_3 und Sb_2S_3 , welche mit einem Theile des Schwefelkupfers zu $mCu_2S + (As, Sb)_2S_3$ oder auch mit einem Theile des Schwefelbleies zu $mPbS + (As, Sb)_2S_3$ verbunden sein können. Enthält die verschmolzene Erzbeschickung Arsenmetalle in größerer Menge, oder waren durch Röftung des Erzes viel basisch-arsensaure Metalloxyde entstanden, so kann in den Stein eine Speise von der Zusammensetzung $(Fe, Ni, Co)_2As$ eingemengt oder mit den Schwefelungen wirklich verbunden sein. (Siehe Tabelle a. f. Seite.)

Analysen von elektrolytisch gefälltem Blei.

	a.	b.	c.	d.	e.
Blei	96,360	99,9	98,7977	99,9930	23,97
Silber	0,5544	0,000068	0,2540	—	18,435
Kupfer	0,315	—	0,3711	0,0006	14,40
Wismuth . . .	—	—	0,0038	0,0031	11,28
Antimon . . .	1,070	Spur	0,5564	0,0010	29,70
Arsen	1,220	Spur	—	—	—
Eisen]	}0,489	{—	0,0058	0,0004	Spur
Zink			0,0027	0,0020	1,80
Nickel	—	—	0,0073	—	0,090
Schwefel . . .	—	—	0,0013	—	—

a. Werkblei nach Reith. b. Elektrolytisches Blei davon. c. Oberharzer Steinwerkblei nach Hampe.

1. bis 16. Oberharzer Bleisteine, meist derb, oft strahlig, zuweilen krystallin, nach Rammelsberg im Wesentlichen $nFeS + mPbS$, nach Hausmann Gemenge von Schwefelblei und Schwefeleisen, und zwar letzteres als FeS und $5FeS.Fe_2S_3$ (Magnetkies). 1. bis 7. von Clausenthaler Hütte; 1. krystallinierter Schliechstein, nach Brüel = $FeS.Pb_2S$, nach Rammelsberg; 2. desgl. nach Ohme; 3. derber Schliechstein, nach Bodemann $FeS(Fe_2S, PbS, Cu_2S)$; 4. Kastenofenstein, porös, nach Brüel = $FeS(Fe_2S, Cu_2S, PbS)$; 5. desgl. nach Bodemann = $2FeS(Fe_2S, Cu_2S, PbS)$; 6. krystallinierter Bleistein vom Steindurchstechen, nach Joh, nach Rammelsberg = $PbS.Fe_2S$; 7. derber Bleistein nach Rivot. 8. bis 12. von Lautenthaler Hütte: 8. krystallinierter Stein, nach Bodemann = $FeS(Fe_2S, Cu_2S, Sb_2S_3)_2$, nach Rammelsberg = $6FeS.5PbS$; 9. derber Stein = $3FeS.2PbS$; 10. große Krystalle, nach Bodemann = $FeS(Fe_2S, PbS, Cu_2S)$, nach Rammelsberg = $3FeS.4PbS$;

1) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1873, S. 70, 368; 1879, S. 3, 112; 1882, S. 331; 1883 S. 160 (Reith); 1882, S. 126 (Hampe); 1883, S. 366 (Blas und Miest); 1883, S. 598 (Lautenthal); 1885, S. 259 (Schnabel).

Analyse von Bleisteinen:

	Blei	Eisen	Kupfer	Nickel	Zink	Silber	Antimon	Arsen	Mangan	Schwefel	Schlacke	
Niedererschlagarbeit	1.	73,346	9,814	0,396	—	0,198	0,116	0,397	—	—	15,338	—
	2.	63,00	19,00	0,20	—	—	—	—	—	—	17,50	—
	3.	41,50	34,05	0,36	—	—	0,12	0,66	—	—	23,82	—
	4.	13,65	63,14	0,88	—	—	0,03	0,13	—	—	22,01	—
	5.	8,26	58,00	0,90	—	—	0,02	2,40	—	—	31,38	—
	6.	52,27	28,32	1,42	—	1,56	—	0,31	—	—	16,12	—
	7.	36,00	33,20	Spur	—	2,50	—	5,30	—	—	22,00	—
	8.	59,33	19,60	1,10	—	0,17	—	0,13	—	—	18,92	—
	9.	53,31	21,56	0,23	—	2,24	—	0,38	—	—	19,33	—
	10.	65,78	13,03	1,15	—	0,67	—	0,18	—	—	17,27	—
	11.	60,69	20,36	1,49	—	0,55	—	0,36	—	—	16,40	—
	12.	63,787	13,721	1,533	—	2,255	—	—	—	—	18,706	—
	13.	35,68	31,55	3,79	—	—	—	1,49	1,07	0,25	23,97	—
	14.	61,71	17,91	0,77	—	1,30	—	—	—	0,18	18,13	—
	15.	10,88	55,90	3,33	—	1,13	0,03	0,27	—	—	26,67	—
	16.	11,50	57,20	5,20	—	—	0,033	—	—	—	22,30	—
16 a.	14,4	45,90	6,30	0,3	1,60	0,05	0,10	—	0,30	24,40	4,50	
16 b.	16,26	43,75	5,66	0,29	3,79	0,04	0,21	—	Spur	24,77	3,45	
16 c.	12,83	48,20	6,53	0,40	2,60	0,035	Spur	—	0,30	25,80	1,84	
Höfarbeit	17.	25,130	33,120	12,100	—	—	0,201	—	2,450	—	19,526	—
	18.	28,26	32,04	11,31	Spur	0,82	0,20	4,753	1,70	—	21,41	—
	19.	20,250	27,051	27,614	1,010	0,231	0,117	3,21	0,650	—	21,314	—
	20.	23,288	36,017	15,277	2,329	0,136	0,121	1,005	1,248	—	19,852	—
	21.	21,816	37,202	12,944	0,544	1,439	0,099	0,849	0,731	—	22,847	—
	22.	24,80	15,20	36,20	2,64		0,16	0,718	—	—	21,00	—
	23.	9,80	44,00	27,80	4,4	1,7		—	1,1	—	11,20	—
	24.	7,10	40,10	33,2	8,2	1,1		—	1,1	—	9,10	—
	25.	8,64	44,34	17,43	—	7,76	—	2,19		—	19,64	—
	26.	79,5	12,20	—	—	1,1	—	4,2		—	2,3	—
	27.	67,0	22,4	—	—	1,1	—	4,5		—	4,0	—
	28.	91,5	1,5	—	—	—	—	—	—	—	5,0	2,0
	29.	76,0	8,0	—	—	—	—	—	—	—	12,0	4,0
30.	51,6	24,5	3,0	—	1,0	—	1,7	—	—	16,6	0,6	
31.	85,5	0,9	3,2	—	—	—	—	—	—	10,4	—	
32.	3,5	64,0	0,8	—	—	—	—	—	—	31,6	—	
33.	62,0	2,2	18,6	—	Spur	—	—	—	—	17,2	—	
34.	49,0	3,3	27,0	—	2,3	—	—	—	—	18,4	—	
35.	19,0	26,0	17,0	—	—	—	10,5	—	—	27,5	—	
36.	66,97	15,64	0,16	—	0,43	0,11	Spur	—	—	15,95	—	
37.	9,38	63,10	0,77	0,39	1,55	0,10	1,11	0,29	—	21,86	—	
38.	10,37	62,78	2,56		—	0,06	2,67	—	—	21,81	—	
39.	5,09	30,53	16,81	—	16,35	—	—	—	—	16,33	—	

11. Krystalle nach Brüel, nach Bodemann = FeS .
 8 (Fe_2S , Cu_2S , PbS), nach Kammelsberg = 5FeS .
 4 PbS ; 12. Krystalle, nach Bromeis. 13. und 14.
 von Andreasberger Hütte, nach Bodemann und
 Avenarius, ersterer nach Bodemann = $\text{FeS}(\text{Fe}_2\text{S}$,
 PbS , Cu_2S , Ag_2S , Sb_2S_3 , As_2S_3). 15. Vom Kaschette-
 ofenschmelzen mit Unterharzer Kupferschlacken. 16. Desgl.
 bei Zuschlag von geröstetem Bleistein. 16a. und 16b.
 Neuere Steine von Clausthal. 16c. Desgl. von Lauten-
 thal. Durchschnittlich enthalten diese neuen Steine
 14 Pb , 6 Cu , 0,25 bis 0,30 Ag .

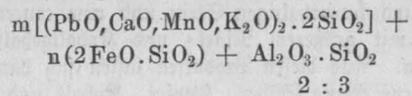
17. bis 24. Freiburger Bleisteine: 17. nach
 Lampadius; 18. nach Kersten von Halsbrücker Hütte;
 19. veränderter Bleistein von der Bleiarbeit mit Erz-
 rohstein, nach Kammelsberg = $\text{PbS} + \text{FeS} \cdot 2\text{Fe}_2\text{S}$
 oder $\text{Pb}_2\text{S} + 4\text{FeS} \cdot 3\text{Fe}_2\text{S}$; 20. desgl. von der
 Arbeit mit Schlackenrohstein von Muldner Hütte, nach
 Plattner = $\text{PbS} \cdot 3\text{Fe}_2\text{S}$ oder $\text{Pb}_2\text{S} + 2\text{FeS} \cdot$
 $5\text{Fe}_2\text{S}$; 21. veränderter Bleistein von der gewöhnlichen
 Bleiarbeit von Halsbrücker Hütte, nach Plattner =
 $2\text{PbS} + 3\text{FeS} \cdot \text{Fe}_2\text{S}$ oder $\text{Pb}_2\text{S} + 7\text{FeS} \cdot 2\text{Fe}_2\text{S}$;
 22. Kupferbleistein von Halsbrücker Hütte nach Ihle;
 23. gewöhnlicher Kupferbleistein von Antonshütte, nach
 Kersten; 24. desgl., bei Zuschlag von $3\frac{2}{3}$ Proc. Eisen
 zum gerösteten Bleistein erhalten. Neuere Steine ent-
 hielten 25 bis 30 Blei, 6 bis 15 Kupfer, bis 40 Eisen,
 bis 2 Zink und 20 bis 40 Pfundtheile Silber.

25. Bleistein von Oer am Communion-Unterharze,
 nach Ulrich nahe (PbS , ZnS). (Fe_2S , Cu_2S)₃; 26.
 und 27. desgl. von Pontgibaud, nach Rivot; 28. und
 29. desgl. von Pezey, ersterer im schottischen Ofen,
 letzterer im Krummofen erzeugt; 30. desgl. von Bille-
 forte; 31. und 32. desgl. von Poullaouen, ersterer vom
 Flammofen, letzterer aus dem Krummofen; 33. und
 34. desgl. von Holzappel vom Erz- und Steinschmelzen;
 35. desgl. von Emser Hütte; 36. Bleistein von Claus-
 thaler Hütte, erzeugt bei einem Versuche, den gerösteten
 Bleiglanz mit Eisenschlacken zu verschmelzen, nach
 Streng = $5\text{PbS} \cdot 2\text{Fe}_2\text{S}$ oder $2\text{PbS} \cdot \text{Fe}_2\text{S}$; 37.
 und 38. von Příbram, ersterer $\text{RS} + 6\text{Fe}_2\text{S}$, letzterer
 $\text{RS} + 11\text{Fe}_2\text{S}$. 39. Oerischer Stein von Melirt-
 erzen. Bleistein von Mechernich enthielt 10,10 PbS ,

1,95 Cu_2S , 0,40 Sb_2S_3 , 32,34 FeS , 51,97 Fe_2S ,
 0,40 NiS , 0,31 SiO_2 .

Je nach ihrem Gehalte an nutzbaren Metallen (Sil-
 ber, Kupfer, Blei, Nickel) werden die Bleisteine auf ver-
 schiedene Weise zu Gute gemacht. Seltener wird der
 Stein abgesetzt; meist wird er zur Ausziehung eines
 Theiles Bleies und Silbers, zur Concentration des
 Kupfergehaltes und zur Benützung des darin enthaltenen
 Eisens für sich im ungerösteten Zustande mit bleiischen
 Producten verschmolzen, oder im gerösteten oder unge-
 rösteten Zustande beim Erz- und Abgügeschmelzen zu-
 geschlagen, oder im gerösteten Zustande mit bleiischen
 Producten und Entschwefelungsmitteln (oder ohne letztere)
 zu wiederholten Malen durchgeschmolzen. Durch das
 Verschmelzen der Erze in Rund- oder Kaschetteöfen bei
 höherer Temperatur sind neuerdings die Bleisteine, z. B.
 auf dem Oberharze, so bleiarmer (mit 6 bis 8 Proc. Blei)
 geworden, daß sie sich in Kilns (Schachtöfen) rösten
 lassen und die dabei entwickelte schweflige Säure zur
 Darstellung von Schwefelsäure benützt werden kann.
 Die bei den Steinschmelzungen erfolgenden Producte
 sind Werkblei, Kupferbleistein, zuweilen Speiße und
 Schlacken. Das Werkblei (Steinwerke) pflegt reicher
 an Kupfer zu sein, als das Werkblei vom Erzschmelzen
 und giebt deshalb beim Abtreiben unreinere Producte.
 (Elektrolytten von Oberharzer Steinwerkblei siehe
 S. 1517.)

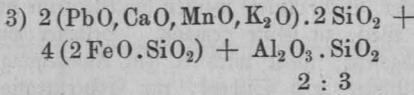
Der Stein wird entweder nur auf Kupfer, oder
 zugleich auch auf Silber weiter verarbeitet, sowie die
 Speiße zuweilen auf Silber, Nickel zc. Die Blei-
 steinschlacken setzt man ab oder schlägt sie bei passen-
 den Schmelzarbeiten zu, um ihren Metallgehalt noch
 theilweise auszuziehen, oder sie als Solvirungsmittel zu
 benutzen. Dieselben sind meist basischer als die Erz-
 schlacken und können noch Kieselsäure aufnehmen. Die
 Oberharzer Bleisteinschlacken sind Gemenge von Singulo-
 und Bisilicaten, nach Plattner von der allgemeinen
 Zusammensetzung:



Analysen von Bleisteinschlacken:

	Kiesel- säure	Thon- erde	Kalkerde	Eisen- oxydul	Bleioxyd	Kupfer- oxydul	Mangan- oxydul	Zink- oxyd	Anti- monyd	Mag- neta	Kali	Schwefel
1.	32,34	5,06	2,07	43,90	10,01	0,05	1,20	—	—	—	0,05	—
2.	33,58	4,46	3,57	44,44	6,19	—	Spur	—	—	—	0,05	—
3.	39,79	Spur	2,12	46,44	9,17	—	—	—	—	—	—	Spur
4.	33,94	3,12	6,11	37,83	18,69	—	—	—	—	0,07	—	0,21
5.	29,90	5,92	11,98	48,29	2,34	—	—	0,68	—	1,06	—	—
6.	34,98	4,46	7,40	44,97	7,23	—	—	1,47	—	0,70	—	—
7.	32,67	6,34	11,23	31,72	12,73	—	—	2,39	1,09	1,38	—	—
8.	35,78	9,98	11,87	30,32	6,71	—	—	3,20	—	2,13	—	—
9.	30,78	7,97	9,82	23,60	21,56	—	—	1,54	—	1,84	—	—
10.	33,38	6,29	13,63	25,60	17,08	—	—	0,52	—	1,39	—	—
11.	29,25	13,95	5,85	48,60	0,57	0,10	—	—	—	0,71	—	—
12.	28,05		3,02	61,08	2,67	Spur	—	—	—	0,85	—	4,33
13.	26,95	14,21	5,08	42,91	—	—	—	2,68	—	—	—	—

1. Oberharzer Steinschlacke mit einer geringen Menge Titansäure und 3,5 Proc. eingemengtem Schwefel-eisen =



nach Bodemann. 2. Desgl. mit 8,67 Proc. eingemengtem Stein, bestehend aus: 5,69 FeS₂, 0,05 Cu₂S, 2,85 PbS, 0,08Sb₂S₃, 0,01 Ag₂S. 3. Nach Kammelsberg. 4. Schlacke vom ersten Steindurchstechen auf Clausthaler Hütte, nach Bierwirth. 5. Desgl. von Altenauer Hütte, mit Salzsäure aufschließbar; spec. Gew. 3,74 bis 3,78, nach Streng. 6. Desgl. von Lautenthaler Hütte, spec. Gew. 3,58, nach Streng. 7. Desgl. von Andreasberger Hütte, spec. Gew. 3,81, nach Demselben. 8. Desgl. Steinschlacke vom Schmelzen im Hohofen, spec. Gew. = 3,62 bis 3,54, nach Demselben. 9. Desgl. vom zweiten Durchstechen im Hohofen, spec. Gew. 3,81 bis 3,92, nach Demselben. 10. Desgl. vom Krummofen, spec. Gew. 3,74, nach Oberbeck. 11. Neuere Oberharzer Bleisteinschlacke. 12. Freiburger Steinschlacke nach Brooks. 13. Okerse Schlacke, mit 0,5 Proc. Cu.

C. Bleispeifen. Dieselben entstehen beim Verschmelzen silber-, kobalt-, nickel-, blei- und kupferhaltiger Erze mit bleiischen Zuschlägen, bestehen hauptsächlich aus (Fe, Ni, Co)₂As in sehr veränderlichen Verhältnissen der basischen Metalle und sind außerdem noch mit mehr oder weniger Schwefelmetallen von Eisen, Blei, Kupfer, Antimon, Zinn und Silber gemengt oder verbunden; zuweilen auch von der Zusammensetzung x (Fe, Ni, Co)₃As₂ + y (Fe₂S, Cu₂S, Pb₂S) n + RS (Sb₂S₃ · As₂S₃).

Die Bleispeifen werden behuf Nutzbarmachung ihres Metallgehalts im gerösteten Zustande mit Arsenkies, Schwerspath und quarzhaltigen Substanzen auf einen silber- und kupferhaltigen Stein und eine concentrirte Speise mit größerem Nickel- und Kobaltgehalt verschmolzen. Aus diesen Producten lassen sich dann auf verschiedene Weise Silber, Kupfer, Kobalt und Nickel ausziehen. (Tabelle siehe a. f. Seite.)

1. Bleispeife von Freiberg, nach Lampadius. 2. Desgl. von Antonshütte nach Demselben. 3. Desgl. von Halsbrücker Hütte, nach Kersten. 4. Desgl. von Antonshütte nach Demselben. 5. Unterharzer Bleisteinspeife, nach Ahrend. 6. Bleisteinspeife vom Kastofenschmelzen zu Clausthaler Hütte, nach Bodemann. 7. Bleispeife von Deblarn, nach Schenzel. 8. Desgl. von Andreasberger Hütte im Oberharz, nach Bodemann. 9. Speife vom Verblasen des Kupferbleisteins zur Andreasberger Hütte, nach Bruns. 10. Speife mit Krätstein auf Andreasberger Hütte gefallen, nach Streng. 11. Unterharzer Bleispeife, nach Jordan.

D. Bleierz- oder Bleischliechschlacken. Es lassen sich unterscheiden:

1) Bleischlacken vom Flamm- und Herdofenbetriebe (Gefräz, Rückstände), keine eigentlichen Schlacken, Gemenge von Silicaten, Dryden,

Schwefel- und Fluorverbindungen und schwefelsauren Salzen (Tabelle siehe a. f. Seite):

1. Von Pezey, nach Berthier; 2. von Holzappel, nach Demselben; 3. von Poullaouen von blendigen Erzen, nach Demselben; 4. ebendaher vom Verschmelzen der silberhaltigen rothen Erde von Huelgoat, nach Demselben; 5. desgl. bei gleichzeitig zinkischen Erzen erfolgt; 6. vom Verschmelzen von schwefelsaurem Blei zu Birmingham; 7. vom Verschmelzen phosphorsaurer und arsenaurer Bleierze von Raxenthal mit 15,0 Proc. Phosphorsäure und 4,6 Proc. Kohle in den Schlacken; 8. von Grassingtoner Erzen, bestehend aus Bleiglanz, Weißbleierz und Schwerspath ohne Zuschlag von Flußspath; 9. und 10. Schlacke von Erzen von Lee bei Matloc in Derbyshire von derselben Zusammensetzung bei Zuschlag von Flußspath; 11. und 12. ungeschmolzene Schlacke ebendaher, am Ende der Arbeit auf der Flammofensohle zurückbleibend. Ein Flintshirebleiglanz mit 89,95 PbS, 0,99 ZnS, 5,15 PbO, 0,65 CaO, 0,29 Fe₂O₃, 0,13 Al₂O₃, 1,62 CO₂ und 0,85 Unlöslichem gab Rückstände, bestehend aus 56,12 PbO, 7,52 ZnO, 0,78 Pb, 12,68 CaO, 3,01 Al₂O₃, 2,86 Fe₂O₃, 12,52 SiO₂, 2,60 SO₃, 0,12 S, 1,45 Unlöslichem oder 0,90 PbS, 48,87 PbO, 9,85 PbSO₄ mit 52,88 Pb Gehalt. 13. Engl. R. 14. Tarnowiger R.

Die Rückstände werden mechanisch aufbereitet oder namentlich die Flammofenrückstände in Flammöfen, Krummöfen oder Herdöfen mit oder ohne Zuschlag von Eisen, Quarz, Flußspath u. auf Blei verschmolzen.

Plattner fand ein Gefräz aus dem amerikanischen Bleiherd zu Bleiberg in Kärnthen zusammengesetzt aus:

Kieselsäure	5,26
Thonerde	1,76
Kalkerde	8,86
Magnesia	1,42
Eisenoxyd	19,50
Molybdänsäure	0,46
Bleioxyd	37,71
Zinnoxyd	19,20
Schwefelsäure	5,04

Man verschmilzt das Gefräz nach vorheriger nasser Aufbereitung im Herdofen oder besser mit Lehm im Schachtöfen.

2) Bleisilicatschlacken vom Schachtöfenbetriebe¹⁾. Silicatschlacken im Allgemeinen sind chemische Verbindungen, wenn sie im krystallisirten Zustande vorkommen; wenn amorph, so können sie entweder auch chemische Verbindungen sein oder Gemenge von einfachen Silicaten, letztere in chemischer Verbindung, in solchen Verhältnissen, daß der Sauerstoffgehalt der Basen und der Säuren aber nur in gewissen Grenzen schwankt, welche durch die Bezeichnungen Sub-, Sin-, gulo-, Bi- und Trisilicate normirt werden. Bei dem normalen oder Singulosilicat ist der Sauerstoff in der Kieselsäure demjenigen in den Basen gleich (2 RO, SiO₂; 2 R₂O₃, 3 SiO₂), in den Subsilicaten ersterer geringer (3 RO, SiO₂; R₂O₃, SiO₂), in den Bisilicaten ersterer doppelt so groß (RO, SiO₂; R₂O₃, 3 SiO₂) und in den

¹⁾ Berg- u. hüttenm. Ztg. 1885, S. 90; 1886, S. 306, 344; 1887, S. 244.

Trisilicaten dreimal so groß ($2\text{RO}, 3\text{SiO}_2; 2\text{R}_2\text{O}_3, 9\text{SiO}_2$). Zur Beurtheilung des Schmelzverhaltens der Schlacken interessieren den Hüttenmann besonders ihre Schmelzbarkeit und die Art ihres Fließens und Erstarrens. In ersterer Hinsicht gilt die Thatsache, daß von allen Silicaten der Schlacken bildenden Erden das Bisilicat der Kalkerde und Thonerde, entsprechend 56 Kieselsäure, 30 Kalkerde und 14 Thonerde [etwa $4(\text{CaO}, \text{SiO}_2)$

+ $\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{SiO}_2$] am leichtschmelzigsten ist. Der Schmelzpunkt dieser Schlacke entspricht etwa einer Temperatur, bei welcher halbirtes Holzkohlen-Gießereiroheisen sich erzeugt und schmilzt. Die Strengflüssigkeit der obigen Schlacke wird erhöht (z. B. beim Eisen-Kohls-Hohofenbetrieb), wenn man obiges Verhältniß ändert, z. B. die Kalkmenge erhöht. Soll die Schlacke leichtschmelziger werden, z. B. beim Kupfer- und Bleierzschmelzen, so muß

Analysen von Bleispeisen:

	Blei	Kupfer	Eisen	Kobalt	Nickel	Silber	Wismuth	Arsen	Antimon	Schwefel
1.	15,2	2,1	1,5	12,4	35,5	0,1	18,7	10,3	—	3,0
2.	10,12	1,75	34,43	8,10	23,72	0,089	—	14,14	Spur	7,81
3.	10,10	1,25	51,00	—	14,90	0,05	—	20,10	—	1,02
4.	11,10	1,10	37,21	6,14	22,72	0,08	—	18,40	—	2,20
5.	26,11	44,56	5,54	1,63	0,71	0,13	—	12,98	5,21	2,86
6.	67,18	Spur	Spur	—	—	—	—	—	30,27	1,48
7.	20,69	48,10	1,20	—	0,32	Spur	2,04	0,78	21,56	1,88
8.	90,52	0,34	2,58	—	—	0,14	—	0,13	1,24	5,05
9.	9,13	23,62	2,51	—	34,34	—	—	27,07	5,60	0,50
10.	86,74	7,78	1,37	—	0,28	—	—	0,23	1,88	1,62
11.	0,60	5,68	68,03	1,67	6,51	0,003	—	5,04	3,35	7,81

Analysen von Flammofenrückständen:

	Kiesel- säure	Blei- oxyd	Eisen- oxyd	Zink- oxyd	Mangan- oxydul	Thon- erde	Kalk- erde	Baryt- erde	Schwefel- Blei	Schwefel- saures Blei	Schwefel- saures Kalk	Schwefel- saures Baryt	Fluor- calcium
1.	17,0	13,0	53,5	—	—	—	—	11,5	5,0	—	—	—	—
2.	10,0	38,9	5,6	30,5	2,0	—	—	—	5,0	8,0	—	—	—
3.	24,0	26,5	14,0	27,0	—	—	—	—	5,0	3,0	—	—	—
4.	29,6	2,5	64,5	1,0	—	2,5	—	—	—	—	—	—	—
5.	35,6	0,4	42,0	20,8	—	1,0	—	—	—	—	—	—	—
6.	29,4	15,6	13,4	—	—	5,7	28,4	—	5,5	—	—	—	—
7.	27,6	11,0	26,2	3,4	4,6	1,6	—	—	4,0	—	—	—	—
8.	—	34,0	3,0	—	—	—	—	—	—	—	10,5	51,0	1,5
9.	—	—	4,5		—	—	8,0	—	—	22,0	22,5	25,0	16,0
10.	—	—	2,0	2,0	—	—	8,0	—	—	9,0	33,0	30,0	13,6
11.	—	—	15,4	7,2	—	—	16,0	—	17,6	12,0	1,6	22,0	7,2
12.	—	—	5,6	8,0	—	—	14,7	—	2,0	30,0	5,6	24,4	8,5
13.	—	48,87	—	—	—	—	—	—	0,90	9,95	—	—	—
14.	3,56	33,18	8,96	22,86	Schwefel- eisen	1,82	11,19	—	—	13,27	Kohle	4,82	—

ihr Gehalt an Kalkerde theilweise durch Eisen- und wenn vorhanden durch Manganoxydul ersetzt werden. Was die Art des Fließens und Erstarrens der Schlacken betrifft, so fließen die kiesel säure reicheren, sogenannten saigeren Schlacken (Tri- und Bisilicate) teigartig-zähe, lassen sich zu

Fäden ziehen und erstarren langsam; basenreichere oder frische Schlacken fließen dünn, erstarren rasch und zerspringen nach dem Erkalten. Saure, erdige, metallfreie Schlacken sind glasig oder porzellanartig, basische steinig bis erdig; Metalloxyde ertheilen den Schlacken verschiedene

Färbungen, z. B. Kupferoxydul rothe, Eisenoxydul grüne bis schwarze zc. Da jeder Schmelzproceß bei normalem Gange eine Schlacke von bestimmtem Silicirungsgrad erfordert, so sind zur Beurtheilung desselben obige Eigenschaften der Schlacken für den Hüttenmann wichtig, da eine die Sache aufklärende chemische Analyse oft nicht schnell genug ausgeführt werden kann. Während im

Allgemeinen eine glasige Beschaffenheit der Schlacken auf einen höheren Kieselsäuregehalt deutet, so ist doch in Rücksicht zu ziehen, daß eine beim raschen Erstarren spröde glasige Schlacke bei langsamer Abkühlung steinig und härter werden kann, in Folge krystallinischer Umbildung (getemperte oder basaltirte Schlacken). Je reicher an Erden, um so specifisch leichter sind die Schlacken und

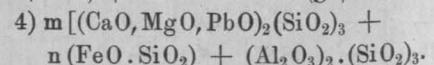
a) Schlacken von ungerösteten Erzen:

	Kiesel- säure	Thon- erde	Kalk- erde	Mag- nesia	Eisen- oxydul	Mangan- oxydul	Blei- oxyd	Natron	Kali	Arsenige Säure	Antimon- oxyd	Schwefel- eisen	Schwefel- zinn	Schwefel
1.	53,14	2,20	5,67	0,33	33,01	—	4,31	—	—	—	—	—	—	—
								Baryterde						
2.	58,10	3,70	11,03	1,15	21,27	0,80	2,06	1,90	—	—	—	—	—	—
								Baryterde						
3.	59,86	2,51	10,22	0,62	21,22	0,65	1,68	0,94	—	—	—	—	—	—
4.	57,98	2,59	10,38	0,18	25,94	—	2,46	—	—	—	—	—	—	—
5.	54,48	6,60	16,16	1,71	19,42	—	1,62	—	—	—	—	—	—	—
6.	48,80	4,62	3,26	1,24	36,00	—	5,30	—	—	—	—	—	—	—
7.	53,90	4,40	5,60	1,30	32,00		4,20	—	—	—	—	—	—	—
8.	43,13	4,76	5,77	0,78	37,72	0,30	6,32	—	—	—	—	—	—	—
9.	45,00	4,62	6,31	0,75	35,83	—	7,80	0,50	—	—	—	—	—	—
10.	57,57	3,22	5,26	0,58	32,28	1,35	3,98	0,22	—	—	—	1,71	1,50	—
11.	53,82	3,82	5,37	1,09	25,90	2,74	4,79	—	—	—	—	3,16	—	—
						Zinforxyd								
12.	41,90	4,09	11,64	1,36	34,82	2,40	2,40	—	0,60	—	—	—	—	—
13.	41,00	2,55	6,82	0,62	33,73	1,26	7,25	—	—	—	—	1,58	3,60	—
14.	41,52	10,37	5,22	0,16	35,28	—	6,59	—	0,049	—	—	—	—	2,13
						Kupferoxyd								
15.	34,82	9,77	11,72	1,21	24,61	0,33	12,31	0,54	2,34	0,26	0,21	—	—	—
						Kupferoxyd								
16.	30,04	7,96	15,93	0,97	22,66	0,34	14,13	0,68	3,80	0,30	0,27	—	—	—
						Zinforxyd								
17.	37,68	10,23	18,72	0,65	21,33	2,11	5,19	—	—	—	—	—	—	—
						Zinforxyd								
18.	47,81	7,35	12,25	1,81	23,62	2,13	6,85	—	—	—	—	—	—	—
						Zinforxyd				Zinforxyd				
19.	42,93	6,29	10,98	0,23	24,11	1,54	7,27	—	5,79	—	—	—	—	—
20.	40,22	7,89	4,95	1,38	33,35	1,89	1,96	0,59	1,15	3,41	—	—	—	0,81
21.	39,00	8,00	5,50	1,20	33,80	1,15	2,30	0,60	0,90	4,60	0,10	—	—	1,50

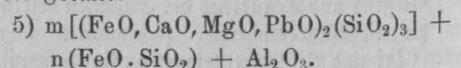
sondern sich dann um so vollständiger von anderen specifisch schwereren Producten (Metallen, Lechen, Speifen) ab. Zuweilen kommen in einer Schlacke mehrere Silicirungsstufen vor.

Was nun die bei Bleihüttenprocessen erfolgenden Schlacken betrifft, so pflegen die beim Verschmelzen ungerösteter Erze fallenden höher silicirt zu sein, als die von gerösteten Erzen; sie sind in Folge dessen strengflüssiger (saiger), fließen zäher, erstarren langsamer, zerspringen dabei weniger und sind glasartiger. So sind z. B. die älteren Oberharzer Schliechschlacken, welche von ungerösteten Erzen bei der Niederschlags-

arbeit erfolgten, Gemenge von Singulo₂, Bi₂ und Triäsilicaten, nach Plattner von der Zusammensetzung



Die bei einem Versuchsschmelzen in einer Art Eisenhohofen (Rastofen) erzeugten Oberharzer Schlacken waren noch höher silicirt, in Folge dessen auch strengflüssiger und nach Plattner Gemenge von Tri- und Bisilicaten von der Formel:



b) Schlacken von gerösteten Erzen:

	Kiesel- säure	Thon- erde	Eisen- oxydul	Mangan- oxydul	Kalk- erde	Baryt- erde	Mag- nesia	Blei- oxyd	Zink- oxyd	Kupfer- oxyd	Kali	Schwefel- säure	Schwefel	Schwefel- eisen
1.	28,54	5,40	46,10	—	8,31	1,00	Spur	4,12	3,00	Spur	—	2,43	1,00	—
2.	28,00	4,50	49,89	—	—	—	2,00	6,05	—	6,74	—	2,25	—	—
3.	30,50	5,10	55,74	2,20	—	—	—	4,00	0,85	—	—	—	—	—
4.	37,30	8,15	40,92	—	2,66	—	3,00	7,17	—	—	—	—	—	—
				Eisenoxyd										
5.	43,26	—	46,95	5,62	—	—	0,45	2,00	1,91	0,25	—	—	1,26	—
6.	30,70	3,7	45,0	—	5,3	1,00	—	6,3	4,0	—	—	1,0	—	—
7.	28,50	5,4	46,1	—	8,3	1,00	—	4,1	3,1	—	—	2,5	—	—
8.	39,39	6,23	17,18	—	17,77	—	19,13	—	—	—	—	—	—	—
9.	28,14	5,78	37,23	—	7,68	—	0,63	7,35	7,60	0,50	—	—	2,47	—
10.	27,05	6,85	41,21	—	8,84	—	0,90	3,90	8,62	1,00	—	—	3,53	—
11.	31,15	3,18	41,31	2,10	6,34	3,58	1,06	1,47	7,85	0,16	—	—	1,86	—
12.	27,66	6,00	50,30	—	7,72	—	1,90	2,13	3,5	—	—	—	2,23	—
13.	39,0	1,5	21,2	—	11,0	26,0	2,1	18,2	1,7	—	—	1,0	—	—
14.	40,0	1,7	18,7	—	15,0	3,2	3,2	13,1	1,5	—	—	2,3	—	—
15.	38,0	1,4	19,2	—	24,1	3,3	2,9	6,0	1,6	—	—	2,1	—	—
16.	27,0	7,6	32,0	—	13,0	—	—	18,6	—	—	—	—	—	—
17.	48,8	14,0	10,0	—	15,3	1,0	—	9,3	—	—	—	—	—	—
18.	28,5	7,0	25,0	—	24,0	—	—	3,0	10,6	—	—	—	—	—
19.	23,2	3,4	34,8	7,0	6,6	—	0,6	2,0	6,8	2,4	—	—	—	12,0
20.	25,0	1,3	24,5	8,0	4,2	—	1,0	2,0	29,0	1,0	—	—	—	4,0
21.	40,5	3,8	27,0	—	11,7	7,6	—	8,8	—	—	—	—	—	—
22.	29,8	1,4	59,4	3,6	—	—	—	Spur	—	—	—	—	—	—
23.	28,50	6,0	34,5	—	—	5,6	1,3	17,7	4,4	1,2	—	—	—	4,8
24.	33,51	6,64	54,93	—	3,41	—	0,28	2,04	0,11	—	—	—	1,53	—
25.	39,63	1,61	37,46	—	6,35	—	0,08	12,77	0,67	0,3	1,25	—	—	—
26.	31,35	1,45	39,33	—	2,14	—	0,75	4,30	9,34	—	—	—	4,44	6,78
						Ag					CoO u. NiO	P ₂ O ₅		
27.	28,10	5,00	47,14	Spur	3,35	0,01	0,76	2,38	7,25	0,31	—	0,17	2,71	2,52
28.	37,50	7,81	28,37	2,51	14,70	—	0,08	9,48	4,07	—	—	—	0,92	—
29.	16,90	6,31	35,05	—	6,05	—	—	—	19,64	—	—	—	—	—
30.	13,64	2,44	30,94	—	8,12	—	0,60	—	19,09	—	—	—	1,92	—
31.	19,00	12,10	37,70	—	6,48	—	—	—	11,90	—	—	—	—	—
32.	35,05	9,71	20,89	2,23	21,77	—	1,13	—	—	—	—	—	—	4,95
33.	31,27	8,14	32,64	1,24	20,44	—	1,18	—	—	—	—	—	—	2,94
34.	38,20	11,44	28,41	—	19,36	—	0,79	—	—	—	—	—	—	—
35.	37,50	7,81	28,37	2,51	14,70	—	1,11	0,48	4,07	Spur	Spur	—	0,92	—
36.	23,95	4,45	44,41	0,92	4,75	—	0,54	2,87	14,81	0,86	—	—	4,46	—
37.	27,00	7,00	40,00	—	—	—	—	1,5—2	8,50	—	—	—	3,50	—
38.	30,32	3,20	35,72	—	16,15	—	—	—	7,27	Na ₂ O = 0,61	0,67	—	1,47	—

Die älteren Freiburger Bleierzschlacken vom Verschmelzen gerösteter Erze sind theils Singulosilicate, theils Gemenge von Singulo- und Bisilicaten, nach Plattner von folgender allgemeiner Zusammensetzung:

6) $m[(\text{FeO}, \text{CaO}, \text{MgO}, \text{PbO}, \text{MnO})_2 \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2]$, öfters mit mehr oder weniger $(\text{FeO}, \text{CaO}, \text{PbO}, \text{MnO}) \cdot \text{SiO}_2$ verbunden, auch mit geringen Mengen von Zinkoxyd, Kupferoxydul und Schwefel-

metallen, sowie von Kali und Natron bei Anwendung von Holzkohlen zum Schmelzen. Dieselben schmelzen nach Plattner bei 1320° C. Den Freiburger Erzschlacken sind in ihrer Zusammensetzung die Oberharzer Bleischlacken ähnlich. — Man verwendet die Bleischlacken a) als Zuschlag bei Schmelzprocessen, um ihren Metallgehalt noch theilweise zu gute zu machen, oder als Auflösungsmittel für Basen oder Kieselsäure zu dienen, oder das Schmelzen zu befördern, wenn sie leichtflüchtig sind, das Durchlaufen der Schliche im Ofen zu verhindern, das ausgebrachte Metall vor Oxydation zu schützen u. dergl. m.; b) zu Bausteinen, und zwar eignen sich hierzu nur die kieselsäurereichen Schlacken, z. B. die Oberharzer Schlieschlacken. Basische Schlacken zerspringen, wie bemerkt, leicht. Schlackensteine hat man auch wohl zum Ausmauern der Schmelzöfen verwandt (Oberharz). (Siehe Tab. a. S. 1527.)

1. bis 5. Rastofenschlacken von Clausthaler Hütte, nach Bodemann; 6. bis 10. Schlieschlacken von Clausthaler Hütte, nach Bodemann, Rammelsberg und Ulrich; 11. und 12. desgl. von Altenauer Hütte, nach Ulrich und Streng; 13. und 14. desgl. von Lautenthaler Hütte, nach Ulrich und Streng; 15. bis 19. desgl. von Andreasberger Hütte, nach Rast und Streng. 20. Neuere Schlacken vom Oberharzer Rasthüttebetrieb, welche außerdem noch enthalten 0,04 Ni und Co, 0,21 Cu, 0,00063 Ag, 1,68 Fe, 0,5 C, 0,81 S, 0,95 Na₂O, 0,56 P₂O₅, nach Hamppe. 21. Neuere Oberharzer Schlacke, mit noch 0,001 Ag, 0,06 Co und Ni, 0,15 Cu, 0,1 Sb, 0,4 P₂O₅, 1,6 Schwefelspath. (Siehe Tab. a. S. 1530.)

1. bis 8. ältere Freiburger Bleischlacken, nach Lampadius, Merbach, Kersten, Erdmann und Amburger; 9. und 10. neuere Freiburger Schlacken von Halsbrücker und Muldner Hütte, nach Richter; 11. neuere Freiburger Schlacke aus dem Pilz'schen Ofen; 12. Bleischlacke von Ockerhütte am Unterharze, nach Ulrich; 13. bis 16. Bleischlacken von Pontgibaud nach Berthier und Rivot; 17. desgl. von Pezey in Savoyen, nach Berthier; 18. von Alston Moore, nach Demselben; 19. desgl. von Ems, nach Demselben; 20. desgl. von Holzappel, nach Demselben; 21. von Billeforte, nach Demselben; 22. von Kazenthal mit 0,8 Proc. Phosphorsäure; 23. von Schennitz, nach Wehrle; 24. von Stolberg bei Aachen, nach Streng; 25. von einem Versuche auf Clausthaler Hütte, gerösteten Bleiglanz mit Eisenfrischschlacken zu verschmelzen, nach Demselben; 26. Bleischlacke von Příbram nach Klafek; 27. desgl. nach Mrázek; 28. neuere Schlacke ebendaher aus dem Rundofen, mit 2,11 Phosphorsäure; 29. Unterharzer Schlacke aus dem zweiförmigen Ofen, mit $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Proc. Pb und 10,24 BaSO₄ (8,13 BaS); 30. desgl. aus dem vierförmigen Ofen mit 19,23 BaSO₄, 1,17 Pb, 0,85 Cu; 31. desgl. von Melirterzen, mit 9,56 BaS (Analyse von alten Schlackengugeln in Berg- u. hüttenm. Zeitg. 1881, S. 446); 32. von Mechernich, mit 1 Proc. PbS und 0,04 Proc. Cu₂S; 33. desgl. mit 1,13 Proc. PbS, 0,06 Proc. Cu₂S und 0,14 Proc. Sb₂S₃; 34. desgl. mit 1,50 Proc. Pb und Cu; 35. von Příbram, nach Eschka, mit 2,11 P₂O₅ und 0,00125 Ag; 36. von Freiberg nach Schertel, schmilzt

bei 1030° C., Schmelzwärme 295 Calorien; 37. desgleichen absehbare Schlacke vom Schlackenmelzen mit 0,001 Proc. Ag, etwas CaO und MgO; 38. von Altenauer Hütte vom Versuchsschmelzen, mit 0,5 bis 0,75 Pb, 0,19 BaSO₄, 0,18 Cu, 0,09 Sb, 0,0007 Ag und 2,04 P₂O₅.

E. Ofenbrüche, Aufsätze im Schachte oder Herde der Schmelzöfen, bestehen gewöhnlich aus Schwefelblei, enthalten aber öfters noch andere Schwefelmetalle, namentlich Schwefelzink, Schwefeleisen, Schwefelantimon, Schwefel Silber, auch wohl Dryde und Metallsalze.

Dieselben bilden sich entweder durch directe Verflüchtigung eines zusammengesetzten Körpers, z. B. Schwefelblei strahlig oder in treppenförmig vertieften, oft schön angelautenen Würfeln, oder durch Verbindung und Condensation verflüchtigter Körper an kalten Ofentheilen, oder durch Infiltration heißer Massen ins Gemäuer oder auf beiderlei Weise zugleich. Nach Plattner entstehen zinkische Ofenbrüche auf die Weise, daß der im Schmelzraume gebildete Schwefelkohlenstoff mit Zinkdämpfen im Ofenschachte in die Höhe steigt und durch die Gebläseluft in schweflige Säure und in Kohlenensäure zerlegt wird. In Berührung mit Kohle verwandeln sich diese Gase in Kohlenoxydgas und Schwefeldampf, welcher letztere mit den Zinkdämpfen Schwefelzink bildet. Der Gehalt an Schwefeleisen in Ofenbrüchen läßt sich dadurch erklären, daß, wenn man Schwefeldämpfe über schmelzendes oder schwach erweichtes Schwefeleisen leitet, geringe Mengen von letzterem mit fortgenommen werden.

Die derben oder in Würfeln mit treppenförmig vertieften Begrenzungsflächen und oft mit schönen Anlauf-farben versehenen Ofenbrüche der Oberharzer Bleiöfen enthalten nach Mezger:

Schwefelblei	95,5
Schwefeleisen	3,2
Schwefelzink	Spur
Schwefelantimon	2,5
Schwefel Silber	Spur

Zuweilen sind die Krystalle mit Beibehaltung ihrer Form in Bleivitriol übergegangen.

Bleireiche Ofenbrüche werden mit den Bleierzen wieder verschmolzen (z. B. auf den Oberharzer Hütten), zinkreiche (z. B. die Unterharzer grünen, dichten, schaligen Ofengalmeine) werden zur Darstellung von Chlorzink oder Zink verwandt.

Gelblichgrüne Zinkoxydkrystalle fand Knoke in einem Lautenthaler Schlieshofen. Auf Clausthaler Hütte fand Hausmann, in Ems und Holzappel Sandberger Antimonkupfernickel von der Zusammensetzung: 59,08 Antimon, 31,23 Kupfer und 9,69 Nickel, in Mechernich Brand NiSb.

Auf den Commission-Unterharzer Hütten setzen sich in den Bleiöfen schmutzig grüne, dichte schalige Massen (Ofengalmei) ab, welche zur Darstellung von Chlorzink und von metallischem Zink (in Westphalen) verwandt werden und nach Ahrend folgende Zusammensetzung haben: 80,29 Zinkoxyd, 8,27 Bleioxyd, 0,23 Kupferoxyd, 5,06 Eisenoxyd, 0,35 Thonerde, 1,42 Kieselsäure, 0,23 Kohlenensäure, 0,28 Schwefelsäure, 3,21 Schwefel.

Auf der Victor-Friedrichs-Hütte im Anhaltischen bildet sich auf der Sohle der Bleiöfen ein krystallinischer Ofenbruch von gelbbrauner Farbe, welcher nach Kieneker 42,00 Kieselsäure, 40,53 Eisenoxydul, 13,78 Bleioxyd und 3,54 Kalkerde enthält.

Nach Scheda enthalten Ofenbrüche von Schemnitz 2,00 Blei, 1,26 Kupfer, 4,06 Zink, 30,12 Eisen, 0,0009392 Gold, 0,028357 Silber, 15,34 Schwefel und 47,97 Erden.

In den Fugen und Spalten des kälteren Theiles der Brust der Schachtöfen zur Corphalie in Belgien hat man zinkisches Cadmium und Chlorcadmium gefunden.

F. Bleirauch, Flugstaub, Fluggestübbe, Hüttenrauch, Hüttenrauch¹⁾. Bei den Bleiöfen- und Schmelzprocessen bilden sich flüchtige Producte, welche je nach der Beschaffenheit des gerösteten Erzes oder Hüttenproductes in Bezug auf Qualität und Quantität verschieden sind und hinsichtlich ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften sich eintheilen lassen in

1) Gase, wie schweflige Säure, Kohlenäure, Kohlenoxydgas, Wassergas, Stickstoff der atmosphärischen Luft.

2) Dämpfe, und zwar einfacher Körper (Schwefel, Arsen, Blei, Zink), welche sich bei Luftzutritt in der Hitze oxydiren, und zusammengesetzter Substanzen in Gestalt von Schwefelmetallen (Schwefelblei, Schwefelantimon, Schwefelarsen), Metalloxyden (Antimonoxyd, Silberoxyd, Bleioxyd), Säuren (Schwefelsäure, arsenige und antimonige Säure u.), schwefelsauren Salzen, z. B. des Bleies. Die Schwefelsäure erscheint wasserhaltig in weißen Dämpfen, zur Flüssigkeit verdichtet in unendlich feinen Nebeltröpfchen, welche beim Filtriren durch Asbest verschwinden. Schwefelblei verflüchtigt sich bei steigender Temperatur rasch und geht dann bei Luftzutritt in Bleisulfat über. Bei dessen geringerer Flüchtigkeit gelangt dasselbe nur zum geringen Theil direct in den Flugstaub.

3) Pulverförmige Körper (Flugstaub) als sehr fein zerkleinerte Erze und Producte, welche durch Gebläse oder Zugluft, sowie rapid entwickelte Dämpfe, z. B. von Zink und Arsen, nebst Kohlentheilen mit fortgerissen werden.

Man sucht diese Substanzen meist zu condensiren, um die darin enthaltenen nugharen Metalle möglichst wieder zu gewinnen und ihre schädliche Einwirkung auf die Vegetation der Umgebung und auch auf den thierischen Organismus zu verhüten²⁾. Die pulverförmigen

¹⁾ Karmarsch u. Heeren's Techn. Wörterb. 3. Aufl. von Kitz u. Gintl, 7, 277; Kerl, Grundr. d. allgem. Hüttenkunde. 2. Aufl., S. 309.

²⁾ Tanquerel des Plantas, Die gesammten Bleikrankheiten, deutsch von Frankenberg. Quedlinburg 1862. Brockmann, Metallurg. Krankheiten des Oberharzes, 1851. Hammer'schmied, Sanitäre Verb. u. Berufskrankheiten der Arbeiter. Wien 1873. Leyendecker, Einwirkung des Bleies auf die Gesundheit der in Bleifarbenfabriken beschäftigten Arbeiter. Köln, du Mont-Schauberg. Heizerling, Die Gefahren und Krankheiten in der chem. Industrie u. Halle, Knapp, 1895. Hajencleber, Beschädigung der Vegetation durch saure Gase u. Berlin, Springer. Berg- u. hüttenm. Ztg. 1880, S. 363; 1881, S. 193. Schröder u. Schertel, Die Rauchschäden in der Umgebung der fiskalischen Hüttenwerke in Freiberg. Freiberg, Graß u. Gerlach, 1884 (Berg- u. hüttenm. Ztg. 1884, S. 450). Schröder u. Reuß, Die Beschädigung

Körper können schädlich auf die Vegetation wirken durch ihre hohe Temperatur, Verstopfung der Pflanzenporen und ihren Gehalt an wasserfreien schwefelsauren Salzen (z. B. Eisen-, Zink-, Kupfersulfat, Asche von Braunkohlen u.), welche letzteren auf den schwach behafteten Blättern eine concentrirte Lösung bilden und die besfallenen Organe corrodiren. Verdünnte Lösungen solcher Sulfate dem Boden einverleibt, scheinen dem Wachsthum mancher Pflanzen nicht zu schaden. Die auf den Blättern der Futtergewächse haftenden Metalloxyde und Metallsalze können, als Nahrungsmittel (z. B. Heu) benutzt, im thierischen Organismus Entzündungen und Anzünungen der Schleimhäute hervorrufen, welche selbst den Tod herbeizufügen vermögen. Jedoch ist nicht erwiesen, daß die z. B. in der Freiburger Gegend unter dem Rindvieh auftretende sogenannte Säurekrankheit, sowie die Tuberculose durch die Bestandtheile des Rauches der dasigen Hütten veranlaßt wird. Metalldämpfe wirken auf den thierischen Organismus energischer ein, als auf den pflanzlichen, und es kann nach neueren Beobachtungen von einer Vergiftung des Bodens oder der ganzen Pflanze durch dieselben nicht die Rede sein. Weniger schädlich auf den thierischen Organismus¹⁾ als auf Pflanzen wirken schweflige Säure und schwefelsaure Dämpfe. Erstere geht wahrscheinlich in feuchter Luft, namentlich aber im Boden rasch in Schwefelsäure über. Die schädliche Einwirkung dieser Stoffe tritt besonders bei feuchter und schwerer Luft hervor, oder wenn die Pflanzen mit Thau befeuchtet sind und dann von den Sonnenstrahlen getroffen werden. Nach Freytag fängt feuchte, neblige Luft mit 0,003 Gew.-% oder 0,00135 Vol.-% Proc. schwefliger Säure Pflanzen, wenn auch anhaltend in Berührung damit, keinen Schaden zu, dagegen ist Luft mit mehr als 0,004 Gew.-% Proc. schwefliger Säure bei Gegenwart von Feuchtigkeit den Pflanzen gefährlich und zerstört deren Chlorophyllmasse. Die Blätter erscheinen nach einigen Stunden wie von Rost befallen, theils gebändert, theils gelb und braun tätowirt, gekrümmt oder spiralförmig, später einschrumpfend und absterbend. Nadelhölzer scheinen noch empfindlicher zu sein als Blattpflanzen. In Freiberg enthielt der Rauch der Schmelzflammöfen vor dem Eintritt in die Atmosphäre $\frac{1}{500}$ bis $\frac{1}{700}$, der aus Röststadeln $\frac{1}{250}$ und der aus Muffelöfen $\frac{1}{160}$ seines Volums an schwefliger Säure. Nach dem Austrreten aus der Esse fand man im Rauche aus den Röststadeln schon bei 10 Schritt Entfernung nur noch $\frac{1}{56000}$, bei 60 bis 70 Schritt $\frac{1}{90000}$ und ebendasselbst bei lebhafterem Windzuge $\frac{1}{130000}$ des Volums schwefliger Säure. Luft mit $\frac{1}{80000}$ derselben dürfte nicht mehr von Einfluß auf die Vegetation sein. Die mit Gasen eines 37,7 m hohen Schornsteins bei 94

der Vegetation durch Rauch und die Oberharzer Hüttenrauchschäden. Berlin, Parey, 1883 (Berg- u. hüttenm. Ztg. 1881, S. 4; 1883, S. 208, 279, 358, 366. Phillips u. Hill, Ueber schädliche Dämpfe in Fabriken in Iron 1879, Nr. 323 u. 333. Fischer, Schädigung der Vegetation durch Fabriken in Polyt. Journ. 238, 424. Lunge, ebend. 236, 136. Freytag, Landwirthsch. Jahrb. 11, 315. Schädliche Wirkung von schwefliger Säure, Salzsäuregas, Chlor und Ammoniak auf die Respiration in Polyt. Journ. 262, 142 (Ogata u. Lehmann).

¹⁾ Berg- u. hüttenm. Ztg. 1884, S. 167.

bis 157 m Entfernung in Berührung kommende Luftschicht unmittelbar über dem Boden zeigte keinen Zehntelgrad Temperaturzunahme.

Von den oben angeführten verflüchtigten Substanzen lassen sich die gas- und dampfförmigen Säuren (schweflige Säure, Schwefelsäure) am schwierigsten condensiren, leichter die übrigen einfachen und zusammengesetzten dampfförmigen Körper (Schwefel, Arsen, Schwefelarsen, arsenige Säure, Zink, Zinkoxyd, Bleioxyd, frei und an Kohlenensäure oder Schwefelsäure gebunden, Schwefelantimon, Antimonoxyd, Silberoxyd zc.) und am leichtesten der Flugstaub.

a) Zur Beseitigung der schwefligen Säure sind eine große Anzahl von Mitteln vorgeschlagen, von welchen das wirksamste darin besteht, die schweflige Säure in Bleikammern in Schwefelsäure umzuwandeln und die aus den Kammern entweichenden noch sauren Gase in mit Kohls gefüllte Thürme zu leiten, von deren Decke Kalkmilch herabträufelt. Auch wird wohl nur Kalk allein angewendet¹⁾ oder nur Schwefelsäurefabrikation²⁾. Sonstige in Vorschlag gebrachte Mittel³⁾ sind folgende, wobei die schweflige Säure entweder nutzbar gemacht wird oder nicht:

I. Bei Nichtbenutzung der schwefligen Säure.

1. Einführung der Gase in hohe Effen wohl nach vorheriger Verdünnung mit viel Luft (Hajenclever).
2. Absorption durch Wasser, durch Wasser und Kalkstein (Winkler) oder durch Kalkmilch (s. oben).

II. Bei theilweiser Unschädlichmachung und Nutzbarmachung der in den Rauchgasen enthaltenen schwefelsauren Dämpfe.

1. Absorption durch concentrirte Schwefelsäure (Freitag, Allen), dann wohl der schwefligen Säure durch Kalk und Verarbeitung des sauren schwefelsauren Calciums mit Schwefelcalcium oder Sodarückständen zu Schwefel oder unterschwefligsauren Salzen (Hajenclever).
2. Niederschlagen der dampfförmigen Schwefelsäure durch Wasserdampf in Bleikammern.

¹⁾ Fischer in Polyt. Journ. 235, 219; Hajenclever in Berg- u. hüttem. Ztg. 1881, S. 195. Zu Lipine ebend. 1879, S. 425; 1881, S. 360; 1882, S. 511.

²⁾ Berg- u. hüttem. Ztg. 1881, S. 341.

³⁾ Berg- u. hüttem. Ztg. 1880, S. 186; 1882, S. 449 (Allgem.); Berg- u. hüttem. Ztg. 1880, S. 187 (Winkler, mit Kalkstein); 1880, S. 200 (Allen); 1880, S. 279; 1881, S. 192; 1882, S. 60, 215; 1883, S. 36 (Freitag); 1881, S. 192 (Hajenclever, mit SO₂ und CaO); 1883, S. 493; 1884, S. 152 (Kath); 1881, S. 486; 1885, S. 139 (Höfler); 1883, S. 459; 1884, S. 319; 1885, S. 555; (Schröder u. Hänisch); 1858, S. 173 (Reich); 1879, S. 412; 1881, S. 223, 234; 1885, S. 244 (Schaffner); 1881, S. 183; 1882, S. 342 (Rosmann); 1880, S. 186; 1881, S. 233 (Jacob); 1856 S. 218; 1859, S. 107, 223, 438; 1860, S. 27, 191; 1866, S. 59 (Stadtbergen u. Pinz); 1864, S. 212; 1866, S. 59 (Maunerge in Belgien); 1870, S. 377; 1871, S. 330, 435 (Kladnoer Eisenerze); 1870, S. 19 (Soda in St. Blasien); 1881, S. 235 (Marland); 1880, S. 186; 1881, S. 222, 235, 328; 1882, S. 107, 215 (Winkler, Eisenlösung); 1882, S. 156, 451, 536; 1883, S. 92, 505 (Schnabel); 1882, S. 156, 391, 451 (Precht); 1882, S. 196 (Fleitmann); 1885, 555 (Hänisch).

III. Nutzbarmachung des Schwefels in der schwefligen Säure.

1. Erzeugung von Schwefelsäure durch Drydation der schwefligen Säure in Bleikammern mittelst Stickoxydes (s. oben) oder mittelst Luft durch Contactwirkung in Kohlstürmen mit Wasser, oder mittelst Kupfervitriols und Luft (Höfler), oder Erzeugung von Anhydrid durch Trocknen der Rauchgase mit concentrirter Schwefelsäure und Vereinigung von schwefliger Säure und Luft durch Contactsubstanzen, wie Platinasbest (Winkler, Kath).

2. Erzeugung von Schwefel aus schwefliger Säure durch glühende Kohle (Reich, Hänisch), durch Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Chlorcalcium (Schaffner), durch Schwefelbarium oder Schwefelcalcium (Rosmann) oder Schwefelnatrium (Jacob) unter Bildung von Schwefel und Sulfiten, durch Kohlenoxyd (Hänisch).

3. Verwandlung der schwefligen Säure in Salze. Schweflige Säure und Wasser zur Extraction von armen Kupfererzen (Stadtbergen, Pinz), von Alaunerzen (Belgien), von phosphorsäurehaltigen Eisenerzen (Kladno), von gold- und silberhaltigen Eisenerzen (Fahlun), von Soda (St. Blasien), von Zinkmuffelrückständen (Marland), von Kiesabbränden (Lautenthal), zur Auflösung von Eisen (Winkler).

4. Concentration der im Hüttenrauch verdünnten schwefligen Säure durch Absorption von Wasser und Auskochen desselben oder Einleiten eines heißen Luftstromes (Schröder und Hänisch); Absorption durch Zinkoxyd (Schnabel) oder Magnesia (Precht) und Glühen der erzeugten schwefligsauren Salze.

5. Erzeugung von Schwefelmetallen durch Einwirkung der schwefligen Säure auf Metalloxyde und Kohle (Fleitmann).

6. Condensation der schwefligen Säure zu Flüssigkeit (Grillo).

Zur Bestimmung der schwefligen Säure in Rauchgasen¹⁾ werden dieselben durch zwei Flaschen gesaugt, von welchen die erste $\frac{1}{10}$ Jodlösung und die zweite Sodälösung enthält. Durch das Jod wird die schweflige Säure in Schwefelsäure verwandelt ($2J + SO_2 + 2H_2O = 2HJ + H_2SO_4$) und die von der Jodlösung nicht absorbirte Schwefelsäure in der zweiten Flasche durch die Sodälösung gebunden. Letztere wird mit Salzsäure neutralisirt und die sich entwickelnde Kohlenensäure, welche noch Spuren von schwefliger Säure enthalten kann, läßt man in die Jodlösung der ersten Flasche behufs vollständiger Umwandlung in Schwefelsäure treten. Der Inhalt beider Flaschen wird dann gemischt, auf 11 verdünnt und das überschüssige Jod in einem Theil der Lösung mit $\frac{1}{10}$ unterschwefligsaurer Natriumlösung (24,8 g im Liter) unter Zusatz von Stärkekleister bis zum Verschwinden der blauen Farbe titirt ($2J + 2Na_2S_2O_3 = 2NaJ + Na_2S_2O_6$). Es ergibt

¹⁾ Ann. Chem. 86, 265 (Bunsen); Berg- u. hüttem. Ztg. 1853, S. 165 (Reich); Lunge. Handb. d. Sodafabrik. Braunschweig 1879, 1, 207; Winkler, Industr. Gase. Freiberg 1876, 2, 352; Hajenclever in Berg- u. hüttem. Ztg. 1881, S. 193.

sich dadurch die zur Drydation der schwefligen Säure verbrauchte Menge Jod, aus welcher der Gehalt an schwefliger Säure berechnet wird. Ein zweiter Theil der Lösung wird durch Chlorbaryum gefällt und auf diese Weise der Totalgehalt an Schwefelsäure erhalten. Rechnet man die durch Jod gefundene schweflige Säure in Schwefelsäure um und zieht diese von dem Gesamtschwefelsäuregehalt ab, so erhält man die in den Gasen vorhandene Schwefelsäure.

b) Die einfachen oder zusammengesetzten dampfförmigen Substanzen, wie Arsen und seine Verbindungen, Schwefel, Zink, Schwefelblei, Bleioryd, schwefelsaures und kohlen-saures Blei, Schwefelantimon, Antimonoryd, Silberoryd u. a., condensirt man auf verschiedene Weise, und zwar ¹⁾:

1. In Trockencondensatoren in Gestalt von Kammern oder Canälen, in denen sich die Dämpfe abkühlen, an Geschwindigkeit verlieren und sich vermöge ihres größeren specifischen Gewichtes als Pulver niederschlagen. Besonders empfehlen sich Bleikammern oder oberirdische Kammern mit eisernen Deckplatten (Freiberg ²⁾ und zur Belegung des Essen-zuges Kott'sche Ventilatoren aus Hartblei. Begünstigt wird das Absetzen des Flugstaubes durch in die Condensationscanäle eingesezte verticale oder horizontale Blechwände [Freundenberg ³⁾, Stetefeldt ⁴⁾], oder Wasserfühlorrichtungen [Wolfram ⁵⁾, Schlösser ⁶⁾, Hering ⁷⁾]; auch ist vorzugeschlagen, aus Absorptionsmitteln (Alkalien, alkalische Erden, Metallsalzen zc.), porösen Substanzen (Holzkohle, Kohls, Sägemehl, Braunkohle, Torf) und Klebmitteln (Leim, Gummi, Kleister, Wasserglas zc.) hergestellte Briquettes in den Canälen aufzuschichten (Dypler ⁸⁾), oder die Dämpfe durch Musselin oder Nesseltuch ⁹⁾ zu treiben.

2. In Naßcondensatoren ¹⁰⁾, von deren Decke Wasser herabtröpfelt (Regenkammer), oder die mit naßgehaltenen porösen Stoffen (Kohls, Haidekraut, Topfscherben zc.) gefüllt, oder mit Scheidewänden, Sieben zc. und am Boden mit einer Wasserschicht versehen sind, durch welche die Dämpfe angezogen oder gepreßt werden ¹¹⁾.

3. Mittelst Electricität ¹²⁾.

4. Mittelst Schallblechen, Trommeln zc. ¹³⁾.

Die Resultate, welche man mit diesen Mitteln erreicht hat, lassen theilweise noch zu wünschen übrig, und man ist meist bei Flugstaubkammern über oder neben den Röst- und Schmelzöfen, sowie bei unterirdisch ange-

legten Verdichtungsräumen mit hoher Esse stehen geblieben. Letztere sind wirksamer als erstere, weil in denselben die Abkühlung der sich langsam fortbewegenden Gase und Dämpfe besser erfolgt. Man stellt diese Trockencondensatoren zweckmäßig aus in Theer gesottene Steinen her, welche von Feuchtigkeit und schwefliger Säure wenig angegriffen werden ¹⁾.

Nach Fallize bringt man aus einem Bleiglanz mit 70 Proc. Blei nur 63 Proc. beim Schmelzen aus oder hat pro 1000 kg 70 kg Verlust, wovon bei der Flammofenarbeit etwa 68, bei der Reductionsarbeit in Schachtöfen an 60 kg verflüchtigt werden, während das Uebrige in die Schlacken geht. Dazu kommen noch die Verluste bei der weiteren Verarbeitung des Werbleies, so daß im Ganzen 10 bis 14 Proc. Blei verloren gehen, wovon an 10 Proc. auf Bleiverflüchtigung kommen.

c) Zur Abscheidung des Flugstaubes ²⁾ der bei Röst- und Schmelzprocessen auf mechanischem Wege verflüchtigten feinertheilten Substanzen dienen Flugstaubkammern über oder neben den Defen und unterirdische, mit einer Esse verbundene Canäle, welche zweckmäßig Scheidewände enthalten. Letztere Vorrichtung ist den Flugstaubkammern vorzuziehen, dagegen aber kostspieliger. Man giebt den Flugstaub ³⁾, wenn derselbe noch nutzbare Metalle enthält, meist ins Schmelzen zurück, nachdem derselbe wohl vorher in den Flugstaubcanälen angezündet, oder in Flammöfen zum Fritten gebracht, oder mit Eisenvitriolmutterlauge angebackt ist. Flugstaub aus Bleiherden hat man durch einen Flammofen mit Gasheizung zur Drydation der Schwefelmetalle streichen lassen und die aufgefangenen Dryde als Farbe benutzt (Lewis).

Analysen von Bleirauch von der Röftung und Schmelzung in Schachtöfen (Nr. 1. bis 9.) und Flammöfen (Nr. 10. bis 16.). (Tabelle siehe a. f. Seite.)

1. Flugstaub aus den Halbhohöfen der Muldner Hütte zu Freiberg. 2. Absätze an dem äußeren Theile der Krummöfen zu Pontgibaud. 3. Rauch vom Gewölbe der ersten Condensationskammer daselbst. 4. Desgleichen aus der Ventilatorkammer. 5. Sublimat von der Vorwand der Halbhohöfen zu Freiberg. 6. Desgleichen von Pontgibaud. 7. Flugstaub vom Bleierzösten zu Rosdzin mit 0,08 Proc. Ag und 1,50 Proc. Feuchtigkeit. 8. Desgleichen vom Erzschmelzen mit 6 Proc. Feuchtigkeit. 9. Von Wechernich mit 0,56 Sb₂O₃, 1,24 CaCO₃, 0,40 MgCO₃. 10. Rauch von Bleierzöfen zu Pontgibaud, nach Berthier. 11. Desgleichen von Rivot. 12. Desgleichen von Alston Moore, nach Berthier. 13. Geschmolzener Bleirauch von Conflans, nach Berthier. 14. Gesinterter Rauch aus den Schornsteinen der Reverberiröfen zu Redruth, nach Berthier. 15. Aus englischen Flammöfen. 16. Aus Kärnthner Flammöfen.

In Nordamerika stellt man an mehreren Orten (Sinting Valley, Pennsylvanien, Davidson County,

¹⁾ Berg- u. hüttenm. Ztg. 1869, 279.

²⁾ Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung des Flugstaubes in den Rauchcanälen und Condensationsräumen von Hüttenwerken. Freiberg 1885.

³⁾ Preuß. Ztgfr. f. Berg- u. Hüttenm. 31, 223 (Kossmann); Berg- u. hüttenm. Ztg. 1882, S. 176 (Lewis).

¹⁾ Berg- u. hüttenm. Ztg. 1881, S. 27.
²⁾ Berg- u. hüttenm. Ztg. 1881, S. 342.
³⁾ Berg- u. hüttenm. Ztg. 1882, S. 144; 1883, S. 67, 535; 1884, S. 135.
⁴⁾ Berg- u. hüttenm. Ztg. 1883, S. 524.
⁵⁾ Berg- u. hüttenm. Ztg. 1883, S. 338.
⁶⁾ Berg- u. hüttenm. Ztg. 1885, S. 271.
⁷⁾ Berg- u. hüttenm. Ztg. 1887, S. 179.
⁸⁾ Berg- u. hüttenm. Ztg. 1883, S. 20, 362.
⁹⁾ Berg- u. hüttenm. Ztg. 1871, S. 434; 1886, S. 287.
¹⁰⁾ Berg- u. hüttenm. Ztg. 1867, S. 174.
¹¹⁾ Berg- u. hüttenm. Ztg. 1865, S. 122, 147; 1881, S. 27; 1882, S. 247.
¹²⁾ Berg- u. hüttenm. Ztg. 1885, S. 253; 1886, S. 287; 1887, S. 166, 232.
¹³⁾ Berg- u. hüttenm. Ztg. 1887, S. 35.

	Blei- oxyd	Schwefel- saurer Bleioxyd	Kohlen- saurer Bleioxyd	Eisen- oxyd	Zink- oxyd	Kupfer- oxyd	Arsenige Säure	Schwefel- saurer Zinkoxyd	Schwefel- blei	Thon- erde	Kiesel- säure	Schwefel- säure	Schwefel	Blei
1.	27,9	13,0	—	3,0	49,5	—	2,1	—	—	—	—	—	—	—
2.	10,0	47,0	—	13,0	10,0	—	—	—	—	—	33,0	—	—	—
3.	66,5	—	—	—	12,0	—	1,1	—	—	—	—	17,0	—	—
4.	3,7	13,0	—	—	3,1	—	1,5	—	—	—	—	—	8,9	55,4
5.	1,5	—	—	—	95,0	—	—	—	—	—	1,5	—	—	—
6.	80,1	9,0	—	—	—	—	4,1	—	—	—	4,9	—	—	—
7.	62,80	—	—	4,44	3,20	—	—	—	—	—	—	25,80	—	—
8.	26,40	—	—	4,60	57,80	—	—	—	—	—	—	4,80	—	—
9.	37,60	49,45	—	0,50	—	0,16	—	—	—	0,04	0,87	—	—	—
10.	11,0	60,0	—	12,0	15,0	—	2,0	—	—	—	—	—	—	—
11.	—	39,0	35,0	—	2,7	—	1,5	2,2	4,5	13,2		—	—	—
12.	10,2	65,6	—	3,4	13,8	—	—	—	1,4	5,6		—	—	—
13.	42,6	39,0	—	—	—	—	—	—	—	17,24		—	—	—
14.	71,2	—	—	Spur	—	0,2	—	—	—	7,2	20,6	—	—	—
15.	47-62	—	—	4-3	1,6	Ca O = 6-4	—	—	5-1	—	—	27-26	—	—
16.	66	—	—	0,5	4,5	—	—	—	—	—	1-2,3	27-28	—	—

Nordcarolina) aus innigen Gemengen von Bleiglanz und Zinkblende Compositionen von Zinkoxyd und schwefel-saurem Blei als Farbe dar. So enthält das sogenannte Bartlett Bleiweiß von letzterem Orte: 72,083 ZnO, 0,274 PbO, 23,968 PbSO₄, 0,810 ZnSO₄, 0,839 ZnCl, 0,071 Fe₂Cl₃, 0,256 CdCl; von ersterem Orte: 73,426 ZnO, 25,084 PbSO₄, 0,574 ZnSO₄, 0,187 CdSO₄, 0,729 CaCO₃.

G. Geschur und Gefäß, während des Schmelz-ganges oder beim Ausblasen aus dem Ofen ausgeräumte

Ansätze, halb geschmolzene Massen, welche Blei im metal-lischen, oxydirten und geschwefelten Zustande enthalten können. Dieselben werden gewöhnlich durch mechanische Aufbereitung in den Krätzpochwerken von dem Unhaltigen möglichst befreit und als Krätzschlich für sich verarbeitet, oder bei anderen Schmelzprocessen zugeschlagen.

H. Gichtgase aus Schachtöfen. Erst neuer-dings sind nachstehende Analysen von solchen Gasen aus Freiburger Schachtöfen durch Schertel¹⁾ bekannt ge-worden:

	a.	b.	c.	d.	e.	f.	g.	h.	i.	k.	l.	m.	n.	o.	p.	q.	r.
Stickstoff	76,12	—	77,01	—	76,31	59,00	72,73	75,3	75,2	71,4	70,8	74,20	75,0	76,4	76,0	75,1	75,7
Kohlenensäure	16,72	17,7	16,47	16,8	16,66	18,60	16,26	17,8	17,2	15,3	14,8	14,72	16,4	17,0	17,4	18,5	16,6
Kohlenoxyd	6,27	5,6	5,71	6,1	5,78	21,49	10,06	5,2	5,4	9,9	10,4	10,47	7,0	4,3	4,3	3,5	5,9
Kohlenwasserstoff, CH ₄	—	—	0,51	—	0,61	0,38	0,36	0,1	0,7	0,8	0,9	0,40	—	—	—	0,3	—
Wasserstoff	0,82	—	0,30	—	0,58	0,58	0,59	1,6	1,5	2,5	3,0	0,22	1,9	—	—	2,6	—

a. bis d. Halsbrüder Hütte, an der Gicht. e. und f. Ebend., 5 m unter der Gicht. g. bis l. Muldner Hütte, Gase von der Erzarbeit. m. bis r. Ebend., Gase von der Schlackenarbeit. Gase vom Glättefrischen mit 67,4 N, 23,7 CH₄ und 5,6 CO.

geführten Bleigewinnungsprocessen²⁾ im Besonderen die Rede, wobei die Classification der Prozesse nach der

¹⁾ Jahrb. f. d. Berg- u. Hüttenwesen in Sachsen, 1880; Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1880, S. 85.

²⁾ Kerl, Grundr. d. Metallhüttenkunde, 1881, S. 1; Percy-Kammelsberg, Metallurgie des Bleies, 1872; Volley-Wirnbach-Stölzel, Handb. d. chem. Techn. 7, 841; Kammelsberg, Chem. Metallurgie, 1865; Le Verrier, Cours de métallurgie à l'École des Mines de St. Etienne. Paris, Baudry; Balling, Metallhüttenkunde, 1885, S. 49.

Nach diesen allgemeinen Bemerkungen ist in Nach-stehendem von den auf verschiedenen Hüttenwerken aus-

Beschaffenheit des zu verarbeitenden Erzes (S. 1512) geschieht.

A. Gewinnung von Blei in Flamm- und Herdöfen aus Bleiglanz, welcher wenig oder gar keine fremden Schwefelungen und Erden, namentlich keine oder wenig Kieselsäure enthält (Röstreactionsprocesse). Die für derartige Erze passenden Bleihüttenprocesse beruhen darauf, daß man den Bleiglanz bis zu einem gewissen Grade abröstet (Röstperiode) und dann den noch schwefelhaltigen Theil auf den oxydirten bei erhöhter Temperatur einwirken läßt (Reactionsperiode), wobei, wenn die Massen nur in teigartigen, nicht völlig geschmolzenen Zustand gerathen, metallisches Blei und schweflige Säure entstehen ($PbS + PbSO_4 = 2Pb + 2SO_2$). Bei einem Kieselsäuregehalt der Erze bildet sich schon bei niedriger Rösttemperatur Bleisilicat, welches sich nicht, wie schwefelsaures Blei, mit dem Schwefel umsetzt. Fremde Schwefelmetalle gehen beim Rösten theilweise in Sulfate über und geben dann mit den unzersezt gebliebenen Schwefelmetallen complicirte Reactionen, in deren Gefolge unreines Blei und bleireiche Rückstände entstehen. Von erdigen Bestandtheilen ist ein gewisser, nicht zu großer Kalkgehalt erwünscht, welcher die Massen ansteift, so daß sie weniger leicht flüssig werden. Nur bei teigartigem Zustande setzen sich Schwefelblei und Bleisulfat um; wenn dünnflüssig, so findet obige Reaction nur unvollkommen statt. Besondere Localverhältnisse können, aber in seltenen Fällen, für die Zugutmachung kiesel-, antimon- und kupferhaltiger Erze im Flammofen sprechen (z. B. billiges, rohes Brennmaterial, nicht disponibles Wasser zum Motorbetrieb zc.); es bedingt dieses dann aber eine Modification der Röstreactionsprocesse (französischer und belgischer Flammofenproceß), oder letztere müssen ganz oder theilweise durch die Niederschlagsarbeit, die Zerlegung des Schwefelbleies durch Eisen (Wiener, Cornwaller und Bretagner Proceß) ersetzt werden.

Mehrfach in Vorschlag gebrachte nasse Processe¹⁾ zur Bleigewinnung haben noch wenig Eingang gefunden. Elektrolytische Processe sind namentlich bei der Trennung des Silbers vom Blei im Werkblei empfohlen.

I. Röstreactionsprocesse in Flammöfen. Die Flammöfen, welche entweder einen stark geneigten Herd (kärnthner Flammofen) oder einen weniger geneigten Herd mit einem Sumpfe haben (englischer und französischer Flammofen), gestatten, im Vergleich mit den Schachtöfen, die Anwendung roher Brennmaterialien, erfordern kein Gebläse und keine kostspieligen Schmelzzuschläge, gewähren einen übersichtlichen Betrieb und lassen sich an Orten einrichten, wo Schachtofenbetrieb nicht immer geführt werden kann, z. B. unmittelbar neben der Grube.

Die Auswahl der einen oder anderen Flammofen-

construction hängt hauptsächlich von der Beschaffenheit des Erzes und Brennmaterials, der Größe der Production, sowie von der Natur des auszuführenden Processes ab. Kleine Defen gestatten eine bessere Regelung der Hitze und der Arbeit, in Folge dessen bei geringerem Verlust die Entstehung eines reineren Bleies (kärnthner Proceß), aber keine so hohe Production, als größere. Zur Erzeugung höherer Temperaturen giebt man ihnen zweckmäßig die Gestalt der Puddelöfen, während sich in solchen für langsame Röstung das Gewölbe gleichmäßig mit der geneigten Sohle senkt.

Defen mit einem Sumpfe (England, Poullaouen, Tarnowitz, Binsfeld-Hammer, Bleiberg in Preußen) lassen die Ansammlung des Bleies im Inneren des Ofens zu, wobei eine kräftigere Reinigung des Bleies stattfindet; der das Metallbad bedeckende Stein schützt dasselbe vor Verflüchtigung, läßt sich im Stechherd besser absondern und begünstigt beim Zurückbringen in den Ofen die Reaction. Der Sumpf liegt besser vor einer der hintersten (Tarnowitz), als vor der mittleren Arbeitsthür, weil man dann mehr Raum auf dem Herde für eine größere Charge erhält und die Temperatur daselbst niedriger ist. Bei Defen mit geneigtem Herd und ununterbrochenem Bleiabfluß (Kärnten, Corphalie, Prayon) wird das reducirte Blei sofort dem Einfluß der Flamme entzogen und zieht man sie deshalb bei geringeren Herddimensionen vor, weil in größeren Defen das Blei zu lange auf dem Herde verweilen und sich in größerer Menge verflüchtigen würde. Die Defen zu Corphalie und Bleiberg in Preußen haben zwei Roste behuf Einrichtung eines größeren Herdes zur Erhöhung der Production. Die Größe der Charge bedingt auch hauptsächlich die Anzahl und Lage der Arbeitsöffnungen. Die Dimensionen solcher Defen in Metern sind nach (Cohen¹⁾) folgende und hauptsächlich von der Beschaffenheit des Brennmaterials (Holz, Steinkohlen) abhängig (siehe Tabelle a. f. Seite).

Die Flammofenprocesse beruhen auf nachstehenden chemischen Vorgängen:

Wird Bleiglanz in gepulvertem Zustande bei Luftzutritt bis zum angehenden Dunkelrothglühen erhitzt, so erglüht derselbe in Folge einer Oxydation seiner Bestandtheile von selbst, entwickelt schweflige Säure und geht bei fortdauernder schwacher Rothglühhitze langsam in ein Gemenge von freiem Bleioxyd und schwefelsaurem Blei über. Anfangs erzeugt sich nur Bleioxyd und schweflige Säure; letztere bildet aber theilweise mit dem Sauerstoff der anwesenden atmosphärischen Luft und in Berührung mit dem fein zerkleinerten Röstgute durch Contact Schwefelsäure, welche sich mit Bleioxyd verbindet. Bei Mangel an Luft kann die schweflige Säure dem bereits gebildeten Bleioxyd Sauerstoff entziehen, so daß sich schwefelsaures Blei und Bleisuboxyd bildet. Beide Fälle der Schwefelsäurebildung können eintreten, wenn man fein gepulvertes Erz in einer starken Lage in einem Flammofen abröstet. Auf der Oberfläche findet die erstere Wirkung, im Inneren der Röstpost die letztere Wirkung mit statt. Seltener und nur bei Mangel an

¹⁾ Berg- u. hüttenm. Ztg. 1880, S. 1 (Schaffner); 1880, S. 11; 1883, S. 200 (Magwell); 1883, S. 242 (Parnell). Elektrolyse: Berg- u. hüttenm. Ztg. 1883, S. 252 (Riliani); 1882, S. 489; 1883, S. 378 (Blas-Nieft); 1882, S. 153 (Rößler); Chem. Industr. 1884, S. 223 (Well).

¹⁾ Berg- u. hüttenm. Ztg. 1863, S. 368; 1869, S. 174 (Gruner).

	Novelle Montagne	Corphalie	Blei- berg, alter Ofen	Blei- berg, jweiroffiger Ofen	Winstfeld- Hammer	Flintshire	Derbyshire	England	Poullaouen	Blei- berg in Särnthen
Länge des Herdes	2,50	4,12	2,70	4,70	3,05	3,00	3,30	3,70	3,33	3,47
Mittlere Breite des Herdes	1,40	1,80	2,90	2,90	3,05	3,00	3,30	2,40	1,95	1,40
Länge des Rostes	1,50	1,05	2,00	2,00	1,83	1,40	1,40	1,40	1,30	1,35
Breite des Rostes	0,40	0,35	0,50	0,40	0,61	0,65	0,65	0,65	0,50	0,47
Breite der Feuerbrücke	0,40	0,45	0,60	0,60	0,71	0,80	0,35	0,46	0,56	0,30
Höhe über dem Roste	0,60	0,50	0,35	0,35	0,30	0,30	0,55	0,50	0,40	0,10
Höhe über der Sohle	0,25	0,10	0,30	0,30	0,30	0,12	0,40	0,20	0,30	0,10
Höhe des Gewölbes über der Brücke	0,20	0,17	0,30	0,30	0,30	0,50	0,40	0,40	0,30	0,25
Höhe des Gewölbes über der Brückensohle	0,38	0,27	0,60	0,60	0,55	0,62	0,80	0,60	0,60	0,60
Höhe des Gewölbes über dem Fuchs	0,38	—	0,35	0,60	0,30	0,25	0,25	0,30	0,50	0,60

Luftzutritt und an solchen Metalloxyden, welche sich leicht auf eine niedrigere Drydationsstufe zurückführen lassen, tritt der Fall ein, daß sich die schweflige Säure in Schwefelsäure und Schwefeldampf umwandelt, wodurch schwefelhaftes Salz und sogar wieder Schwefelmetall gebildet werden kann. Wird Bleioxyd mit schwefliger Säure zum Glühen erhitzt, so bildet sich ein Gemenge von schwefelhaftem Blei, Bleisuboxyd und Schwefelblei.

Enthält der Bleiglanz andere Schwefelmetalle, z. B. Kupferkies, Schwefelkies, Zinkblende u., beigemengt, so entwickelt sich, da diese Substanzen reicher an Schwefel sind als der Bleiglanz, mehr schweflige Säure, und in Folge dessen entsteht durch Contact auch mehr schwefelhaftes Blei als bei reinem Bleiglanz.

Das schwefelsaure Blei läßt sich nicht, wie andere schwefelsaure Salze durch erhöhte Temperatur allein in Dryd und Schwefelsäure zerlegen. Es bringt deshalb eine Erhitzung des Röstgutes bis zur Sinterung oder zum Schmelzen weiter keine Einwirkung hervor. Sind fremde Schwefelungen im Bleiglanz vorhanden, z. B. Schwefelkies, Zinkblende, so bilden sich beim Rösten schwefelhaftes Eisenoxyd und Zinkoxyd, welche beim starken Erhitzen ihre Schwefelsäure ganz oder theilweise fahren lassen. Zudem dieselbe das Röstgut dampfförmig durchdringt, wirkt sie auf glühende Metalle und Schwefelmetalle oxydirend ein und verwandelt dieselben, sowie auch manche an Kohlenensäure und Kieselsäure gebundene Basen in schwefelsaure Salze. Aus diesem Grunde lassen sich Schwefelungen, welche auf einer höheren Drydationsstufe stehen, z. B. Schwefelkies, in kürzerer Zeit abrüsten, als weniger geschwefelte (z. B. Schwefelzink, Schwefelblei u.), weil erstere dabei viel Schwefelsäure bilden und weniger geneigt zur Bildung schwefelsaurer Salze sind, als letztere.

Ist in dem Röstgute Schwefelblei enthalten, so verwandelt sich dieses beim Rösten in metallisches Silber und schweflige Säure, wenn sich nicht bei der Röstung schwefelsaure Salze bilden, welche bei höherer Temperatur einen Theil ihrer Schwefelsäure abgeben. In solchem Falle bildet sich schwefelhaftes Silber, welches

bei höherer Temperatur wieder in metallisches Silber und Schwefelsäure zerlegt werden kann. Bei dem Rosten silberhaltiger Substanzen findet stets ein Silberverlust statt, welcher, in den meisten Fällen nach Procenten berechnet, um so höher ausfällt, je lockerer das Erz bei der Röstung bleibt und je geringer der Silbergehalt in demselben ist. Es entsteht der Silberverlust weniger durch Fortreißen von Erztheilen auf mechanischem Wege, als durch Verflüchtigung des Silbers, und scheint ein solcher besonders einzutreten, wenn das im Erz enthaltene Silber entweder aus seiner Verbindung mit Schwefel in den metallischen Zustand übergeht, oder als bereits gebildetes Dryd in Verbindung mit Schwefelsäure wieder eine Zerfetzung erleidet. Je lockerer das Röstgut liegt (z. B. Zinkblende), je länger und in je höherer Temperatur dasselbe geröstet wird, um so höher steigt der Silberverlust. Das Silber verflüchtigt sich nicht als metallisches Silber, sondern schon von schwacher Rothglühitze an als Dryd, welches im freien Zustande und bei niedrigerer Temperatur seinen Sauerstoff wieder abgibt und in metallisches Silber übergeht (analog den Vorgängen beim Spritzen des Silbers). Dieses bleibt in sehr fein zertheiltem Zustande den gas- und dampfförmig frei werdenden Röstproducten, sowie den gasförmigen Verbrennungsproducten des Brennmaterials und der theilweise zerfetzten atmosphärischen Luft mechanisch beigemengt und gelangt damit in die Atmosphäre, wenn keine Condensationsräume vorhanden sind. Je stärker der Luftzug, desto größer ist der Silberverlust, woraus sich erklärt, daß derselbe bei locker liegenden Substanzen (z. B. Zinkblende) steigt, deren Zwischenräume von der Luft leicht durchstrichen und die Silbertheilchen mit fortgeführt werden können. Es bedarf das Silberoxyd nicht erst der Veranlassung eines anderen dampfförmigen Körpers, um flüchtig zu werden, da es selbst flüchtig ist. Bei hoher Temperatur ist das Silberoxyd geneigt, sich mit anderen Körpern mehr oder weniger leicht zu verbinden.

Bei einem Goldgehalte der zu röstenden Erze findet ein Goldverlust nur bei sehr lebhafter Röstung auf mechanischem Wege statt.

Die bei den Röstreactions-Flammofenprocessen vorkommenden Modificationen können bedingt werden durch Anwesenheit geringer Mengen schädlicher Stoffe (Kieselsäure, Antimon, Kupfer zc.), durch Materialpreise und Löhne, sowie namentlich durch den Umstand, ob bei kleinerer Production die Erzielung eines reinen Bleies mit möglichst geringen Metallverlusten beabsichtigt wird, oder ob man eine größere Production anstrebt, welche größere Verluste und unreineres Blei zur Folge haben kann u. A. Sämmtliche Processse zerfallen in drei Perioden. In der ersten, der Röstperiode, wird der Bleiglanz bei allmählig steigender Temperatur, so weit geröstet, daß sich auf 1 Mol. Schwefelblei etwa 1 Mol. schwefelsaures Blei gebildet hat, welcher Zeitpunkt sich einestheils durch Erfahrung (Röstdauer, Schätzung der Temperatur) ergibt, anderentheils daran erkannt wird, daß sich in Folge der Reaction des Geschwefeltes auf's Drydirt schon Bleitropfen (Jungfernablei) zeigen. Man steigert dann die Temperatur bis zum Teigigwerden, nicht bis zum Schmelzen der Massen (Reactionsperiode), wobei sich massenhaft Blei ausscheidet ($PbS + PbSO_4 = 2Pb + 2SO_2$ und $PbS + 2PbO = 3Pb + SO_2$). Da während dieser Periode, in welcher die Massen durchgerührt und an einander gepreßt werden müssen, der Zutritt der Luft nicht zu vermeiden ist, so entsteht im Verhältniß zum unzerseht bleibenden Schwefelblei ein Ueberschuß von Bleisulfat, welches bei der im Ofen immer mehr zunehmenden Temperatur sich mit ersterem in Bleioxyd umsetzt ($PbS + 3PbSO_4 = 4PbO + 4SO_2$). Durch kräftiges Einmengen von Holz, magerer Steinkohle zc. wird dann das Bleioxyd reducirt (Rückstandsperiode). Da die Temperatur im Ofen immer mehr steigt, so finden gegen das Ende des Processes die größten Bleiverluste statt, somit bei den Processen, bei welchen man die Rückstände im Flammofen allein vollständig erschöpft (kärnthner, englischer Process). Zur Verminderung der Verluste bricht man den Process nach der Reactionsperiode ab, zieht die noch reichen Rückstände aus und verschmilzt sie mit geringeren Verlusten im Schachtofen (Tarnowitzer Process). Kommen im Erze Antimon und Kupfer vor, so sammeln sich bei letzterem Verfahren diese Metalle in den Rückständen an; es erfolgt in dem Flammofen der größte Theil des Bleies in reinem Zustande, während der im Schachtofen aus den Rückständen verschmolzene geringere Theil unreiner ist, was aber in ökonomischer Hinsicht vortheiliger sein kann, als wenn bei Erschöpfung der Rückstände im Flammofen der größte Theil Blei unrein wird (belgischer Process). Ein geringer Kieselsäuregehalt bedingt ein abweichendes Rösten und dadurch Abweichungen in der Reactionsperiode (französischer Process). Ein nicht zu hoher Kalkgehalt in den Erzen oder ein Zuschlag davon kann insofern günstig wirken, als dadurch die zum Schmelzen geeigneten Massen in der Reactions- und Rückstandsperiode angesteift werden; ein zu großer Kalkgehalt wirkt aber der innigen Berührung der Bestandtheile entgegen.

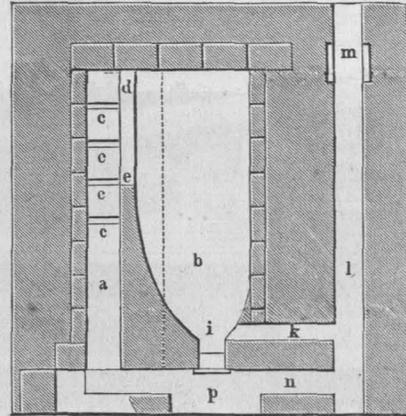
Unter Zugrundelegung dieser Thatfachen lassen sich die Flammofenprocessse wie folgt classificiren:

1. Normale Processse für reiche, reine, etwas kalkhaltige, aber kieseläurefreie Erze.

a) Keine Flammofenprocessse bei vollständiger Erschöpfung des Bleiglanzes durch Ausführung der Röst-, Reactions- und Rückstandsperiode im Flammofen.

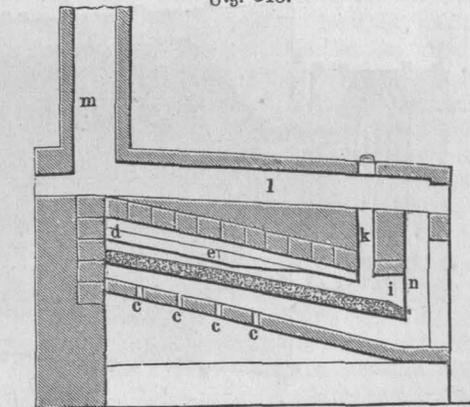
α) Kärnthner Process. Man arbeitet mit kleinen Chargen bei möglichst niedriger Temperatur in kleinen Oefen mit geneigtem Herd, deren Construction

Fig. 312.



und Brennstoff (Holz) eine sichere Leitung der Temperatur gestattet. Es erfolgt in Folge der niedrigen Temperatur ein sehr reines Blei von hohem Handelswerth bei geringen Verlusten, aber die Production ist gering und der Aufwand an Brennmaterial und Löhnen

Fig. 313.



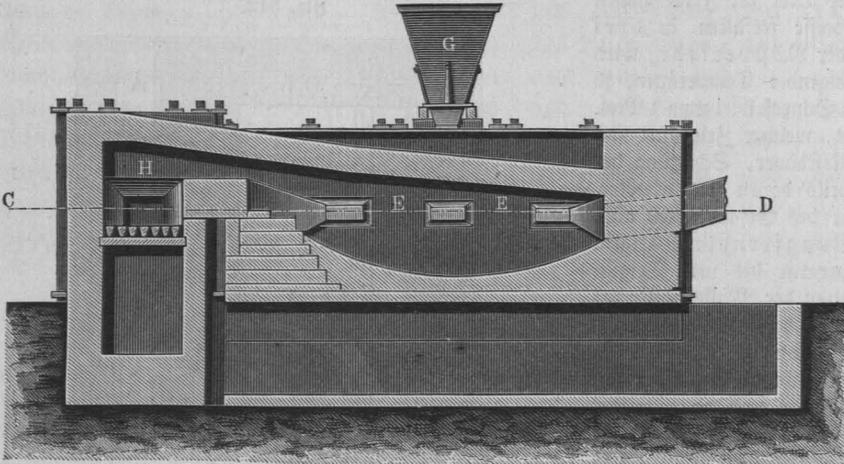
groß. Die Ofenconstruction weicht ab, je nachdem man mit verschiedenem Brennmaterial arbeitet.

Bei dem Arbeitsverfahren mit Holz, welches bei seiner nahezu constanten Zusammensetzung eine sichere Regulirung der Temperatur gestattet, hat der Ofen in Kärnthner¹⁾ nachstehende Einrichtung (Fig. 312 u. 313). a Schürkanal, 0,39 m breit. b muldenförmiger

¹⁾ Berg- u. hüttenm. Jtg. 1863, S. 9, 74, 125, 197, 200, 368; 1864, S. 321; 1868, S. 283; 1869, S. 136; 1871, S. 144, 292; 1874, S. 236; 1879, S. 230; 1881, S. 327; 1884, S. 17, 105; 1885, S. 323.

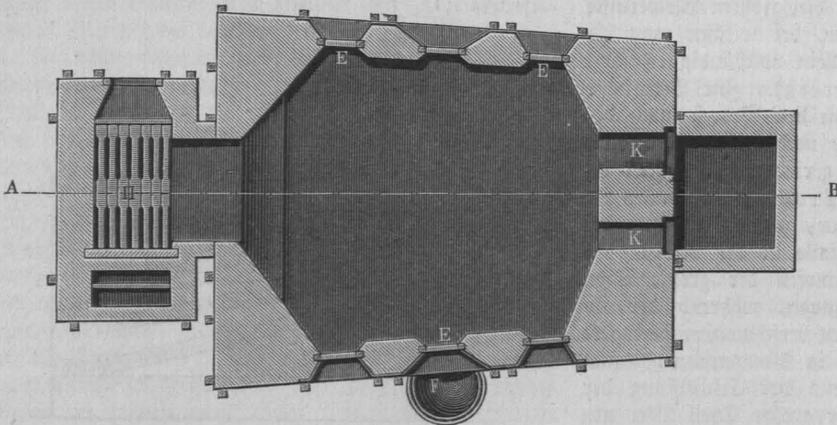
Herd von 3,27 m Länge und 1,53 m Breite, mit 9 bis 10° Neigung, aus einem Gemenge von Thon, Schlacken und Gebräck geschlagen. *c* Gurtenrost mit gemauerten Traxillen mit 6 cm weiten Spalten. *de* Feuerbrücke mit Flammlöcher darüber. *i* Arbeitsöffnung, dahinter Canal *k* zur Ableitung der Feuergase und Bleidämpfe durch Canal *l* nach der Esse *m*, und davor Canal *n* zur

Fig. 314.



Abführung der Bleidämpfe zum Schutze der Arbeiter. Defen mit zwei oder drei Herden über einander (Doppel- und Tripelöfen) haben sich nicht bewährt. Arbeitsverfahren: Eintragen einer Charge von 168 bis 195 kg kalkigem Bleiglanz mit 65 bis 75 Proc. Blei durch

Fig. 315.



auf den Herd, etwa dreistündiges schwaches Feuern unter öfterem Durchrühren der Masse, bis sich Bleitropfen (Zungferblei) zeigen; Erhöhung der Temperatur behufs Hervorbringung der Reaction während 5 bis 6 Stunden unter $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ stündigem Durcheinanderarbeiten (Reactions- oder Rührperiode), wobei der größte Theil des Bleies (Rührblei) auf der geneigten Sohle in einen bei *p* aufgestellten Kessel fließt; nach Aufhören des Bleiabflusses Reduction des entstandenen Bleiorxydes durch Einmengen von Kohle bei verstärkter Feuerung und unter stetem kräftigen Rühren

(Rückstands- oder Preßperiode), wobei wieder Blei (unreines Preßblei) erfolgt, worauf nach Aufhören des Abflusses die Rückstände ausgezogen und aufbereitet werden. Bleiverlust etwa 2,56 Proc. vom Erze und 3,79 Proc. vom Blei bei einem Aufwande von 0,68 cbm Holz pro 100 kg erfolgtes Blei; Chargendauer 12 Stunden. Das Blei, auch Villacher Blei genannt, geht u. A. von Villach aus in den Handel (Analysen Seite 1516).

Zu Engis¹⁾ in Belgien wendet man bei ähnlichem Arbeitsverfahren Steinkohlen an, wobei man den Kofst an das obere Ende des Herdes legt und seitlich am Herde noch eine Oeffnung zur Luftzuführung anbringt, während man im Innern von Spanien Gestrüpp, Ginster, holzige Pflanzen, als Brennmaterial verwendet, welches man, um die Verbrennung zu verlangsamen und eine gleichmäßigere Temperatur zu erhalten, in einem dem Herde seitlichen Canal mit solidem Boden (nicht mit Kofststäben) verbrennt und, um die Flamme längere Zeit im Herde zu erhalten, zwischen diesem und dem Schornsteine noch einen Raum anbringt, in welchem sich die Feuergase ausbreiten und an Geschwindigkeit verlieren.

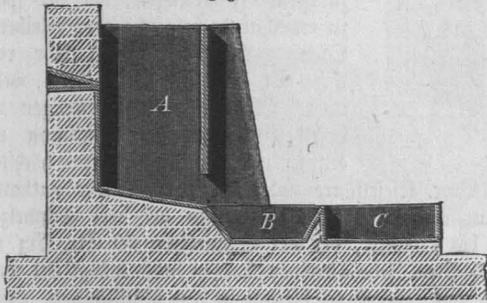
β) Englischer oder Flintshireproceß²⁾. Derselbe bezweckt in erster Linie die Erzielung einer größeren Production dem kärnthner Proceß gegenüber, arbeitet deshalb rascher mit größeren Chargen und größeren sechsthürigen Defen mit Sumpf im Herde bei höherer Temperatur, welche letztere aber zu größeren Bleiverlusten und bei nicht sehr reinen Erzen zu Blei von minderer Qualität führt, während in Folge der größeren Production an Brennmaterial und Arbeitslöhnen gespart wird. Der englische Ofen mit Steinkohlenfeuerung hat nachstehende Construction (Fig 314 u. 315). *E* sechs Arbeitsöffnungen, zu dem aus Thon oder Flammofenrückständen aufgestampften Herd von 3,4 m

¹⁾ Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1863, S. 368; 1869, S. 137, 1870, S. 130, 381.

²⁾ Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1862, S. 242; 1863, S. 368, 267, 243; 1879, S. 237. Der Proceß scheint um die Mitte des 17. Jahrhunderts in England üblich geworden zu sein.

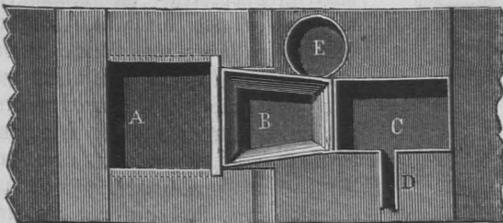
Länge und mitten 2,8 m Breite führend. *F* Stechherd zur Aufnahme des aus dem hinter *E* im Ofen liegenden Sumpfes abgestochenen Bleies; der Sumpf fällt jäh ab und der Herd neigt sich von allen Seiten nach demselben hin. *H* Rost. *K* Füchse, in Rauchcondensationskammern und Schornstein führend. *G* Chargirichter. Arbeitsverfahren: Einbringen von etwa 1070 kg Erz mit 75 bis 80 Proc. Blei durch *G*, Ausbreiten auf dem rothglühenden Herde, Röstern während etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden unter öfterem Durchkrählen, wobei sich im Verhältniß zum unzersehten Bleiglanz weniger Bleisulfat erzeugt als beim kärnthner Proceß, Steigerung der Temperatur zur Hervorbringung der Reaction beider, wobei eine Portion Blei erfolgt, aber noch

Fig. 316.



Schwefelblei im starken Ueberschusse bleibt, Erniedrigung der Temperatur und abermaliges etwa einstündiges Röstern bei geöffneten Arbeitsthüren zur Bildung neuer Mengen von Bleisulfat, abermaliges Einleiten einer Reaction unter Steigerung der Temperatur, wobei wieder eine Portion Blei erfolgt, und Wiederholung des abwechselnden Röstens und Reagirens so oft, bis kein

Fig. 317.



Blei mehr erfolgt und sich Bleioxyd gebildet hat (S 1545), wo dann unter Einmengen von mageren Kohlen die Rückstandsperiode zur Reduction des Bleioxyds beginnt. Wollen bei der im Ofen immer mehr steigenden Temperatur die Massen in Fluß gerathen, so steift man sie mit Kalk an. Kommt kein Blei mehr, so werden die Rückstände (graue Schlacken) ausgezogen und in einem niedrigen Gebläseherde (englischer Schlackenherd) mit Steinkohlenasche auf Blei und Schlacke verschmolzen. Der Schlackenherd hat nachstehende Construction (Fig. 316 u. 317). *A* Schmelzherd, mit Gußeisenplatten ausgekleidet, 1 m hoch, 0,7 m lang und 0,5 m breit. *B* mit Kohlschindeln gefülltes Bassin, in welchem sich das Blei sammelt, während die Schlacke über den Cindern hinweg in das mit Wasser *C* gespeiste Bassin fließen, hierbei

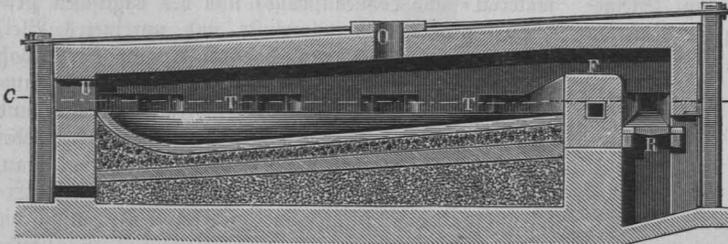
granulirt und durch Siebsetzen noch von eingemengten Bleikörnern befreit werden. *E* Stechherd für das Blei. *D* Wasserabflußrinne. Ausbringen beim englischen Proceß etwa 69 Proc. Blei, und zwar direct 62 Proc., aus Schlacken und Bleirauch 7 Proc., so daß 8 bis 14 Proc. Verlust; Chargendauer 5 bis 6 Stunden. Verbrauch von 610 bis 813 kg Steinkohle auf eine Charge von 1070 kg.

b) Combinirter Flamm- und Schachtofenproceß. Durch denselben sollen die Schattenseiten des kärnthner Processes (geringe Production, großer Brennmaterial- und Löhneaufwand) und des englischen Processes (größere Metallverluste und unreineres Blei) vermieden werden, was dadurch erreicht wird, daß große Chargen in einem entsprechend großen Flammofen bei möglichst niedriger Temperatur geröstet und ein bis zwei Reactionen unterworfen werden, wobei große Mengen reinen Bleies erfolgen; dann zieht man, da wegen Heißeerwerden des Ofens bei völliger Erschöpfung der Rückstände in demselben hauptsächlich die Bleiverluste entstehen, die noch bleireichen Rückstände aus und verschmilzt sie im Schachtofen, wobei unter Ersparung von Brennmaterial und Zeitaufwand bei vollständigerem Ausbringen an Blei letzteres, aber dieses sind geringere Mengen, unreiner ausfällt, als das Flammofenblei. Dieser Proceß wird u. A. zur Friedrichshütte¹⁾ bei Tarnowitz in Oberschlesien mit kalkigem, nicht über 1 Proc. Kieselsäure enthaltendem, etwas blendigem Bleiglanz mit 50 bis 73 Proc. Blei und 0,025 Proc. Silber, sowie mit oxydischen Erzen (kohlen-saurem und schwefelsaurem Blei) ausgeführt, welche letzteren die Röstperiode abkürzen. Ofenconstruction (Fig. 318 und 319 a. f. S.): *K* Herd mit acht Arbeitsöffnungen wegen der großen Chargen. *S* Stechherd mit Sumpf hinter *T*, bei welcher Lage desselben die Hitze, somit die Bleiverflüchtigung geringer ist als bei der Lage des Sumpfes vor der mittleren Arbeitsöffnung, wie beim englischen Ofen (Fig. 314). *R* Rost. *F* Feuerbrücke. *U* Füchse. Arbeitsverfahren: Eintragen von 3250 kg Erz bei Vertheilung der zinkischen Erze auf die einzelnen Chargen, Ausbreiten auf dem Herde, vierstündiges Röstern (wobei wegen des früher gesteigerten Blei- und Zinkgehaltes der Erze die Temperatur eine höhere sein muß als früher), Zusatz von 150 bis 300 kg Weißbleierz oder Bleisulfat enthaltendem Hüttenrauch, Steigerung der Feuerung zur Einleitung der Reaction, erster Abstich nach 3 Stunden, wobei Jungferneblei zum Abtreiben mit 0,1075 Proc. Ag erfolgt (Blei von den ferneren Abstichen enthält nur 0,05 Proc.), Zusatz von geschwefelten und oxydischen Zwischenproducten von der Werkbleientzsilberung durch Zink (Kesselabstrich und Bleikrüge), weitere Bleiabstiche in Zwischenräumen von 1 bis $1\frac{1}{2}$ Stunden, Herablassen des Fuchsschiebers zur Erzielung einer rauchigen, gebildetes Bleioxyd reducirenden Flamme, Ausziehen nach siebenstündiger Schmelzzeit von 25 bis 35 Proc. Rückständen mit 56 Proc. Pb und 0,0174 Proc. Ag, Verschmelzen derselben mit in Flammöfen (Sinteröfen) gerösteten (gesinterten) Erzen mit unter 50 Proc.

¹⁾ Preuß. Ztschr. 32, 89; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1884. S. 175; 1886, S. 241, 253.

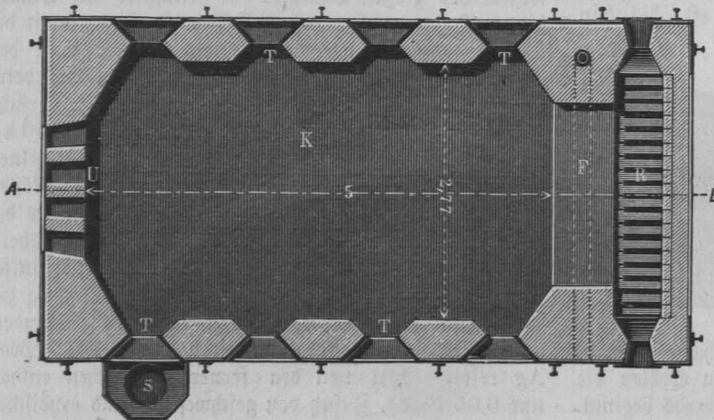
Pb in einem dreiförmigen, 5 m hohen Schachtiegelofen mit Eisenfrischschlacken, unreinen Bleischlacken, Kalkstein, Treibherd, Zinknusselrückständen zc. Kohlenverbrauch 37 Proc. von der Beschickung. Neuerdings hat der Tarnowitzer Proceß in Folge Zunahme des Zinkblendes und somit des Schwefelgehaltes insofern eine wesentliche Abänderung erlitten, daß nicht mehr rohe Schliege im Flammofen verarbeitet, sondern sämtliche Schliege vorher im Fortschauelfungsofen geröstet (gefintert) werden und zum Flammofen mit den reicheren Stückerzen

Fig. 318.



kommen, während früher nur die ärmeren Schliege mit unter 30 Proc. Blei geröstet und im Schachtoven verschmolzen wurden, welchem man jetzt nur noch Flammofenrückstände unterwirft (s. Schachtovenbetrieb). Das Gattiren geschieht seit Einführung des Parkes'schen Zinkproceßes nicht mehr nach dem Silbergehalt, sondern nach dem Zinkgehalt. Man verarbeitet im Flammofen in einer zwölfstündigen Schicht 45 Ctr. Stufferze und Sezgrauen und 20 Th. gerösteten Schlieg bei folgendem Arbeitsverfahren: Erhitzen der in den

Fig. 319.



dunkelroth glühenden Ofen eingesetzten Charge auf eine Temperatur zwischen Schmelzpunkt des Bleies und Schwefelbleies, 500 bis 600°, Rosten 4 Stunden bei 20 Minuten Wenden, Zusatz von 3 bis 4 Th. bleiischem Hüttenrauch mit 45 Proc. Blei oder von Weißbleierz, Einleiten der Reactionsperiode durch stärkeres Feuern, nach 3 Stunden erster Abstich von etwa 5 Ctr. Werkblei (Zugfernblei mit bis 0,08 Proc. Silber, zum Abtreiben; spätere Abstiche mit 0,04 bis 0,045 Proc. Silber zur Zinkentsilberung), Zusatz von 5 bis 6 Ctr. Kesslabstrich von der Zinkentsilberung und von 2 Ctr.

Dryden vom Bleidampfen, weitere Abstiche in Zeiträumen von 1 1/2 Stunden, zum Schluß nach sechsstündiger Reactionsperiode Zusatz von 1/2 Th. feiner Schur und Bleiasche, nach einer Stunde Ausharken der Rückstände mit 61 bis 62 Proc. Blei und 12 bis 13 Proc. Zink, zum Schachtovensmelzen; seit Verarbeitung zinkreicherer Erze 30 bis 40 Proc. des Einfases mehr als früher. Gesamtansbringen 40 bis 50 Proc. exclusive der Zusätze von Rauch, Abstrich und armen Dryden, gegen früher bedeutend verringert. Brennstoffverbrauch 42 bis 43 Proc. vom Erze oder 0,9 bis 1 Th. Werkblei. — In ähnlicher Weise arbeitet man auf Walter Chroned-Hütte bei Kattowitz in Oberschlesien, nur hat der Ofen zwei eine größere Production zulassende Feuerungen, wie der später zu erwähnende belgische oder Bleiberger Ofen. Man verschmilzt sehr reine Erze mit über 50 Proc. Blei, welche etwas Blende, geringe Mengen von Eisen, Spuren von Antimon und Kupfer und kein Arsen, ferner höchstens 1/2 Proc. Kieselsäure und 0,04 Proc. Silber enthalten. Man verarbeitet in 12 Stunden bei drei Schmelzern 70 bis 75 Ctr., bei vier Schmelzern 90 Ctr. Erz mit 59,5 Proc. sehr unreinen Kohlen und bringt 80 Proc. Blei aus; 16 Proc. bleiben in den Rückständen, welche nach 6 bis 7 Stunden, vor der Preßperiode, ausgezogen werden; Bleiverlust 4 Proc.

Verschiedenartige Proceße werden auf der Silberhütte zu Pertusola¹⁾ bei Spezia ausgeführt. Reiche Silbererze erhitzt man mit Bleiglätte im Flammofen behufs Ausscheidung von silberreichem Werkblei, die Rückstände werden im Schachtoven verschmolzen. Arme Silbererze werden wie zu Tarnowitz einem Röstreactionsproceß im Flammofen unterworfen und die Rückstände dem Schachtoven übergeben. Reiche Bleierze mit kalkiger Gangart verarbeitet man nach dem englischen Flammofenproceß, und arme Bleierze, sowie solche mit kieseliger Gangart werden nach dem Rosten im Fortschauelfungsofen mit Eisenschlacken, Roheisen und Kalkstein im Schachtoven durchgesetzt.

2. Abnorme Proceße. Denselben werden unreinere Erze mit einem Gehalte an Kieselsäure oder fremden Schwefel- und Antimonmetallen unterworfen, für die der Theorie nach der Schachtoven angezeigt wäre, bei denen aber aus besonderen localen Gründen, z. B. bei billigem rohem Brennmateriale, der Flammofen noch Vortheile gewährt. Es können folgende Fälle vorkommen:

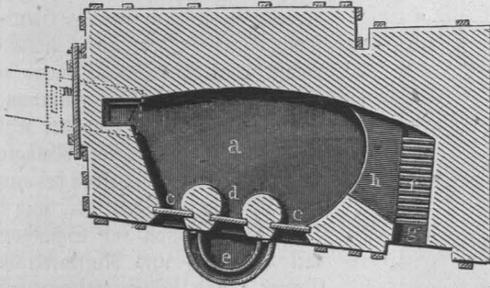
a) Kieselsäurehaltige Erze. Wie bereits früher (S. 1541) erwähnt, veranlaßt die Kieselsäure schon bei niedriger Rösttemperatur die Bildung von

¹⁾ Oesterr. Ztschr. 1886, Nr. 14; Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1886, S. 372.

kieselsaurem Blei, welches sich in der Reactionsperiode mit Schwefelblei nicht zu metallischem Blei umsetzt, so daß der normale Flammofenproceß modificirt werden muß, und zwar verschieden je nach dem Kieselsäuregehalt.

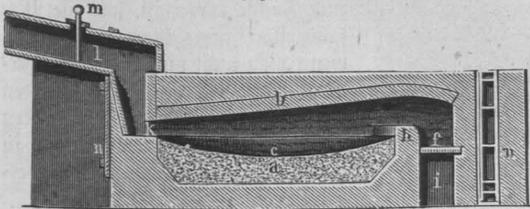
α) Erze mit bis 7 Procent Kieselsäure (französischer, bretagner, poullaouener Proceß¹⁾). Die Erze werden, damit die Kieselsäure möglichst wenig an Bleioxyd gebunden wird, bei ganz niedriger und nur ganz allmählig steigender Temperatur geröstet, wobei sich wegen langer Dauer der Röstung ein Ueberschuß von Bleisulfat im Verhältniß zum unzersehten Bleiglanz bildet. Wird dann in der Reactions-

Fig. 320.



periode die Temperatur etwas gesteigert, so wirken beide derart auf einander ein, daß nicht metallisches Blei, sondern Bleioxyd entsteht ($PbS + 3 PbSO_4 = 4 PbO + 4 SO_2$). Zur Reduction desselben wird schon in der Reactionsperiode Reduktionsmittel (meist Holzknüttel oder magere Steinkohlen) eingemengt, und es verläuft somit die Reactionsperiode in die Rückstandsperiode, bis kein Blei mehr erfolgt. Die hauptsächlich aus kieselsaurem Blei bestehenden Rückstände werden mit Eisen im Flammofen, oder mit eisenhaltigen Zuschlägen im

Fig. 321.



Schachtofen, auf Blei verschmolzen. Um die Temperatur besser in der Gewalt zu haben, wendet man kleinere Chargen, als beim englischen Proceß, und Defen mit nur drei Arbeitsthüren an (Fig. 320, 321). *a* Herd von 3,3 m Länge und 1,95 m Breite mitten. *b* Herdgewölbe. *c* Arbeitsthore. *d* Sumpf. *e* Stechherd. *f* Rost. *g* Schürloch. *h* Feuerbrücke. *i* Aschenfall. *k* Fuchs. *l* Esse. *m* Register. *n* Verankerung. Arbeitsverfahren zu Poullaouen in der Bretagne: Rosten von Chargen von 1300 kg Bleiglanz mit 65 bis 66 Proc. Pb, etwas Zinkblende, Schwefelkies und bis 7 Proc. Quarz bei ganz allmählig steigender Temperatur 5 bis 6 Stunden, wobei man die oberflächlich gebildeten Krusten von

schwefelsaurem Blei wiederholt unter die Masse schaufelt, Steigerung der Temperatur unter wiederholtem Einmengen von Holz und mehrmaligem Abstechen des Bleies aus dem Sumpfe, dann, wenn kein Blei mehr kommt, Ausziehen der Rückstände mit 20 bis 30 Proc. Blei und Verschmelzen wie oben angegeben. Chargendauer 16 Stunden, Ausbringen 71 Proc. des im Erze enthaltenen Bleies, gesammter Bleiverlust 4 bis 7 Proc. Man legt auch wohl einen Röstofenherd neben den Schmelzofenherd und erhitzt ersteren durch die abgehende Flamme des letzteren.

β) Erze mit mehr als 7 Proc. Kieselsäure (cornwaller Proceß¹⁾). Auch bei der niedrigsten Rösttemperatur läßt sich eine Bildung von größeren Mengen Bleisilicat nicht vermeiden, in Folge dessen in der Reactionsperiode sich nur ein Theil Blei ausscheidet, während ein anderer größerer in den kieselsäurereichen Rückständen bleibt, welche dann durch Schmelzen mit metallischem Eisen im Flammofen entbleit werden unter Bildung von Bleistein, in welchem sich ein etwaiger Kupfer- und Antimongehalt des Erzes ansammelt. — Arbeitsverfahren zu Par in Cornwall: Rosten von 2134 kg Erz während 15 bis 20 Stunden in einem besonderen Flammofen (Fig. 322, 323 a. f. S.) bei möglichst niedriger Temperatur unter öfterem Zufügen von Kalk zur Verhütung des Sinterns (*E* horizontaler Röstherd, *H* Rost, *F* Arbeitsthüren, *G* Chargiröffnung), Ausziehen des Röstgutes, welches Schwefelblei, Bleisulfat und Bleisilicat enthält, durch geöffnete Löcher in der Herdsohle in unterliegende Gewölbe, Eintragen von dort in den Schmelzofen (Fig. 324, 325 a. f. S.; *E* Herd, *F* Arbeitsöffnungen, *G* Stechherd, aus welchem der Stein in den Herd *H* überfließt, *J* Schlackeminne, *L* Rost), zweibis dreistündiges starkes Erhitzen, wobei Bleisulfat und Schwefelblei eine Portion Blei geben (Reactionsperiode) ($PbS + PbSO_4 = 2 Pb + 2 SO_2$), dann Zusatz von Eisen, Kalk und Anthracitklein zur Zerlegung des noch rückständigen Schwefelbleies ($PbS + Fe = Pb + FeS$) und des Bleisilicates, Abstechen der geschmolzenen Massen. Schmelzdauer 8 Stunden. Verbrauch an Kohlen auf 1000 kg Erz beim Rosten 285,7, beim Schmelzen 380 bis 430 kg. — Das Verschmelzen ungerösteter Bleierze mit Eisen im Flammofen (Wiener Proceß) ist unvortheilhaft wegen hohen Brennstoffaufwandes und großer Bleiverluste durch Verflüchtigung.

b) Erze mit fremden Schwefelmetallen (belgischer Proceß²⁾). Derselbe wird in ähnlicher Weise ausgeführt, wie der Tarnowitzer (S. 1550). Man röstet bei niedriger Temperatur, macht bei gesteigerter Hitze eine Reaction, wobei durch Umsetzen von Schwefelblei mit Bleisulfat reineres Blei erfolgt, während die fremden Metalle wegen ihrer Verwandtschaft zum Schwefel in den Rückständen bleiben, die man dann aus dem Flammofen auszieht und im Schachtofen auf Blei und antimon- und kupferhaltigen Stein verschmilzt. Zu Bleiberg in Belgien verwendet man bei Chargen von 2000 kg Bleiglanz mit 79 Proc. Blei, 0,76 Proc.

¹⁾ Berg- u. hüttenm. Ztg. 1862, S. 75; Percy, Silver and Gold. 1880, I, 343, 524.

²⁾ Berg- u. hüttenm. Ztg. 1863, S. 368; 1869, S. 137, 1870, S. 130. Kärnthn. Ztschr. 1879, Nr. 2.

¹⁾ Berg- u. hüttenm. Ztg. 1863, S. 367, 368; 1869, S. 137.

Fig. 322.

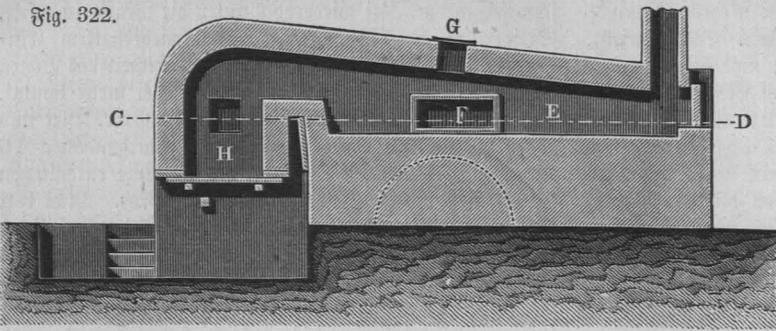


Fig. 323.

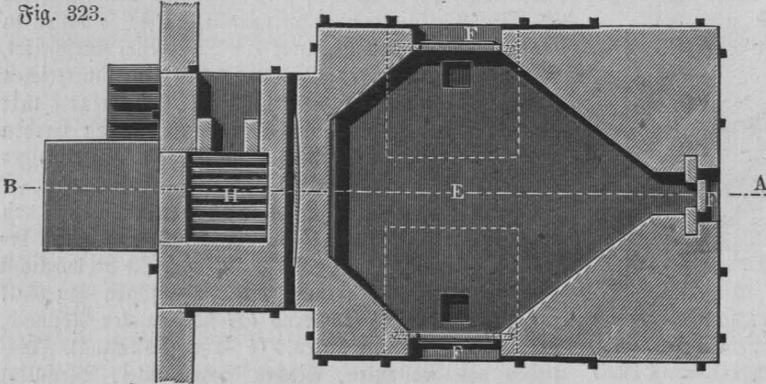


Fig. 324.

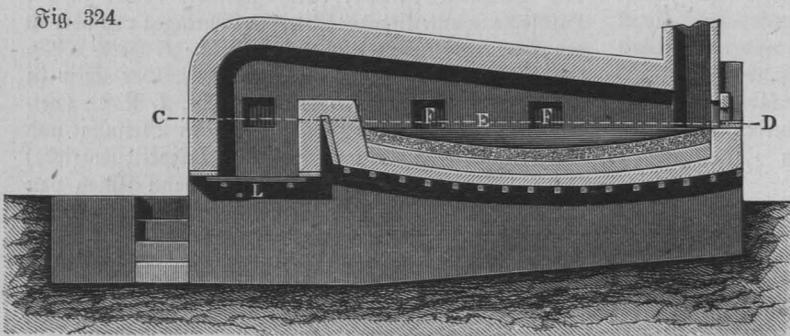
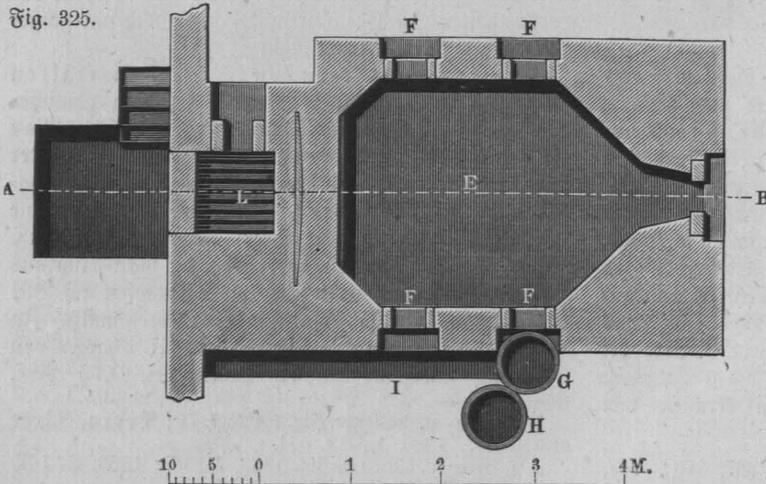


Fig. 325.



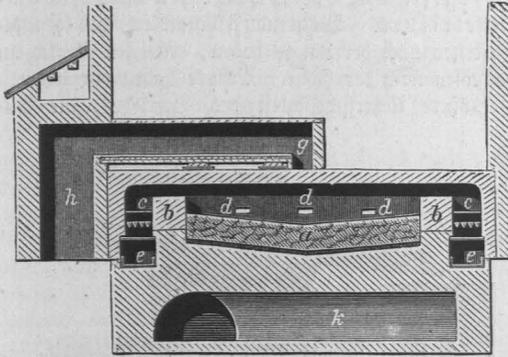
Antimon und 0,006 Proc. Kupfer Defen mit zwei Feuerungen zur Erzzielung gleichmäßiger Temperatur (Fig. 326 bis 328). *a* Herd von 4,7 m Länge und 2,9 m Breite. *b* Feuerbrücken. *c* Koste. *d* Arbeitsöffnungen. *e* Aschenfall. *f* Fuchse. *g* in die Esse mündende Rüge durch den Canal *h*. *i* Stechherd. Arbeitsverfahren: Sechsstündiges Rosten unter wiederholtem Umkrählen, Herbeiführung der Reaction durch gesteigerte Hitze während 8 Stunden bei geschlossenen Arbeitsthüren und öfterem Wenden, sowie Ansteifen der Masse mit Kalk, wenn sie in den Sumpf hinter dem Stechherd fließen will, Zusammenfritten der Rückstände in der letzten halben Stunde bei heller Rothgluth und Verschmelzen derselben bei einem Gehalte von 66 Proc. Blei und bis 2 Proc. Antimon im Schachtofen mit Bleirauch und Raffinirkrügen. Dauer des Flammofenprocesses 16 Stunden, Kohlenverbrauch auf 1000 kg Erz 400 kg; Gesamtbleiverlust 5 Proc. Die Flammöfen mit zwei Feuerungen haben nachstehende Vortheile: gleichmäßige Temperatur und vollkommene Ausnutzung des ganzen Herdes, deshalb größere Production, welche geringere Gedingsätze zuläßt. Dagegen ist der Brennmaterialverbrauch größer, weil der Weg der Flamme zum Fuchse kürzer ist, und die Metallverflüchtigung kann größer sein, wenn man nicht mit niedriger Temperatur arbeitet. Neuerdings werden die angekauften Bleierze zu Bleiberg nach der Röstreductionsmethode in Fortschauflungs- und Pilzöfen verarbeitet. ¹⁾

II. Röstreactionsprocess in Herdöfen. Dieselben zeichnen sich vor den Flammofenprocessen durch größere Einfachheit, billigere Herstellung und Erhaltung des Apparates, namentlich aber durch einen geringeren Brennmaterialverbrauch bei zulässiger minderer Qualität des Brennstoffes (Holz, Torf) aus, gestatten auch eine größere Production (die vier- bis fünffache), als der körnthner Proceß, sowie eine jederzeitige, mindere Wärmeverluste

¹⁾ Berg- u. hüttenm. Ztg. 1886, S. 436.

herbeiführende Unterbrechung, geben aber wegen lebhafterer Bleiverflüchtigung durch die Gebläseluft in den niedrigen Herden ein geringeres Ausbringen (2 bis 3 Proc.) und erfordern ein umfangreicheres, kostspieliges Condensationsystem für den Bleirauch. Die

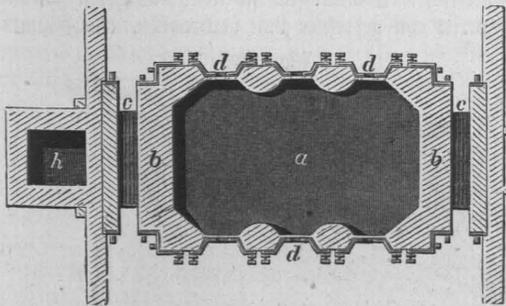
Fig. 326.



Erze geben ein um so größeres Ausbringen, je reiner, namentlich kieselensäurefreier sie sind, und ihrer Zugutmachung liegen die chemischen Vorgänge beim kärnthner Proceß zum Grunde (S. 1545).

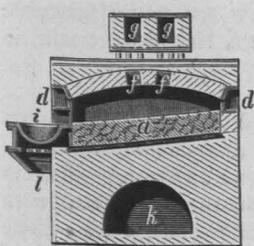
Die Herdöfen sind vorn theilweise offene, niedrige Deschen mit gußeiserner Sohle und gußeisernen Wänden,

Fig. 327.



an deren Hinterwand sich die Form befindet; der untere Theil des Herdes ist durch einen Eisenbalken vorn geschlossen, so daß hierdurch eine kastenartige Vertiefung gebildet wird. Der Arbeitsgang besteht darin, daß man zunächst den erhitzten Herdkasten mit flüssigem Blei füllt,

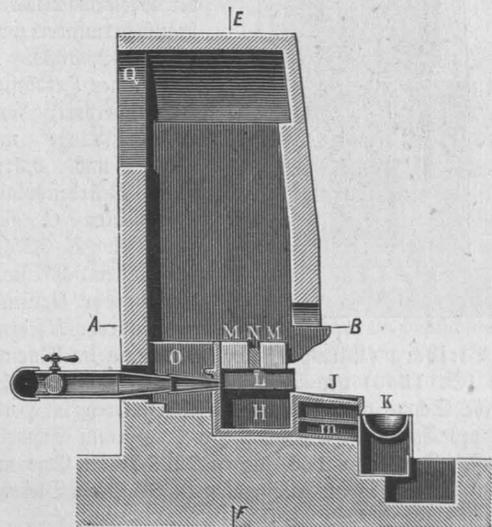
Fig. 328.



auf dasselbe Holz, Torf u. bringt, darauf das Erz stürzt und das Gebläse, meist einen Ventilator, in Gang setzt. Dabei entsteht vor der Form die höchste Temperatur, welche nach oben hin abnimmt. Mit den Verbrennungsgasen gelangt auch bei der geringen Höhe des Herdes unverbrauchter Sauerstoff vom Gebläsewinde nach oben, welcher das Erz, sobald es glühend geworden, zum Rosten bringt. Dabei bildet sich um so mehr schwefel-saures Blei, je mehr das Erz im Herde niedergeht, ohne

daß jedoch vollständige Abrostung stattfindet. Sobald das Erz in die höhere Temperatur vor der Form gelangt, wirkt das Oxydische auf das Geschwefelte, es tritt die Reactionsperiode ein ($PbSO_4 + PbS = 2Pb + 2SO_2$), es scheidet sich massenhaft Blei aus, dieses steigt über dem Balken des Bodenkastens auf und fließt in einer Rinne in der vor dem Balken liegenden geneigten Eisenplatte in einen Kessel. Kommt kein Blei mehr, so wird der Inhalt des Herdes mit einer Kraxe auf die Eisenplatte gezogen, das Haltige vom Unhaltigen, durch verschiedenartiges Glühen zu unterscheiden, separirt und das Haltige in den Herd zurückgegeben, der unterdessen von einem Arbeiter wieder mit Brennmaterial und frischem Erz versehen worden. Wesentlich ist, daß die Massen vor der Form nicht in Fluß kommen, sondern teigartig bleiben (S. 1541), weshalb man sie wohl durch Aufwerfen von etwas Kalk ansteift. Das Erz muß in

Fig. 329.



Stücken vorhanden sein; Schliege fristet man zuvor im Flammofen zusammen, wobei eine theilweise Röstung nicht zu vermeiden ist, welche auch absichtlich herbeiführt wird, wenn die Schliege etwas kiesig sind.

Man unterscheidet:

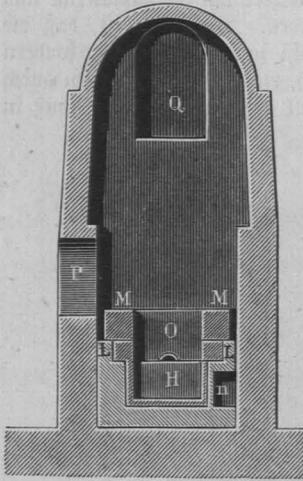
1. Schottische Herdarbeit mit discontinuirlichem Betriebe bei kaltem Gebläsewind¹⁾. Die Herdwände bestehen aus massiven Eisenplatten, welche mit fortschreitendem Betriebe immer heißer werden, so daß dann ein vollständiges Schmelzen der Massen, statt Erhaltung des erforderlichen teigartigen Zustandes, nicht mehr verhütet werden kann. Der Proceß muß dann während der Nacht unterbrochen werden, damit sich der Herd wieder abkühlt, was zu Wärmeverlust führt (Fig. 329 bis 331). *H* gußeiserner Herdkasten von 0,58 m Länge, 0,53 m Breite und 0,3 m Tiefe *J* geneigte eiserne Arbeitsplatte mit Rinne zum Abfluß des Bleies in den Kessel *K*, unter welchem die Feuer-gase weg durch die Canäle *m* und *n* nach *s* ziehen.

1) Percy, Lead. S. 187. Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1869, S. 184.

M verschiebbare gußeiserne Blöcke (Schlußsteine) auf den Trägern L, welche erstere in Einschnitten die Enden der Eisenplatte N (Borderstein) aufnehmen. O gußeiserne Hinterwandstücke. P Chargirthür. Q Rauchabzug. Bei denselben Erzen Ausbringen im Herdofen 67,8 Proc., im Flammofen 68,4 Proc., Kosten der Verhüttung resp. 1:1,7.

2. Nordamerikanische Bleiherdarbeit mit continuirlichem Betriebe bei heißem Gebläsewind¹⁾. Der Herd (Kesselfofen) hat hohle

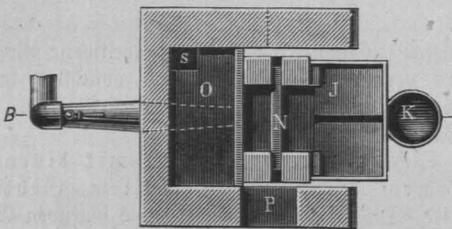
Fig. 330.



Wände, in deren Hohlraum die Gebläseluft circulirt, die Wände kühlt, was einen continuirlichen Betrieb gestattet, und sich erwärmt, wodurch der Brennmaterialverbrauch vermindert wird (Fig. 332, 333). A gußeiserner Herdkasten (Bleieservoir) von 0,6 m Länge und Breite und 0,3 m Tiefe. B Arbeitsplatte mit Rinne C. D Bleiesfel. E 0,35 m Windkästen. F Wind Eintrittsrohr. G Windaustrittsrohr. H Form.

In Bleiberg (Kärnthén) verarbeitet man im Flammofen (S. 1546) pro Tag 440 kg Erz, woraus bei 6 Proc. Schmelzverlust 280 kg Blei resultiren, im Herdofen pro Tag 2000 kg mit 2 Proc. größerem Schmelzverlust. Im Jahre 1884 gaben 2293,760 t Erze mit 70,69 Proc. Blei im Flammofen 65,87 Proc. Blei bei

Fig. 331.



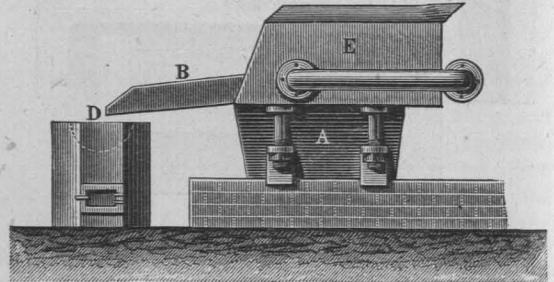
4,82 Proc. Schmelzverlust, und im Herdofen 1427,291 t Schlieg mit 74,26 Proc. Blei 66,76 Proc. Blei mit 7,5 Proc. Schmelzverlust.

B. Gewinnung von Blei in Schachtöfen aus Bleiglantz, welcher Erden, namentlich Kieselsäure, und mehr oder weniger fremde Schwefelungen enthält. Alle Erze, welche sich wegen eines zu großen Gehalts an Erden, namentlich an Kieselsäure, und fremden Schwefelungen für den Herd- und Flammofen nicht

eignen, verschmilzt man in Gebläseschachtöfen, und zwar, je nachdem die Erze wenig oder viel fremde Schwefelungen beigemischt enthalten, durch Niederschlags- oder Röstreductionsarbeit (ordinäre Bleiarbeit).

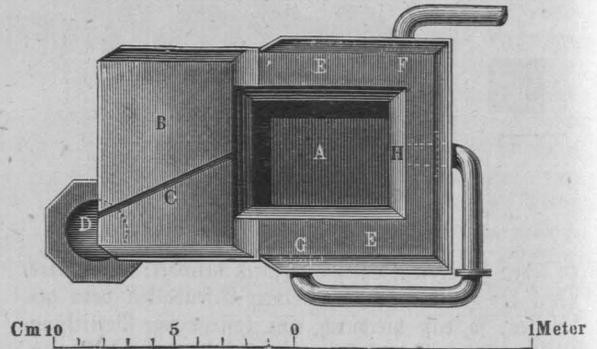
Vergleichung des Schachtöfen- und Flammofenbetriebes. Während Flammöfen ihre Hauptdimensionen nach der Länge haben, erstrecken sie sich bei Schachtöfen nach der Höhe. Erstere haben vor letzteren eine größere Uebersichtlichkeit des Betriebes, die An-

Fig. 332.



wendbarkeit rohen Brennmaterials, die Entbehrlichkeit eines Gebläses und häufig auch der Zuschläge voraus, geben aber eine nicht so große Hitze als die Schachtöfen, in denen meist verfohlte Brennmaterialien mit hohem pyrometrischen Wärmeeffect in einem kleineren Raume bei Zutritt von gepresster Luft verbrennen. In Flamm-

Fig. 333.



öfen wird das Brennmaterial weniger vollständig ausgenutzt als in Schachtöfen, in welchen letzteren die vor der Form erzeugten heißen Gase das zu verschmelzende Erz vorwärmen. Auch können die Metallverluste in Flammöfen größer sein.

Construction der Schachtöfen. Die Schachtöfen sind von vier Mauern eingeschlossen, der Vorderwand (Border- oder Stirnwall), der Hinterwand (Formwand, Brandmauer) und den beiden Seitenwänden (Ulmén, Wangen). Die Sohle des Ofens bildet der Sohlstein, welcher zum Schutz gegen die auflösende Wirkung der Schmelzmassen mit einer Lage Schlacken, darauf Lehm und zu oberst Gebläse, einem Gemenge von Kohlenklein und Lehm oder Thonschiefermehl, überkleidet ist.

¹⁾ Berg- u. hüttenm. Ztg. 1863, S. 370; 1869, S. 136; 1875, S. 377; 1876, S. 19, 187.

Von den genannten vier Wänden bleibt die Vorwand bis zum Beginn des Schmelzens theilweise offen, um durch diese Oeffnung Schlacken, Lehm und Gestübbe zur Bildung der Schmelzsohle (das Zumachen, Zustellen) einbringen zu können. Den unter der unteren Kante der Vorwand liegenden Ofentheil nennt man Brust, und zwar hat man Defen mit geschlossener und offener Brust, je nachdem die Vorwand bis ganz ins Gestübbe hineingeht oder zwischen Gestübbe-Sohle und Vorwandkante eine Oeffnung (Spur, Auge) bleibt, durch welche die geschmolzenen Massen ausfließen können.

Für kleinere Productionen enthält in einiger Entfernung über dem Sohlstein die Hinterwand eine oder mehrere Oeffnungen (Formöffnungen) zur Aufnahme eiserner oder kupferner Formen, in welchen die windzuführenden, zuweilen durch einen Lederschlauch beweglich gemachten Düsen liegen (Fig. 339). Für größere Productionen vertheilt man bei runden Defen (Rundöfen) eine größere Anzahl Formen symmetrisch an der Peripherie (Sessström'sches Princip) oder legt dieselben in die langen Seitenwände wechselseitig einander gegenüber (Raschettenöfen). Die Lage der Form ist auf den Schmelzgang von großem Einfluß, ob sie in den Ofen hineinragt oder mit der Hinterwand egal, ob sie horizontal, aufsteigend oder geneigt (stechend) liegt. Gewöhnlich ist sie bei Bleiöfen horizontal.

Das Ofengemäuer zerfällt in zwei Theile, einen inneren, aus mehr feuerfestem Material dargestellten (Kernschacht, Futter) und einen äußeren, weniger feuerfesten (Rauhgemäuer, Mantel). Zwischen beiden läßt man wohl einen Zwischenraum (die Füllung), welcher mit schlechten Wärmeleitern lose gefüllt wird. Dadurch wird die Wärme zusammengehalten und das Rauhgemäuer durch die Ausdehnung des Kernschachtes nicht beeinflusst. Durch Verankerung giebt man dem Gemäuer die erforderliche Festigkeit. Neuerdings hat man die Bleiöfen in ähnlicher Weise wie die schottischen Eisenhohöfen construirt; bei einem freistehenden Schmelzraum (Gestell) ruht das mit einem Blechmantel umgebene Rauhgemäuer auf eisernen Säulen; die Ofenmitte (Sicht) ist mit einem Chargirtrichter versehen und der Bleirauch wird unterhalb desselben an der Peripherie des Ofens durch eine Oeffnung abgeführt (Pils'scher Ofen, Fig. 346).

Den Theil des Schachtes unter der Form nennt man Schmelzraum, Herd, den weitesten Theil des Schachtes Kohlenack oder Bauch und die obere Oeffnung des Ofens Aufgeböpfung oder Sicht. Die Weite des Ofens in der Formgegend, und dem entsprechend die Anzahl der Formen, wird durch die Größe der Production normirt.

Nach ihrer Höhe theilt man die Schachtöfen in Hochöfen von über 4,5 m, Halbhochöfen von 2,2 bis 4,5 m und in Krummösen von 1,3 bis 2,2 m Höhe. Hohe Defen geben eine höhere Temperatur als niedrigere, weil die im Schmelzraume vor der Form erzeugte Hitze durch die aufsteigenden Gase vollständiger an die Schmelzmaterialien abgegeben wird und diese dadurch besser vorbereitet vor die Form gelangen als in niedrigen Defen. Strengflüssige Erze, namentlich wenn

sie fest und nicht sehr zerreiblich sind, erfordern deshalb höhere Defen als leichtflüssige. Wollte man für letztere zu hohe Defen anwenden, so würde in Folge der gesteigerten Temperatur die Bleiverflüchtigung größer werden und es können sich außer Bleioxyd Metalloxyde reduciren, deren Radicale ins Blei gehen (Kupfer, Antimon) oder durch Bildung von Ansätzen (Sauen, Bühnen) auf der Herdsohle den Schmelzgang stören (Eisen). So wendet man z. B. zum Schmelzen des ungerösteten, von Quarz, Kalkspath, Zinkblende zc. begleiteten Bleiglanzes (Oberharz) höhere Defen an, als beim Verschmelzen von geröstetem Bleiglanz, welcher durch einen Gehalt an oxydirtem Eisen leichtflüssiger und von Kupferoxyd, Antimonoxyd zc. begleitet ist (Unterharz). Zinkische Erze erfordern niedrigere Defen als zinkfreie, damit sich das Zink größtentheils durch die Sicht verflüchtigen kann, wodurch der Ofenbruchbildung entgegengewirkt wird. Auch giebt man solchen Defen wohl einen Bauch, in welchem sich die Ofenbrüche absetzen können (Unterharz).

Bleiglanz in Schliechform erfordert höhere Defen als in kleinen Stücken (Graupen, Knörpern), weil der Schliech dichte Schichten bildet, welche von den aufsteigenden heißen Gasen weniger leicht durchdrungen werden. Die Schlieche backen bei ihrem Niedergange im Ofen leicht zusammen, incrustiren das Brennmaterial, erschweren dessen Verbrennung und geben Veranlassung zur Bildung von viel Flugstaub. Es ist deshalb meist vortheilhafter, die Erze in Knörperform als in Schliechform zu verschmelzen; strengflüssige Begleiter bei geringem Metallgehalt können aber ein Schliechschmelzen erfordern, sowie der Umstand, daß man das Erz in Schliechform aus den Aufbereitungswerkstätten erhält. Durch Einbinden mit Kalk oder durch vorheriges Erhitzen bis zum Zusammenflintern wird der Schliechzustand beseitigt. Auch lockert man die Schlieche wohl durch Einnengung von Schlacken auf.

Eine wichtige Eintheilung der Defen ist noch die nach ihrem Zumachen oder Zustellen, worunter man die Arbeit versteht, durch welche dem Herde durch Einbringen der Schlacken-, Lehm- und Gestübbe-Sohle die beim Schmelzen erforderliche Gestalt gegeben wird. Zuweilen fehlt eine der beiden ersteren Lagen. Das Gestübbe, durch Zusammenpochen von Kohlenklein oder Roßts mit Lehm, feuerfestem Thon, Thonschiefer zc. erzeugt, schützt das Ofengemäuer und den Sohlstein gegen das Wegfressen durch die Schlacke, gestattet ein leichtes Wegräumen der Ansätze, hält als schlechter Wärmeleiter die Hitze zusammen und wirkt wegen seines Kohlegehalts reducirend. Dasselbe wird in angefeuchtetem Zustande mittelst Stampfer und zuweilen Schablonen so auf die Lehmsohle aufgestampft, daß die vor der Form niedergeschmolzenen Massen sich entweder ganz im Ofen (Tiegelöfen), oder außerhalb des Ofens (Spuröfen), oder innerhalb und außerhalb desselben (Sumpfofen) ansammeln und sich separiren.

Bei Tiegelöfen (Fig. 346, 347) bildet die Gestübbe-Sohle eine kesselförmige Vertiefung innerhalb des Ofens, aus deren tiefstem Punkte man durch einen verschließbaren Canal (Stich) die geschmolzenen Massen aus dem Ofen in einen Stechherd ablassen kann. Die

Vorwand ist entweder ganz geschlossen bis auf die Stichöffnung, oder es befindet sich im Niveau des Tiegelrandes eine Oeffnung (Auge) in der Vorwand, durch welche die auf dem Metallbade schwimmende Schlacke auf der Schlackentriff oder in Schlackentöpfe (Fig. 349) abfließt, während das Metall z. durch den Stich abgelassen wird. Man unterscheidet danach Tiegelöfen mit geschlossener Brust (Stichtiegelöfen) und solche mit offener Brust (Augentiegelöfen). Die Tiegelöfen lassen bei der geschlossenen Vorwand keine Wärme an der Brust entweichen und gestatten deshalb eine gute Ausnutzung des Brennmaterials. Da die in und über dem Schmelzraume gebildeten reducirenden Gase, namentlich Kohlenoxydgas, die Schmelzsäule — ohne Verlust durch die Brust — durchdringen, so findet eine kräftigere Reduction als in Sumpfföfen statt. Eine solche ist unter Umständen erwünscht, oft aber auch nicht, wenn sich Dryde, z. B. Eisenoxyd, in größerer Menge reduciren, welche als solche verschlackt werden sollen. Die dadurch im Inneren des Ofens gebildeten Ansätze (Bühnen, Sauen) lassen sich nicht leicht ausräumen,

Fig. 334.

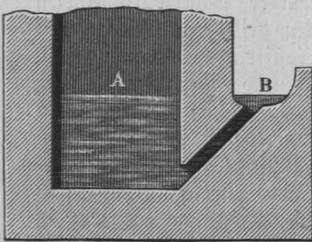


Fig. 335.

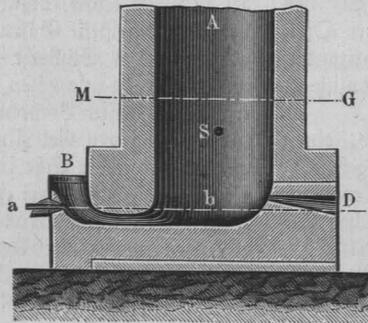
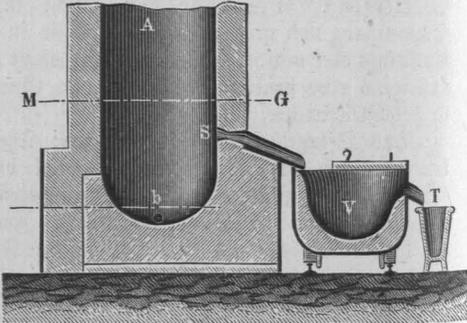


Fig. 336.



sätze auf derselben nicht bilden können, ein regelmäßiger Schmelzgang stattfindet und auch ein reineres Blei entsteht, indem die specifisch leichteren Metalle theilweise (z. B. Zink, Eisen) an die Oberfläche des Bleies im Herde steigen und von der Gebläseluft oxydirt werden. Arents' Bleibrannen (Fig. 334): A Schmelzraum, B Bleibrannen, aus welchem das Blei ausgeschöpft wird. Schlacke und Bleistein fließen entweder durch ein Auge S in der Brust zusammen in einen Vorherd V oder gesondert durch zwei unter einander liegende Augen S und D, wie bei der Hering'schen Modification¹⁾ (Fig. 335, 336), A Ofenschacht, B Bleibrannen, aus welchem das Blei auch durch a abgelassen werden kann, so daß die Herdsohle noch bis b mit Blei bedeckt bleibt. V auf Schienen transportabler Vorherd, aus welchem die Schlacke über dem Stein weg in den Schlackentopf T fließt.

Von den Spurföfen fließen die vor der Form niedergeschmolzenen Massen auf der geneigten Ofensohle durch ein oder mehrere Augen in der Vorwand sogleich aus dem Inneren des Ofens und sammeln und separiren sich außerhalb desselben in einem Tiegel (Spurtiegel). Dabei liegt das Auge (Kupferfrischöfen, s. Silber) oder

weshalb diese Art Ofen beim Verschmelzen nur für leichtflüssige Beschickungen in Anwendung kommt, namentlich beim Verschmelzen gerösteter Erze mit Eisenfrischschlacken (Stolberg, Belgien zc.), wo dann die dünnflüssigen Schlacken leicht durch das Auge ausfließen. Bei dem großen specifischen Gewicht eisenreicher Schlacken findet in Tiegelöfen bei der innerhalb des Herdes herrschenden höheren Temperatur eine vollständigere Separation derselben von Bleistein statt, als wenn diese, wie bei Spurföfen und theilweise auch bei Sumpfföfen, außerhalb des Ofens vor der Vorwand stattfindet.

Bei dem Abstechen von Werkblei und Stein entsteht in dem Herde ein leerer Raum, in welchen die Beschickung plötzlich hinabdrückt, unvorbereitete Massen auf die Herdsohle gelangen und dort Ansätze bilden, somit leicht ein unregelmäßiger Schmelzgang eintritt. Diesen Uebelstand hat Arents¹⁾ durch Anbringung eines sogenannten automatischen oder Selbststiches, Heberabstichs, Siphons oder Bleibrunnens am Ofenherde beseitigt, welcher einen continuirlichen Bleiabfluß gestattet und auf der Ofensohle stets flüssiges Blei erhält, so daß sich An-

die Augen (Brillenöfen zum Kupferschmelzen) entweder über dem Spurtiegel, oder dasselbe mündet zum Luftabschluß von der Metallmasse am Boden des Tiegels ein, wie bei manchen Glättfrischöfen (siehe diese später), sowie bei den früheren Tarnowitzer Bleiöfen, wonach man Spurföfen mit offenem und mit verdecktem Auge unterscheidet. Da die vor der Form niedergeschmolzenen Massen rasch aus dem Herde fließen, so können sich Ansätze weniger leicht festsetzen, auch wird überhaupt weniger Veranlassung zur Ansatzbildung gegeben, als in Sumpff- und Tiegelöfen ohne Bleibrannen. Derartige Ofen kommen bei Bleierzschmelzen nicht in Anwendung wegen unvollkommener Sonderung der Massen außerhalb des Ofens und bedeutender Drydation des ausfließenden Bleies an der Luft.

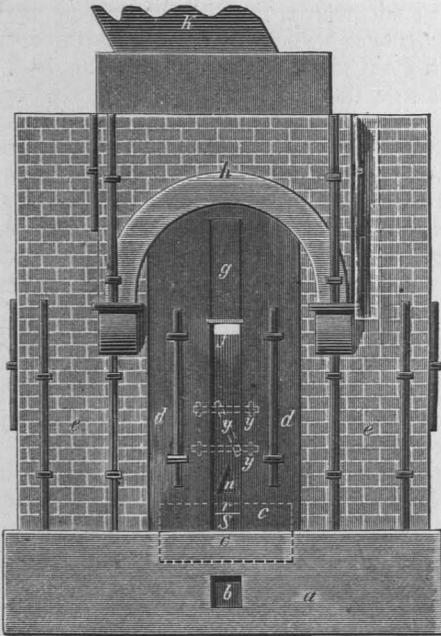
Die Sumpfföfen (Fig. 337, 339, 341, 344) haben den Sammelraum, Sumpf, für die geschmolzenen Massen sowohl innerhalb als außerhalb des Ofens, so daß zwischen dem inneren und äußeren Herdtiegel unter der Vorwand eine communicirende Oeffnung (Spur) im Gefüßbe sich befindet. Der Tiegel vor

¹⁾ Berg- und hüttenm. Ztg. 1875, S. 328.

¹⁾ Berg- und hüttenm. Ztg. 1871, S. 291, 323; 1872, S. 46; 1873, S. 354, 364; 1874, S. 84, 350, 356; 1875, S. 327, 364; 1878, S. 24, 129; 1886, S. 215.

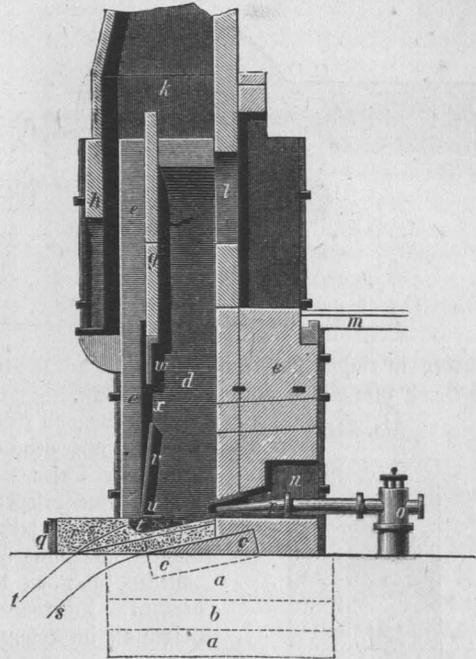
der Vorwand wird in Gestübbe geschlagen, welches durch eiserne Platten (Vorherd) zusammengehalten wird. Aus dem tiefsten Punkte des Sumpfes kann man das Metall durch einen Canal (Stich) in einen Stech-

Fig. 337.



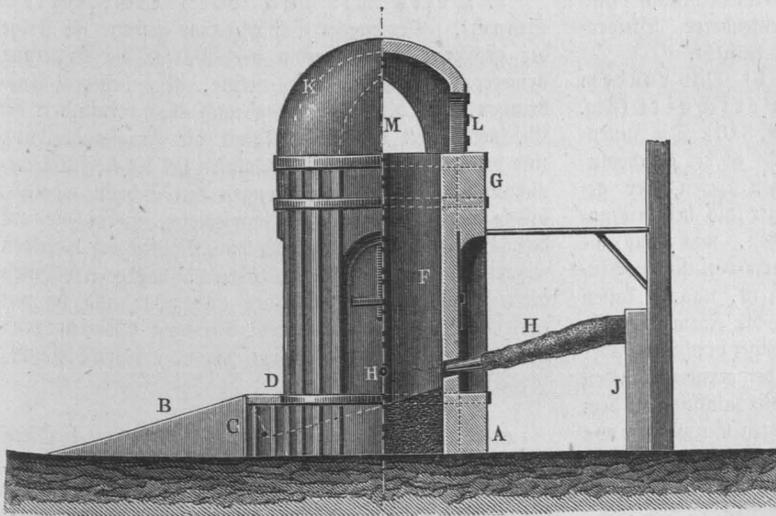
herd, zuweilen beweglich (Fig. 349), von Zeit zu Zeit ablassen, während die Schlacke oben aus dem Herdtiegel über die geneigte, aus Gestübbe geschlagene Schlacken-trifft oder in gußeisernen Rinnen abfließt. Solche

Fig. 338.



Defen sind bei den Bleihüttenprocessen da in Anwendung wo sich, z. B. bei eisenreichen und zinkischen Erzen

Fig. 339.



unschließenden Herdbleches, Bleches, ab, weil diese Kante unverrückbar ist, während die Lage des Sohlsteins sich ändern kann.

Was die innere Gestalt der Defen betrifft, welche auf den Schmelzgang, den Brennstoffverbrauch und den Bleiverlust wesentlich influirt, so sind darin in der Neuzeit wesentliche Fortschritte gemacht. Es lassen sich unterscheiden:

1. Defen mit geraden Wänden, und zwar:

a) Mit prismatischem (oblongem, quadratischem, trapezoidalem) Querschnitt.

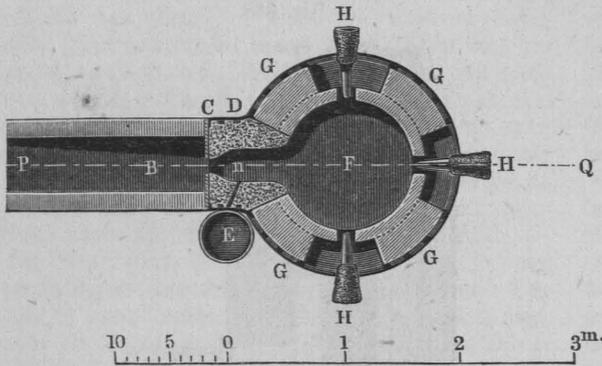
Älterer Unterharzer Sumpfofen (Fig. 337, 338). a Fundament. b Feuchtigkeitsabzug. c Sohlstein. d Kernschacht, 4,39 m hoch, 0,314 m weit und 1,2 m tief. e Kauhgemäuer. f offene Vorwand. g geschlossene Vorderwand. h Rauchfang. i

(Unterharz), leicht Ansätze im Herde bilden oder zähflüssige Schlacken entstehen (Oberharz), welche durch das Auge der Tiegelöfen nur schwierig ausfließen. Man hat Sumpfofen auch mit Bleibrunnen (S. 1563) versehen. Das Messen der Höhendimensionen bei Sumpfofen geschieht gewöhnlich von der oberen Kante des den Vorherd

Öffnung zum Abzug des Rauches nach dem Schornstein k. l Aufgeböschung. m Beschickungsboden. n Formgewölbe. o Windständer. p Düse. q Vorherd. r Gestübbefohle. s Lehmsohle. t Sumpf. u und v Zinkstuhl, gebildet durch die horizontale Schieferplatte u und die geneigte, die Vorwand unten verschließende Schiefer-

platte *v. w* verticale Schieferplatte über der Oeffnung *x* zum Einwerfen der Zinkföhlen (s. später). *y* Verankerung der Schieferplatten *v.* Neuere mehrförmige Blei-

Fig. 340.



öfen haben in einiger Entfernung oberhalb der Formen einen Bauch zum Absatz zinkischer Dfenbrüche.

Fig. 341.

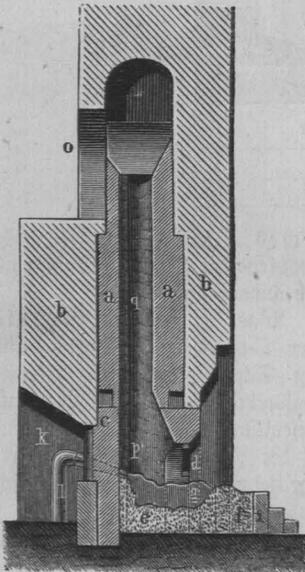
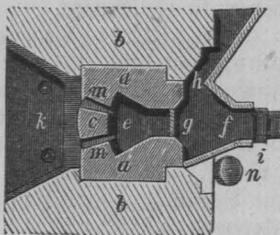


Fig. 342.



Derartige in früherer Zeit allgemein gebräuchliche Dfen sind, weil es keiner besonders geformten Steine bedarf, bequem und billig herzustellen, aber an den geraden Dfenwänden steigen die im Schmelzraume erzeugten Gase nebst Bleidämpfen unbehindert auf, wodurch ein größerer Brennmaterialverbrauch und bedeutenderer Bleiverlust entsteht.

b) Mit rundem Querschnitt (Fig. 339, 340). Die Innenfläche ist bei gleichvolumigen Dfen hier geringer als bei prismatischen, was auf die Wärmeverluste von Einfluß ist, und es lassen sich die Formen gleichmäßiger vertheilen; aber bei den geraden Wänden ist Veranlassung zu dem leichten Entweichen von heißen Verbrennungsgasen und Bleidämpfen gegeben.

Castilianischer Dfen (Fig. 339, 340).

A Fundamentmauer. B Schlackentrifft. C Schlackenplatte. D Vorherd. E Stechherd. F Dfenschacht. G Verstärkungspfeiler. H Düsen. I Windstöcke mit Leder Schlauch. K Gewölbe. L Chargiröffnung. M Rauchabzugs canal. N Stiche canal.

2. Dfen mit nach oben zusammengezogenem Schacht (Fig. 354). Man hat durch diese Abänderung die aufsteigenden heißen Gase zwingen wollen, die Beschickungssäule vollständiger zu durchdringen und die Wärme besser an dieselbe abzugeben, welche Vortheile aber dadurch wieder verloren gehen, daß die Gase mit größerer, eine Bleiverflüchtigung und Flugstaubbildung begünstigender Geschwindigkeit ausziehen. Die Vogl'sche Dfenconstruction¹⁾ (Fig. 341, 342) hat diese Uebelstände dadurch beseitigen sollen, daß der vergrößerte Schmelzraum sich jäh gegen den verengten Dfenschacht (Schlauch) an der Vorderseite verjüngt. Indem die von der Gebläseluft nach vorn getriebenen Gase und Dämpfe hier besonders aufsteigen, wird ihre Geschwindigkeit an der schrägen Vorderwand gebrochen. In Fig. 341, 342 bedeutet: *a* Kernschacht. *b* Rauchgemäuer. *c* Brandmauer. *d* Vorwand. *e* Gestübbeherd. *f* Vorherd. *g* Herdtiegel. *h* Schlackentrifft. *i* Trittsteine. *k* Formgewölbe. *l* Windleitungsrohr. *m* Formen. *n* Stechherd. *o* Aufgebeöffnung. *p* Bauch. *q* Schlauch. Diese Dfenconstruction leidet aber an der noch mehr beschleunigten Ausziehung der Gase, leichtem Zusetzen des Dfenschachtes bei Entstehung von Dfenbrüchen und geringerer Temperatur in dem erweiterten Schmelzraume, welche kein reines Ausmelzen des Metalles gestattet und reichere Schlacken liefert. Nur bei zinkreichen Erzen wendet man neuerdings, wie bemerkt, Dfen an, welche sich zur schnelleren Abführung der Zinkdämpfe nach oben verengern, aber oberhalb der Formen ausgebaut sind, damit sich die zinkischen Sublimate in der Ausbauchung absetzen, ohne zu rasch den Dfen zu verengern (Julius- und Sophienhütte am Unterharz).

3. Dfen mit nach oben erweitertem Schacht. Der engere Schmelzraum gestattet in Folge der größeren Concentration der Wärme die Erzielung ärmerer Schlacken und Bleisteine, also besseres Ausbringen, und die Erweiterung nach oben vermindert die Geschwindigkeit der Gase, damit die Flugstaubbildung und das Entweichen von Bleidämpfen bei besserer Wärmeausnutzung. Dfenbrüche beengen den Schacht weniger, bilden sich überhaupt auch schwieriger, indem die auf den schrägen Wänden hinabgleitende Beschickung dieselben wegreibt. Derartige Dfen haben die vorher erwähnten älteren immer mehr verdrängt und zwar sind sie mit zweierlei Querschnitten, einem oblongen (Kaschettöfen) oder kreisrunden (Pils'sche oder Rundöfen), zur Anwendung gekommen.

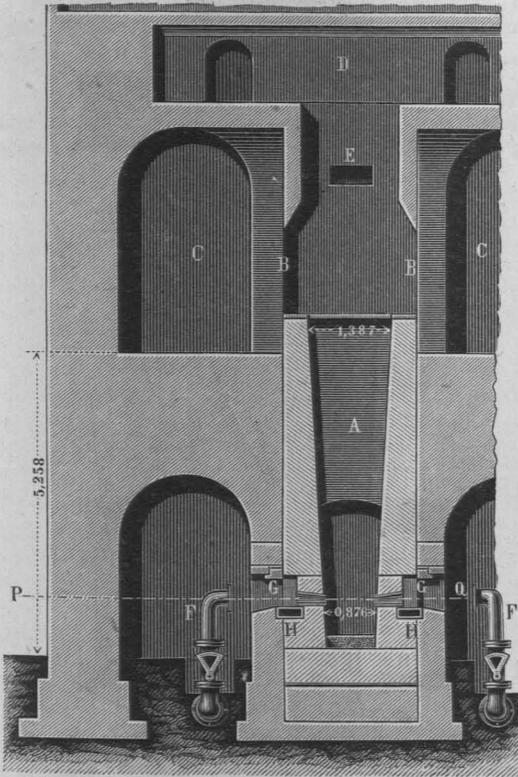
a) Kaschettöfen (Fig. 344 bis 345). A Dfenschacht. B Chargiröffnungen. C Beschickungsboden, D Flugstaubbammern. E Rauchfänge. F Windstöcke für 10 Düsen. G, H eiserne Kühlkästen. I Soffstein. K Vorwände. L Schlackentrifft. R Stechherde. S Vorherde.

Diese von Kaschette für Eisen- und Kupfererze in Anwendung gebrachten Dfen sind zuerst auf dem

¹⁾ Berg- u. hüttenm. Ztg. 1855, S. 1.

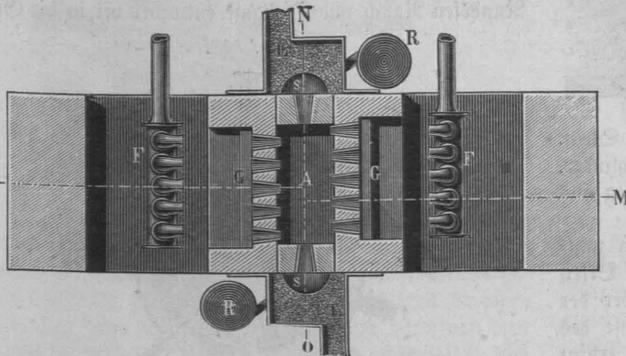
Oberharze¹⁾ zum Verschmelzen der Bleierze unter Erzielung der obigen Vortheile gegen die früheren nach oben zusammengezogenen Oefen (Fig. 358) benutzt. Dieselben gestatten, indem man eine größere Anzahl Formen in jeder Langseite des Oefens bei verhältnißmäßig geringer

Fig. 343.



Breite des Schmelzraumes anbringt, eine große Production und dadurch, daß man die Formen wechselständig

Fig. 345.



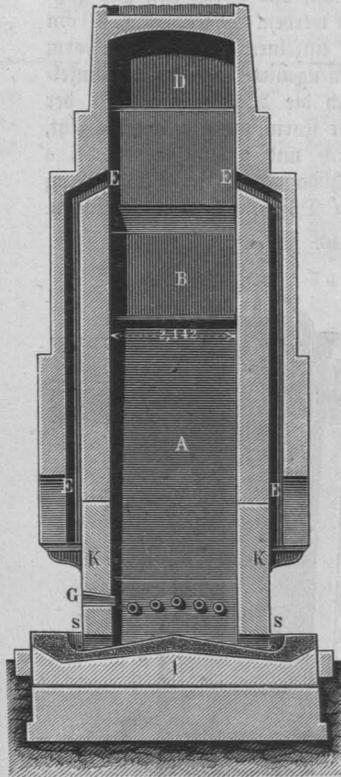
stellt, eine sehr gleichmäßige Temperatur über den ganzen Querschnitt, in Folge dessen ein vollkommeneres Schmelzen. Durch Einbringen je einer Form an den schmalen beiden

¹⁾ Berg- u. hüttenm. Jtg. 1864, S. 179, 235, 275, 349; 1865, S. 19, 171; 1866, S. 152; 1867, S. 42, 60, 69, 323; 1868, S. 223; 1870, S. 75; 1871, S. 27, 101; Gms (1866, S. 12; 1869, S. 346).

Vorderwänden läßt sich auch hier die erforderliche Temperatur erzielen. Man zieht jedoch neuerdings dieser Construction auf den meisten Hütten

b) Pilz'sche oder Rundöfen¹⁾ (Fig. 346), 1865 zuerst in Freiberg angewandt, mit freistehendem Gestell und mit einem Blech-

Fig. 344.



mantel umgebenen Kernschacht, auf Säulen gestützt, vor; weil sie weniger Raum einnehmen, bequemer zugänglich und deshalb leichter zu repariren sind, eine sehr gleichmäßige Windzuführung, regelmäßigeren Oefengang und längere Dauer zulassen, indem das Gestell mehr gefühlt wird, als bei den Kasketteöfen mit dem das Gestell umschließenden starken Mauerwerk. Auch läßt sich leicht, ähnlich wie bei Eishohöfen, eine Chargirvorrichtung und die Ableitung des Rauchs unterhalb der Gicht anbringen. Je nach der Größe der zu erzielenden Production erhalten die Oefen 3 bis 7 Formen und mehr. A Oefenschacht, 6,3 m hoch, oben 2,4, unten 1,4 m weit. B Cylinder, hinter welchem sich Gase und Dämpfe ansammeln, um durch die Canäle a in Condensationskammern zu gelangen, nachdem sie in dem Trichter t Flugstaub abgesetzt haben. C Chargirtrichter. D Chargirglocke, welche beim Aufziehen die im Trichter befindliche Beschickung in den Ofen fallen läßt. b Kernschacht mit Blechmantel, auf gußeisernen Säulen p ruhend. c Wasserformen. d Düsen. e Windleitungsrohr. f Herdsumpf in Gestübe. h Lehmsohle. i Schlackensole. k Schlackentrinnen. l Stiechcanal. m Stechherd. n Schlackentopf.

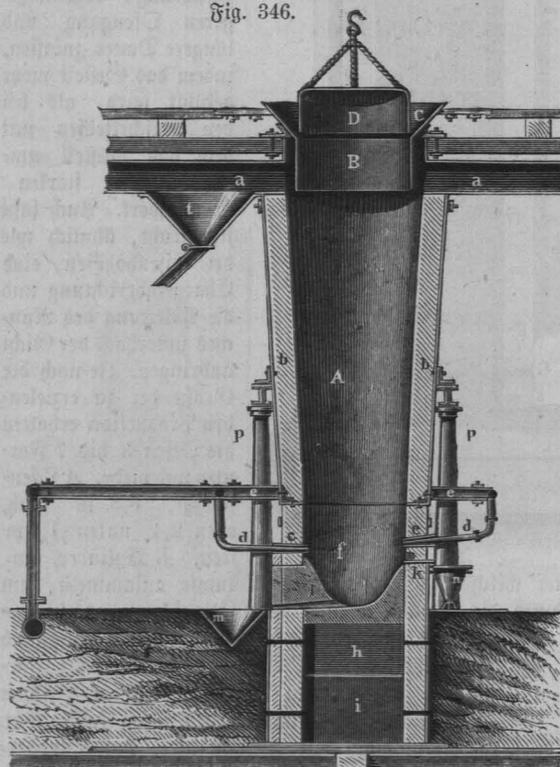
Zur Erhöhung der Oefendauer läßt man neuerdings den Ofenherd statt aus Mauerwerk aus eisenblechernen Kühlringen²⁾ mit in diese eingeniетeten Formhilfen bestehen, in welch

¹⁾ Berg- u. hüttenm. Jtg. 1869, S. 69, 135, 174, 271; 1871, S. 101, 246, 315; 1882, S. 425 (Freiberg); 1870, S. 414; 1874, S. 350; 1878, S. 226 (Pribram); 1869, S. 69; 1878, S. 369; 1881, S. 204 (Braunbach); ebendaj. 1871, S. 101; 1876, S. 336; 1882, S. 300, 425 (Oberharz); 1872, S. 46; 1873, S. 352, 364, 418, 453; 1874, S. 297, 346; 1875, S. 344 (Nevada); Langer, Schmelzöfen u. hüttenm. Wien 1880.

²⁾ Berg- u. hüttenm. Jtg. 1878, S. 149, 164; 1881, S. 204, 434; 1885, S. 55.

ersteren Wasser circultet (Freiberg, Ems, Braubach, Pilsbram zc.), wie die neueste Freiburger Construction (Fig. 347 bis 350) darstellt. *A* Ofenschacht 8,6 m hoch, an den Düsen 1,5 m und an der Gicht 2 m weit. *B* Platten, auf welchen der mit feuerfestem Material ausgekleidete Eisenmantel ruht, und welche von vier gußeisernen Säulen *C* getragen werden. *D* Kühlring, 50 cm hoch und 13 cm weit, aus einzelnen Kühlkästen in Form von Kreissegmenten zusammengenietet und durch Winkel-eisen versteift, wobei durch die Wände *a* und *b* der Kühlkästen (Fig. 350) der Formstutzen *c* hindurchgeht, das kalte Wasser bei *d* ein- und das erwärmte bei *e* austritt. *E* Rohr zum Kühlwasser. *F* Hauptwindleitung mit Regulirschieber *G*. *H* Düsen. *I* Schlackenrinnen.

Fig. 346.

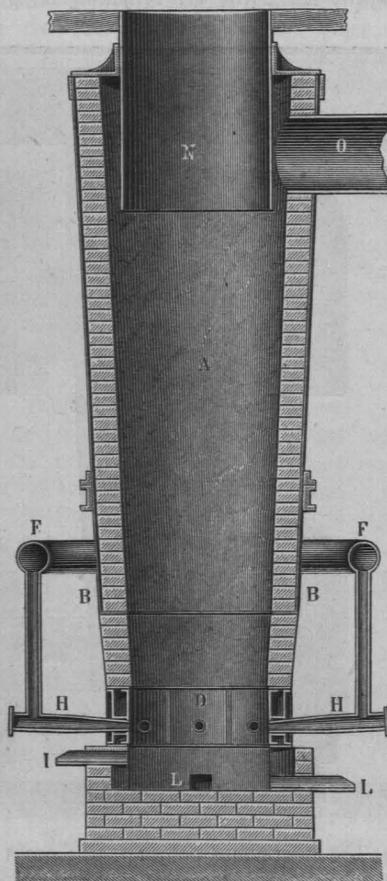


K Schlackentopf. *L* Abstichöffnung für Blei und Stein. *M* beweglicher Stechherd. *N* Gicht mit Füllcylinder. *O* Rauchabführungsrohr. In Braubach sind ganz aus Gußeisen bestehende Kühlstücke angewandt.

Zur Erhöhung der Production durch zahlreichere Formen hat man anfangs den runden Defen einen zu großen Durchmesser gegeben, wobei aber der Wind nicht gehörig durchblies und in der Achse des Schachtes die Schmelzmaterialien nicht hinreichend erhitzt wurden; man hat deshalb später den Durchmesser der Defen und damit die Anzahl der Formen reducirt, wodurch allerdings die Größe der Production eine beschränkte bleibt. Um diese zu vermehren, hat man auf einigen Hütten (Stolberg, Mechernich) nach oben sich erweiternde Defen mit schmal oblongem Querschnitt, acht Formen in der Hinterwand und zwei Schlackenabflus-rinnen in der Vorwand statt der Rundöfen erbaut.

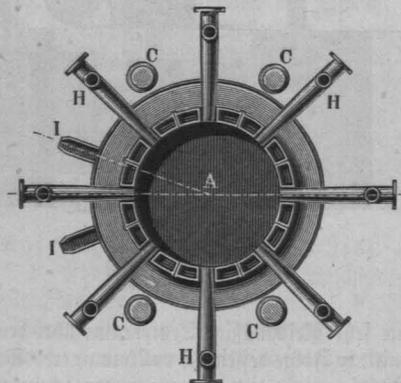
Während bei den älteren Defen der Ofenrauch in über den Defen angebrachten Flugstaubkammern (Fig. 352, 354) nur unvollkommen verdichtet wurde und die

Fig. 347.



Arbeiter von demselben litten, so führt man bei den Rundöfen Rauch und Ofengase entweder bei in die Gicht

Fig. 348.



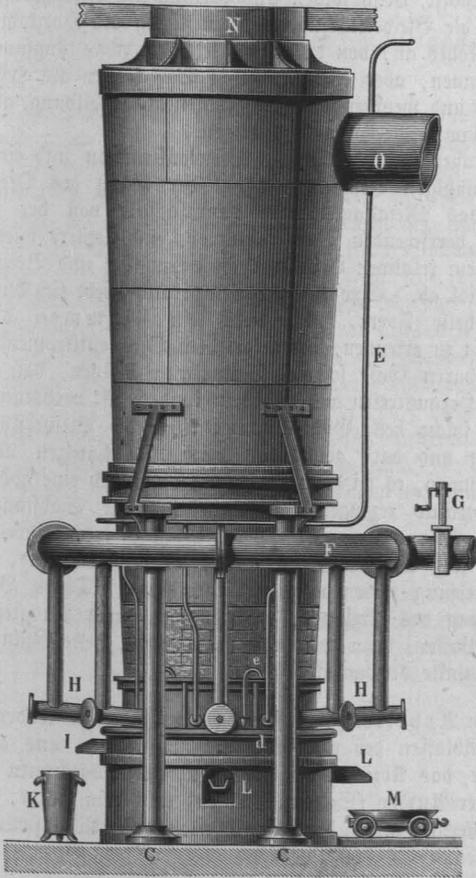
eingehängtem Chargircylinder seitlich ab (Fig. 346, 347) oder durch ein centrales Rohr (Fig. 351). *A* Verschickungsboden. *B* Eiserner Aufgebetrachter. *C* Centralrohr. *D* Flugstaubkammern. Man läßt das Central-

rohr auch wohl nur bis in 0,10 bis 0,15 m Entfernung über den Sichtrand gehen (Walter Chronock-Hütte bei Kattowitz). Sering¹⁾ hat eine etwas abweichende Construction von Sicht und Flugstaubbammern bei Rundöfen angegeben.

Arbeiten beim Schachtofenschmelzen. Beim Verschmelzen der Bleierze in Schachtofen kommen nachstehende hauptsächliche Arbeiten vor:

1. Das Gattiren der in Schlich- oder Knörperform angelieferten rohen oder gerösteten Erze zur Erzielung eines mittleren Metallgehalts, bei dem sich das

Fig. 349.

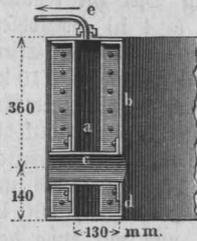


Metallausbringen erfahrungsmäßig am günstigsten stellt. Auf den verschiedenen Hüttenwerken ist dieser durchschnittliche Metallgehalt verschieden. Das Gattiren geschieht auf die Weise, daß man dünne Lagen verschiedener Erze über einander ausbreitet und dann von dem Haufen mittelst senkrechter Durchstiche jedesmal so viel wegnimmt, als für eine bestimmte Schmelzzeit (Schicht) erforderlich ist.

2. Das Beschicken, welches darin besteht, daß man die gattirten Erze in horizontalen Lagen mit gewissen Zuschlägen vermengt, welche die in den Erzen enthaltenen

erdigen Bestandtheile auflösen und verschlacken (Quarz, Thonschiefer, saure und basische Schlacken, Kalk) oder das darzustellende Metall abscheiden sollen (Eisen zur Zerlegung von Bleiglanz, bleiische Vorschläge zur Aufnahme des Silbers), oder man will Abfälle von Schmelzprocessen mit noch nutzbarem Metallgehalt gelegentlich mit zugutmachen (reiche Schlacken, unreine Producte von der Treibarbeit, wie unreine Glätte, Abstrich, Herd).

Fig. 350.



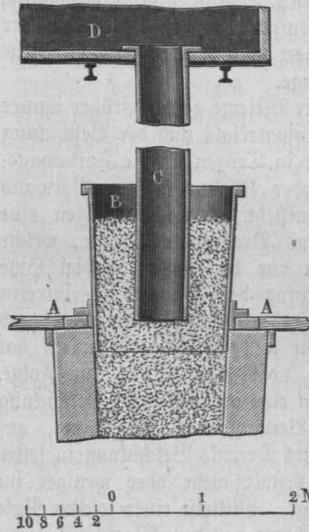
Stöchiometrische Berechnungen sind bei Zusammensetzung der Beschickung von Nutzen.

Das Beschicken geschieht gewöhnlich neben der Sicht des Ofens auf dem Beschickungs-, Vormas- oder Sichtboden, und man nennt die Quantität beschickten Erzes,

welche in einer gewissen Zeit, gewöhnlich in 12 Stunden, zum Verschmelzen kommt, Schicht, Vormas oder Vorlauf. Sind Schliche zu beschicken, so bindet man sie wohl vorher mit Kalk zu festen Stücken ein.

3. Das Zumachen oder Zustellen des Schmelzofens nach Art eines Sumpfs, Spur- oder Tiegelofens,

Fig. 351.



je nach dem vorliegenden Zwecke oder nach Gewohnheit (Seite 1562). Nach dem Zumachen wird der Ofen durch die Vorwand geschlossen.

4. Das Abwärmen und Anblasen des Ofens. Man thut auf die Ofensohle, den Vorherd und Stecherd glühende Kohlen, um die Feuchtigkeit auszutreiben, füllt dann allmählig den Ofenschacht mit Brennmaterial an, setzt das Gebläse in Gang und giebt auf das Brennmaterial

geringe Quantitäten leichtflüssiger Schlacken oder Beschickung. Letztere wird dann nach und nach auf das Maximum gebracht, welches eine bestimmte Menge Brennmaterial zu schmelzen vermag und wobei die Producte erfolgen, welche man erzeugen will (normaler Ofengang).

Auf Tarnowitzer Hütte z. B. trocknet man den Ofen zunächst durch ein Steinkohlenfeuer im Herde aus, setzt in den Tiegel 500 kg Blei, darauf auf einer Holzunterlage Steinkohlen und eine dünne Lage Kohls, setzt die Vorwand ein, zündet das Holz an, füllt den Ofen mit Kohls bis zur Höhe der Vorwand und gichtet dann in nachstehender Reihenfolge: 150 kg Kohls und 600 kg

¹⁾ Berg- u. hüttenm. Ztg. 1875, S. 327.

Bleischlacke, 150:600, 150:700, 150:700, 200:800, 200:800, 200:900, 200:900, dann nach Füllung des Ofens Anlassen des Gebläses und regelmäßiges Sichten mit 200 kg Kohls und 1200 kg Beschickung. — Zu Präbram: Zweitägiges Anwärmen, Einbringen von 30 hl Holzkohle und 1500 kg Kohls, dann 5 Sichten à 4 hl Holzkohle, 70 kg Kohls und 200 kg Eisenfrischschlacken, sodann 10 Sichten à 4 hl Holzkohle, 70 kg Kohls und je 200 kg Bleischlacken, 1000 kg Blei zur Füllung des Tiegels, hierauf 10 Sichten à 4 hl Holzkohlen, 70 kg Kohls, 400 kg Bleischlacken und 100 kg Eisenfrischschlacken, dann Sichten von 4 hl Holzkohlen, 110 kg Kohls und 800 kg Beschickung, nach 24 Stunden Anlassen des Gebläses, dann 60 Sichten à 4 hl Holzkohle, 110 kg Kohls, 800 kg Beschickung und 200 kg Frischschlacken, dann 4 hl Holzkohlen, 150 kg Kohls und 1300 kg Beschickung, dann 4 hl Holzkohlen, 160 kg Kohls und 1400 kg Beschickung, und mit etwa dem 10. Tag normale Sichten von 4 hl Holzkohle, 150 kg Kohls und 1400 kg Beschickung (s. später).

5. Das Chargiren, Setzen oder Aufgeben von Beschickung und Brennmaterial durch die Gicht in den Ofen. Man nennt die Menge Brennmaterial und Erz, welche jedesmal in den Ofen kommt, eine Charge oder Gicht, die Beschickung allein wohl Satz, sowie die vom Ofengang abhängende Veränderung des Satzes Satzführung. Man nimmt gewöhnlich die Brennmaterialgicht constant an, dem Gewicht oder Volum nach, und verändert nach dem derzeitigen Ofengang die Beschickungsmenge.

Beim Verschmelzen der Bleierze geschah früher immer die Anordnung des Brennmaterials und der Beschickung in der Weise, daß letztere in Trögen an die Formwand, ersteres in Schwingen oder Körben an die Vorwand geschüttet wurde. Es entsteht dadurch im Ofen eine separirte Beschickungs- und Brennmaterialssäule, welche letztere beim Verbrennen vor der Form so viel Hitze giebt, daß eine Schmelzung der Beschickung eintreten kann. Diese Art des Aufgebens von Brennmaterial und Beschickung in getrennten verticalen Säulen hat meist ein Schmelzen mit der Nase zur Folge. Unter Nase versteht man eine aus erstarrter Beschickung erzeugte röhrenförmige Verlängerung der Form, auf welche sich in Gestalt eines Dreiecks Beschickung in fester oder halbgeschmolzener Gestalt mehr oder weniger im Ofenschacht hinauf auflegt. Mittels einer solchen Nase ist man im Stande, die Form vor dem Wegschmelzen zu schützen und den Wind und somit den Schmelzpunkt im Ofen zu verändern. Bei normalem Schmelzproceß hat die Nase eine gewisse Länge und Helligkeit, bei deren Aenderung Abnormitäten im Ofengange eintreten. Durch Aufgeben von mehr oder weniger Beschickung auf die constante Kohlengicht ist man im Stande, die Nase kürzer oder länger zu führen. Eine helle kurze Nase deutet auf höhere Temperatur im Ofen, als eine lange dunkle Nase. Gewöhnlich geht die Länge derselben nicht über 0,47 bis 0,52 m, meistens ist sie 0,31 m lang.

Da bei dieser Art des Chargirens ein großer Theil der heißen Verbrennungsproducte in der lockeren Kohlsäule aufsteigt, ohne die Hitze an die Beschickung gehörig

abzugeben, das richtige Halten mehrerer Nasen auf der gehörigen Länge bei Ofen für größere Productionen, welche mehrere Formen erhalten müssen, äußerst schwierig und oft gar nicht durchführbar ist, so hat man neuerdings ein Chargiren von Beschickung und Brennmaterial in horizontalen Lagen, ähnlich wie beim Eisenhohofenbetrieb, vorgezogen, muß dann aber, um bei den fehlenden Nasen die Formen gegen den Einfluß der stärkeren Hitze und die corrodirende Einwirkung der Schwefelmetalle zu schützen, Wasserformen und auch wohl ein durch Luft oder Wasser gekühltes Gestell wählen (Naschetteofen, Pilzofen, Fig. 347).

Als Brennmaterial wendet man selten rohe Brennstoffe, welche wegen Entwicklung von Verkohlungsgasen die Bleiverflüchtigung begünstigen, als Holzkohlen und Kohls an, von denen die letzteren zwar langsamer verbrennen, aber einen größeren Satz tragen als Holzkohlen und weniger leicht die Kohlenoxydgasbildung, also eine flammende Gicht, begünstigen.

Außer von der richtigen Ofenconstruction und einer zweckmäßigen Beschickung hängt der Gang des Ofens und das Metallausbringen hauptsächlich von der im Ofen herrschenden Temperatur, und letztere wieder von dem relativen Verhältniß zwischen Erz und Brennmaterial ab. Eine zu hohe Temperatur giebt sich durch eine helle Form, sowie durch ein Flammen der Gicht zu erkennen, indem die dem Ofen entströmenden brennbaren Gase so viel Temperatur besitzen, daß sie beim Heraustreten aus der Gicht in der Luft verbrennen. Eine solche helle Gicht befördert stets die Bleiverflüchtigung und darf gewöhnlich beim Bleischmelzen nicht vorkommen, es sei denn, daß man absichtlich eine höhere Temperatur erzeugen will, um flüchtige Substanzen (Zink, Arsen, Antimon) aus der Gicht zu treiben, welche sonst sich an den Ofenwänden condensiren und die Schmelzung stören würden (Unterharz). Durch Vermehrung des Erzsatzes, weniger gut durch Ausgießen mit Wasser, kann man eine flammende, helle Gicht in eine dunkle verwandeln.

6. Arbeiten im Herde, wohin unter Anderem das Ablassen der nutzbaren Schmelzproducte aus dem Herde, das Abziehen der Schlacken, das Ausräumen erstarrter Ansätze (Sauen, Bühnen) aus dem Herde, die Erneuerung verschiedener Herdtheile und die Windstellung gehören.

7. Das Ausblasen oder Ausschuren des Ofens. Kann in einem Ofen durch zu starkes Ausbrennen desselben, durch Ansätze, bei Mangel an Schmelzmaterialien zc. nicht weiter mit Vortheil geschmolzen werden, so schreitet man zum Ausblasen desselben. Man läßt die Masse im Ofen, ohne noch zu chargiren, bis zur Form niedergehen, sticht dann die geschmolzenen Massen aus dem Herde ab, stößt nach abgestelltem Gebläse die Vorwand ein und zieht alles Flüssige und Halberstarre (Geschur) möglichst heraus. Bei diesem Verfahren leidet durch die im Ofen empor schlagende Flamme der obere Theil des Kernschachtes sehr und es findet eine bedeutende Metallverflüchtigung statt. Diese Uebelstände lassen sich dadurch vermeiden, daß man beim

Ausblasen fortwährend Kohlen, Schlacken oder Kalkstein nachfüllt. Erscheinen diese Massen im Herde, so reinigt man denselben, nachdem alles Geschmolzene abgelassen, verstopft alle zum Herde führenden Oeffnungen, läßt aber die Gicht offen und zieht nach dem Erkalten des Ofens dessen Inhalt aus, worauf die schadhafte inneren Ofentheile wieder reparirt werden.

Die Zeit, während welcher ein Ofen im Gange war, nennt man Schmelzcampagne oder Hüttenreise. Ihre Dauer hängt hauptsächlich von der Ofenconstruction, der Beschaffenheit der Erze und der Schmelzmaterialien, von der Betriebsführung zc. ab und erreicht über ein Jahr, sinkt aber zuweilen bis auf nur 10 Tage (früher am Unterhaz).

Zur Beurtheilung des Ofenganges dienen hauptsächlich als Kennzeichen:

1. Die Beschaffenheit der Schmelzproducte, namentlich der Schlacken, indem man von ihrem Flüssigkeitszustande und dem mehr oder weniger raschen Erstarren auf ihren Silicirungsgrad schließen kann, welcher bei ein und demselben Schmelzproceß nahe derselbe bleiben muß (S. 1524). Je leichter, dünner und rascher die Schlacke aus dem Herde fließt und je leichter sie unter Zerspringen erstarrt, desto basischer ist sie. Zähfließende und langsam erstarrende Schlacken deuten auf eine höhere Silicirungsstufe. Die Beschaffenheit der Schlacke hängt hauptsächlich von der Zusammenzersetzung der Beschickung ab. Das Werkblei darf nicht müßig fließen, weil es sonst schwefelhaltig ist, und der Bleistein muß sich von der Schlacke möglichst vollständig separiren lassen, was bei schwerspätigen und Zinkblende enthaltenden Geschicken beeinträchtigt werden kann (Skummas- oder Schaumsteinbildung).

2. Die Beschaffenheit der Nase beim Chargiren in verticalen Säulen hinsichtlich ihrer Länge und Helligkeit, welche man durch die Form gewahren kann und bei ein und demselben Schmelzproceße nahe gleich bleiben muß. Beim Chargiren in horizontalen Schichten müssen sich die Wasserformen frei von Ansätzen erhalten.

3. Die Beschaffenheit der Gicht, ob die Beschickung ruhig und allmählig, nicht ruckweise niedergeht und die Gicht flammt oder dunkel geht (S. 1576). Auf die beiden letzteren Punkte ist das Verhältniß zwischen Beschickung und Brennmaterial von Einfluß.

Als Mittel zur Veränderung des Ofenganges hat man bei schlechter Beschaffenheit der Schlacke eine Abänderung der Beschickung durch Zufügen von mehr basischen und sauren Zuschlägen, oder eine Erhöhung der Temperatur und gehöriges Ausräumen der Ansätze aus dem Herde (bei Rohgang); bei mangelhafter Nase ein Abbrechen oder Zuliegen an Beschickung unter Schwächung oder Verstärkung des Gebläses; bei heller Gicht eine Erhöhung des Erzsaßes. Sonstige Unregelmäßigkeiten im Ofengange können veranlaßt werden durch starke Bildung von Ofenbrüchen (S. 1532), welche ein Rippen des Saßes und dadurch das Eintreten roher Beschickung in den Schmelzraum

herbeiführen; ein Durchschmelzen der Brandmauer und der Vorwand bei zu kurzer oder zu langer Nase; eine zu bedeutende Erweiterung des Tiegels im Vorherde u. a.

Schmelzproducte. Als Schmelzproducte, welche sich nach ihrem spezifischen Gewichte separiren, können beim Verschmelzen der Bleierze in Schachtöfen erfolgen: Silberarmes Blei oder Werkblei (S. 1515), Bleistein (S. 1518), Bleispeise (S. 1523), Flugstaub und Bleirauch (S. 1533), Ofenbrüche (S. 1532), Geschur und Gefräß (S. 1539), und Bleischlacken (S. 1524).

I. Niederschlagsarbeit. Die Niederschlagsarbeit (S. 1512, 1541), die Zerlegung des Schwefelbleies durch Eisen, eignet sich nur für reichere, erdenhaltige Bleiglänze, welche frei von fremden Schwefelmetallen sind oder nur geringe Mengen davon enthalten. Beim Schmelzen mit passenden Zuschlägen werden die Erden verschlackt, das Schwefelblei wird unter Bildung von Werkblei und Schwefeleisen durch Eisen um so vollständiger zerlegt, je höher in gewissen Grenzen die Temperatur. Das gebildete Schwefeleisen nimmt stets als electropositive Sulfobase anwesende elektronegative Schwefelmetalle (Schwefelblei, Schwefelsilber, Schwefelkupfer zc.) auf und bildet damit den Bleistein (Sulfosalz), der um so reicher an Blei ist (mit bis 30 Proc. und mehr), je niedriger die Schmelztemperatur. Sind fremde Schwefelmetalle in größerer Menge vorhanden, so werden dieselben ebenfalls theilweise durch Eisen zerlegt, es steigt der Aufwand an letzteren und die ausgeschiedenen Metalle verunreinigen entweder das Blei (Kupfer, Antimon, Arsen, Wismuth), oder bilden bei der Verschlickung Ofenbrüche (Antimon, Arsen, Zink), oder geben noch weiter zu verarbeitende Zwischenproducte mit noch nutzbarem Metallgehalte (Speisen), oder Ansätze im Herde (Eisensaunen), oder strengflüssige Schlacken (Schwefelzink). Bei Anwesenheit solcher Schwefelmetalle, namentlich von Schwefelkupfer, verringert man den sonst erforderlichen Eisenzuschlag, damit das Kupfer möglichst wenig ins Blei, sondern in den Stein geht. Man wählt die Zuschläge (saure oder basische Schlacken, Kalkstein zc.) so, daß eine hinreichend strengflüssige (entweder kieselsäurereichere oder kalkhaltigere) Schlacke entsteht (S. 1524), deren Schmelzpunkt so hoch liegt, daß das Schwefelblei von Eisen hinreichend zerlegt wird. Während man letzteres in den älteren Ofen bei Anordnung von Beschickung und Brennmaterial (Holzkohlen, Kohle) in verticalen Säulen (S. 1575) nur in metallischem Zustande (Schmiedeeisen und Roheisen) anwenden konnte, so lassen sich in den neueren Ofen (Raschette- und Rundöfen) bei horizontaler Schichtung von Beschickung und Brennmaterial (S. 1576) eisenhaltige Surrogate (Eisenfrisch-, Puddel-, Schweißofenschlacken, Kiesabbrände, Eisensteine) anwenden, aus denen durch das im Ofen aufsteigende Kohlenoxyd metallisches Eisen theilweise reducirt wird, während ein anderer Theil in die Schlacke geht.

Der Röstreductionsarbeit (S. 1514) gegenüber bietet die Niederschlagsarbeit¹⁾ den Vortheil, daß

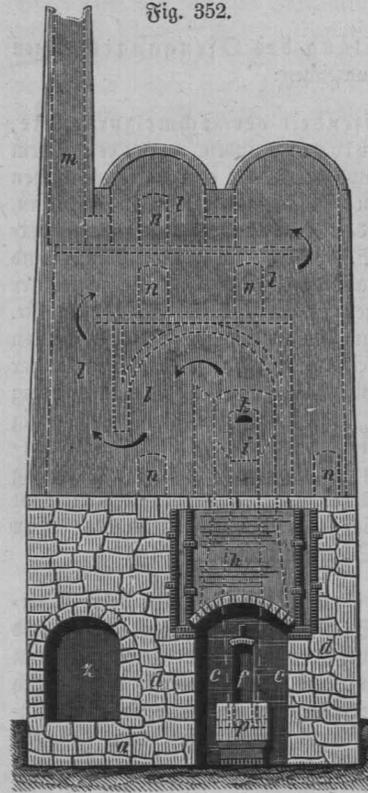
¹⁾ Berg- und hüttenm. Ztg. 1885, S. 99.

die Erze in ungeröstetem Zustande angewandt, also die Röstkosten erspart werden, aber diese Vortheile gehen dadurch reichlich wieder verloren, daß Bleistein erfolgt, welcher durch Röst- und Reductionsprocesse noch auf die darin enthaltenen nutzbaren Metalle (Blei, Silber, Kupfer) verarbeitet werden muß. Auch erfordert die Zerlegung des Bleiglazes durch Eisen eine höhere Temperatur, als das Verschmelzen der leichtschmelzigeren gerösteten Erze. Da man bei der Röstreductionsarbeit es in der Gewalt hat, Stein zu erzeugen (bei einem Kupfergehalt der Erze) oder nicht, auch die Röst- und Schmelzapparate wesentlich vervollkommenet sind, so giebt dieselbe meist ein ökonomisch günstigeres Resultat als die Niederschlagsarbeit, weshalb letztere auf vielen Hütten durch die Röstreductionsarbeit ersetzt (z. B. zu Ems, Präbram etc.) und nur noch auf dem Oberharze (Hütten zu Clausthal, Lautenthal, Altenau) mit wesentlichen Verbesserungen des Processes beibehalten ist. Als Gründe dafür macht man geltend: die Gewinnung des geringen Kupfergehaltes der Erze im Stein und in Folge dessen die Entstehung reineren Bleies, die Röstbarkeit des bleiarmeren Steines in Schachtöfen (Kilns), unter Gewinnung von schwefliger Säure für die Schwefelsäurefabrikation, und Benutzung des gerösteten Steines als eisenhaltigen Zuschlag bei dem Erzschmelzen, das vollkommnere Ausbringen des aus dem Steine theilweise im daraus erzeugten Schwarzkupfer sich ansammelnden Silbers durch Schwefelsäure und Erzielung absehbarener Schlacken. Versuche zur Altenauer Hütte mit der Röstreductionsarbeit geben hinsichtlich der beiden letzten Punkte nicht so günstige Resultate, als die Niederschlagsarbeit, wohl aber stellten sich bei ersterer Arbeitslööhne und Materialkosten geringer, es fand eine schnellere Gewinnung des Bleies statt (98 Proc. bei der ersten Schmelzung), die Steinbildung war geringer und der Stein roh bei der Schliecharbeit zugesetzt, ergab gleich einen Stein für die Kupfergewinnung, man ersparte $\frac{1}{3}$ an Gebläsekraft, bei geringeren Selbstkosten konnte mehr Personal beschäftigt werden und der schädliche Einfluß des Hüttenrauches war geringer wegen gleichmäßigerer Vertheilung desselben.

1. Oberharzer Niederschlagsarbeit¹⁾ (Clausthal, Lautenthal). Bleiglantz mit durchschnittlich 50,7 bis 73,6 Pb, 0,055 bis 0,185 Ag, 0,02 bis 0,6 Cu, 0,3 bis 4,1 Zn, 0,02 bis 0,3 Sb, 0,4 bis 3,7 Fe, 8,5 bis 14,2 S, 0,07 bis 1,5 Al₂O₃, 0,2 bis 0,14 CaO, 5,9 bis 32,4 unlöslichem Rückstande wurde früher mit 11,61 Roheisen, 4,23 bleiischen Zuschlägen, 28,7 Erzschlacken, 129,96 Steinschlacken in einem nach oben sich verengernden, 6,3 bis 6,9 m hohen Sumpfofen (Fig. 352 bis 354) in verticalen Säulen verschmolzen: a Fundament. b Sohlstein, von zwei Sandsteinen gebildet. c Kernschacht, aus Barnsteinen, Thonschiefermehlsteinen, Schliechschlackensteinen oder Kohlssteinen (Kohlsklein durch Lehmwasser verbunden

und in Barnsteinformen geschlagen) gemauert. d Rauchgemäuer, von Grauwacke. e Brandmauer, zum Theil Sandstein. f offene Vorwand. g geschlossene Vorwand. h Rauchmantel. i Aufgeböpfung. k Flammloch, durch welches der Arbeiter vom Herde aus beobachten kann, ob die Gicht flammt. l Flugstaubbammern, durch horizontale und verticale Zungen in mehrere Abtheilungen getheilt, in welchen der Ofenrauch nach der Richtung der Pfeile circulirt. m Schornstein. n Oeffnungen zum Ausräumen des Flugstaubes. o Beschickungsboden. p Vorherd. q Lehmsohle. r Gestübbe-sohle. s Sumpf. t Stechherd. u Werkpfannen. v Formgewölbe. w Formöffnungen.

Fig. 352.



mit der Düse. y Vorherdtiegel. z Durchgang zum Gebläse.

Es erfolgten von obiger Ab-schichtung 46 Procent Werkblei, 45 Procent Bleistein mit 20 bis 35 Proc. Pb, 0,5 Cu und 0,05 bis 0,06 Proc. Ag, ferner 4 bis 8 Procent Hüttenrauch, 2 bis 4 Proc. Ofenbruch und 177 Proc. Schlacken mit 3 bis 5 Proc. Pb bei 37,947 Proc. Kohlsverbrauch. Das Werkblei wurde abgetrieben, der bleireiche Stein nach jedesmaligem vorhergehenden Rösten in bedachten Haufen dreimal reducirend solvirend

in einem niedrigeren Sumpfofen (Steinofen) auf Werkblei und Kupferstein verschmolzen, welches letztere auf silberhaltiges Schwarzkupfer verarbeitet und entweder mittelst Bleies (Saigerung) oder später mittelst Schwefelsäure entsilbert wurde. Als dann die Erze mit eisenhaltigen Surrogaten (Unterharzer Kupfererschlacken, Eisenreischlacken, Kiesrückständen) im Raschetteofen (S. 1568) bei horizontaler Schichtung von Erz und Brennmaterial verschmolzen wurden (z. B. 100 Erz mit 70 Unterharzer Schlacken, 80 Schliechschlacken, 50 geröstetem Stein, 0,91 Krättschlich, 1,35 Hüttenrauch, 7 Oberharzer Kupferschlacken bei einem Verbrauch von 40,60 Kohls und 252 Holzkohlen auf 100 Erz), ging der Gehalt des Bleisteines von 20 bis 35 Proc. auf 6 bis 8 Proc. Pb herab, in Folge dessen derselbe sich im Schachtöfen, unter Gewinnung von schwefliger Säure, rösten und dann als eisenhaltiger Zuschlag bei der Erz-

¹⁾ Kerl, Oberh. Hüttenprocesse; dess. Grundr. d. met. Hüttenkunde; Volley-Wirnbau-Stölzel e. l.; Ca-pacci in berg- u. hüttenm. Ztg. 1882, S. 211; Luuyt, ebend. 1885, S. 232; Hoppe, Stammbaum d. Lautenthaler Hüttenpr. 1882; desgl. der Andreasberger Hüttenpr.

arbeit so oft verwenden ließ, bis er zu kupferhaltig wurde. Gleichzeitig erreichte man noch folgende Vortheile: vollständigeres Ansbringen an Blei (98 Proc. gegen früher 90 Proc.) und Kupfer (sonst von 100 Erz 0,514, jetzt 1,38), größeres Durchsetzquantum bei billigeren Eisenerzsurrogaten, ärmere Schlacken mit 1½ Proc. Pb und mindere Flugstaubbildung. Es wurden alsdann die Kaschette'schen Defen durch leichter zu behandelnde, gleichmäßiger gehende und verhältnißmäßig mehr leistende

Fig. 353.

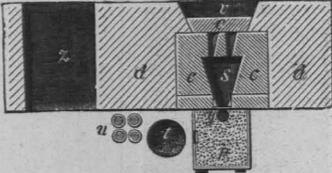
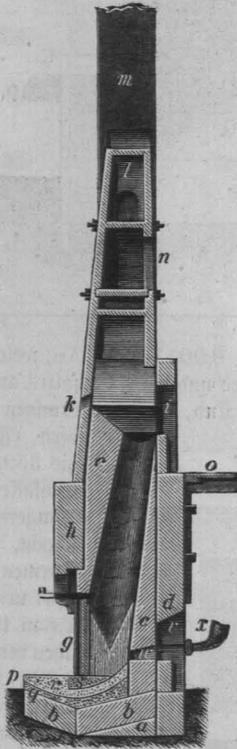
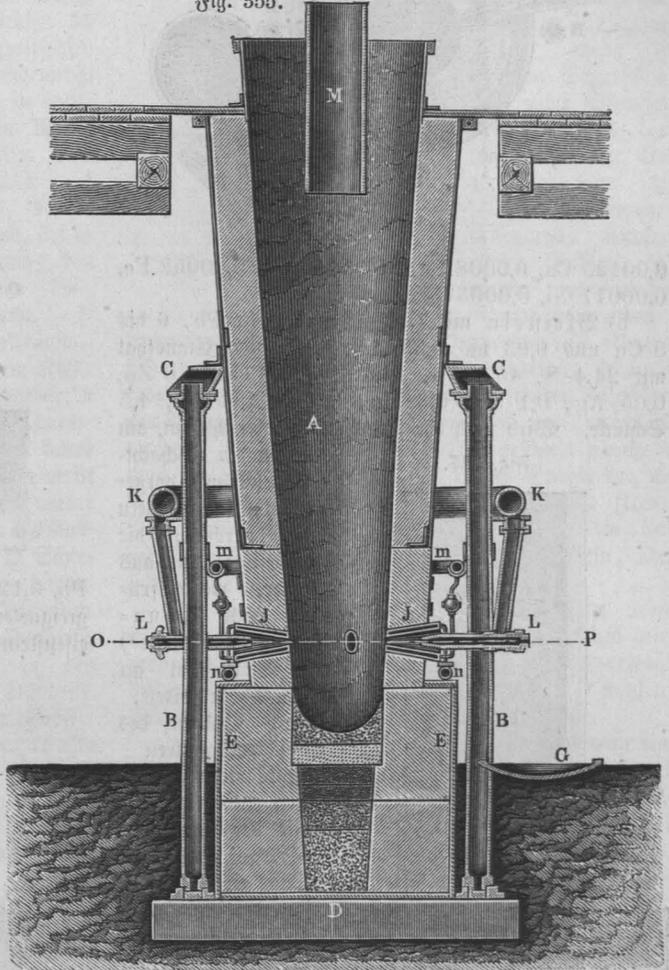


Fig. 354.



Rundöfen größtentheils ersetzt, welche meist vierförmig und mit centralem Rauchabführungsrohre versehen sind (Fig. 355, 356). *A* Ofenschacht, von den Formen bis zur Gicht 5,6 m hoch, zwischen den Formen 0,9 m und an der Gicht 1,68 m weit. *B* Säulen zur Stützung der Tragrinne *C*, welche erstere auf dem Sohlsteine *E* und der darüber liegenden Eisenplatte ruhen. *E* starker eiserner Blechring zum Zusammenhalten des Mauerwerkes, zwischen welchem zu unterst eine Schlacken-

Fig. 355.



damn Lehm-, Ziegel-, Quarz- und zu oberst Gestübbe-
 sohle aufgestampft wird, den 0,75 m tiefen Herdsumpf
 bildend. *F* Vorherd. *G* Stechherd. *H* Schlackentriefft.
I vier Wasserformen mit Wasserzufluß aus Röhre *m*
 von unten und Wasserabfluß bei *n* von oben. *K* Wind-
 leitung. *L* Düsen. *M* Centralrauchabführungsrohr
 nach den Flugstaubbammern. Beschickung: 100 Erz,
 61,6 gerösteter Stein, 33,9 eisenhaltige Zuschläge
 (Unterharzer Kupferschlacken, Puddelschlacken, Oker-
 Extractionsrückstände, Riesabbrände), 129,1 Erz-,
 Stein- und Krättschlacken, 6,5 bleiische Vorschläge und
 2,9 Kalk mit einem Ausbringen von 60 Werkblei und
 70 Stein mit einem Aufwande von 39 Kohls und

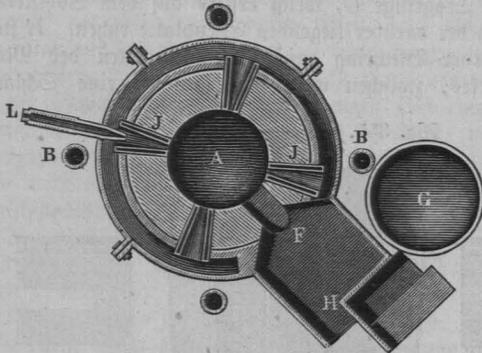
3 Holzkohlen; Durchsetzquantum in 24 Stunden 60 bis
 70 Ctr. Als Producte erfolgen:

a) Werkblei mit 98,8378 bis 98,9648 Pb,
 0,1862 bis 0,2838 Cu, 0,5743 bis 0,7685 Sb,
 0,0009 bis 0,0074 As, 0,0039 bis 0,0082 Bi,
 0,0035 bis 0,0089 Fe, 0,0025 bis 0,0028 Zn,
 0,0023 bis 0,0028 Ni, 0,00016 bis 0,00035 Co,
 Spur Cd. Wird mittelst Zinks entfilbert (s. Silber)
 und raffinirtes Verkaufsblei¹⁾ von hohem Grade der
 Reinheit dabei erzielt, z. B. vom Jahre 1883/84

¹⁾ Preuß. Ztschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen,
 18, 195; 32, 531 (Hampe).

Lautenthaler Blei: 99,98843 Pb, 0,00449 Bi, 0,00414 Sb, 0,00071 Cu, 0,00053 Ag, 0,00038 Cd, 0,00085 Fe, 0,00047 Zn, Spur Ni. Altenauer Hütte: 99,96879 Pb, 0,01878 Bi, 0,00875 Sb,

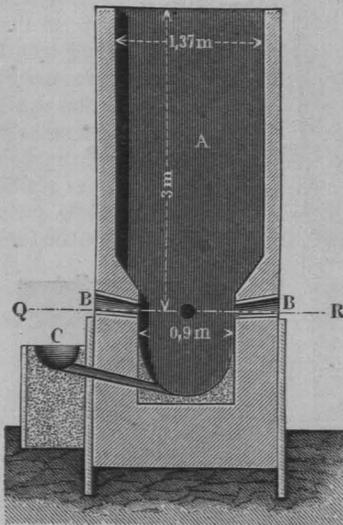
Fig. 356.



0,00125 Cu, 0,00082 Ag, 0,00055 Cd, 0,00052 Fe, 0,00017 Ni, 0,00037 Zn.

b) Bleistein mit 7 bis 12 und mehr Pb, 6 bis 8 Cu und 0,03 bis 0,33 Ag, z. B. von Clausthal mit 24,4 S, 45,9 Fe, 14,4 Pb, 6,3 Cu, 1,6 Zn, 0,05 Ag, 0,1 Sb, 0,3 Mn, 0,3 Co und Ni, 4,5 Schlacke. Wird nach der Verwitterung zerschlagen, am besten in Schachtöfen (Kilns) vorge- röstet, in Stadeln gut geröstet; die schweflige Säure aus letzteren wurde früher nach Schnabel's Verfahren¹⁾ zu Lautenthal an ZnO gebunden, durch Glühen des schwefligsauren Zinks wieder concentrirt entbunden und mit der schwefligen Säure aus den Kilns zur Schwefelsäurebereitung benutzt. Zuschlag des gerösteten Steins wegen Eisengehaltes bei der Erzarbeit,

Fig. 357.



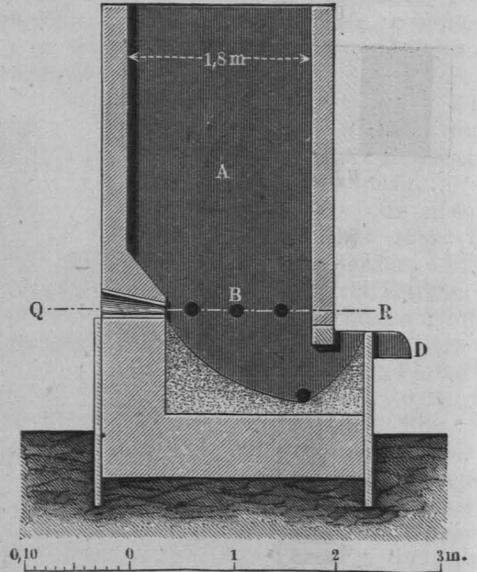
bis sich der Kupfergehalt auf 12 bis 14 Proc. angereichert hat, dann wiederholtes Rösten und Durchstechen des Steines (z. B. mit 13 bis 14 Cu, 6 Pb, 21 bis 23 S) auf Werkblei und schließlich Schwarzkupfer mit 0,25 Ag und bis 68 Cu, welches nach theilweisem Garmachen mit Schwefelsäure auf Kupfervitriol und Silber- schlamm verarbeitet wird, den man beim Abtreiben zusetzt.

c) Erz- oder Schliechschlacken, sich Bisfilicaten nähernd und zur Schlackensteinfabrikation ver-

wendet, z. B. mit 39,0 SiO₂, 8,0 Al₂O₃, 5,5 CaO, 1,2 MgO, 33,8 FeO, 4,6 ZnO, 1,15 MnO, 0,9 K₂O, 0,6 Na₂O, 0,06 Co und Ni, 0,15 Cu, 2,3 Pb, 0,001 Ag, 0,1 Sb, Spur As, 0,4 P₂O₅, 1,6 BaSO₄, 1,5 S.

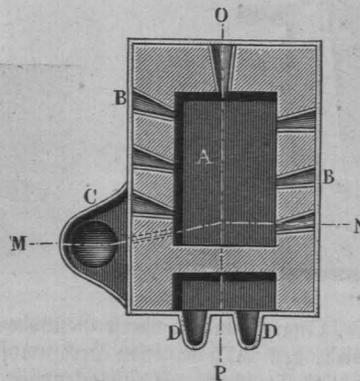
2. Niederschlagsarbeit auf Atlashütte in Nevada¹⁾. Man verschmilzt Erze mit etwa 23 Proc.

Fig. 358.



Pb, 0,12 Proc. Ag und 0,0011 Proc. Au, welche wegen geeigneten Erdengemisches und eines Gehaltes an Brauneisenstein leichtschmelzig sind, in siebenförmigen Sumpfofen (Fig. 357 bis 359) nur mit Schlacken. A ob-

Fig. 359.



longer Ofenschacht, über den Formen 3m hoch, 1,37 m breit und 1,8 m tief, zwischen den Formen 0,9 m weit. B Wasserformen. C Bleibrunnen. D Schlackenabflus- rinnen. Verschmelzen in 24 Stunden von 50 t Erz mit 20 Proc. Schlacken eigener Arbeit, wobei auf 1 kg Kohle 6 1/2 kg Beschickung gesetzt werden. Man erhält täglich 9 bis 10 t Werkblei mit 0,55 Proc. Ag und 0,0055 Proc. Au, bei einem Ausbringen von 80 Proc. Pb, 85 Proc. Ag und 92 Proc. Au, ferner

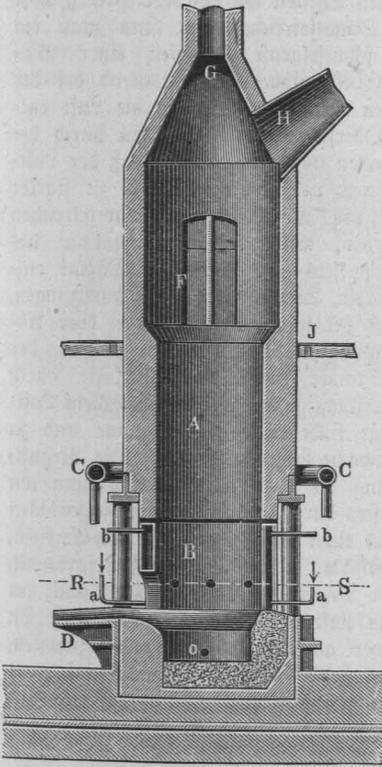
¹⁾ Berg- und hüttenm. Ztg. 1882, S. 156, 536; 1883, S. 83, 92, 505.

¹⁾ Berg- und hüttenm. Ztg. 1872, S. 46; 1873, S. 352, 364, 418, 449, 453; 1874, S. 297, 346; 1875, S. 344; 1879, S. 426; Stölzel's Metallurgie S. 999.

4 bis 5 t absetzbaren Stein und eine Subsilicatschlafe mit 26 SiO₂, 53 FeO, 6 Al₂O₃, 12 CaO, 3 bis 8 Pb.

3. Niederschlagsarbeit auf Germania-hütte in Utah¹⁾. Verschmelzen einer Beschickung von 320 Ctr. Erzen mit etwa 30 Proc. Pb und

Fig. 360.



30 Proc. SiO₂ mit 50 Centner Eisenerz, 25 Ctr. Kalk und 60 Ctr. basischer Schlacken, welcher 35 Ctr. Holzkohlen gleich beigemischt werden, in sechs-förmigen Rund-öfen (Fig. 360 und 361). A Schacht, 1,3 m weit und 3,1 m hoch von den Formen bis zur Gicht. B Schmelzraum, von einem Kühlring umgeben, in welchen durch Röhre a kaltes Wasser eintritt und bei b wieder abfließt. C Windrohr. D Schlackenrinne, darunter der Steinrich. E Bleibrunnen, bei o in den Herd mündend. F Chargiröffnung.

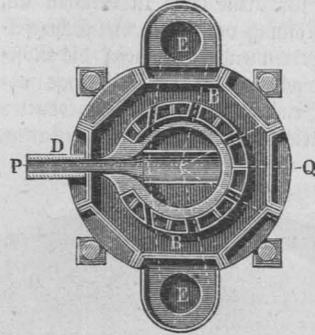
G Schornstein, mit Klappe verschließbar. H Abzugsrohr für die Bleidämpfe.

4. Niederschlagsarbeit auf Grant-Bleischmelzwerken zu Denver in Colorado²⁾. Die Ofen sind rechteckige, abgeänderte Pilzöfen. Die Beschickung besteht aus 250 kg Erz, 34 bis 45 kg Kalkstein, 27 bis 32 kg Schlacken, 27 bis 36 kg Kohls und 13,5 bis 22,5 kg Holzkohle.

5. Niederschlagsarbeit in Eisenhochöfen³⁾. Beim Verschmelzen Bleiglanz enthaltender Eisenerze (Oberschlesien) sammeln sich nicht unbedeutliche Bleimengen in dem Andreaskreuz an, dessen Canälen man Neigung zum Abflusse des Bleies giebt.

II. Röstreductionsarbeit (ordinäre Bleiarbeit) für Bleiglanz mit fremden Schwefelungen und mehr oder weniger Erden. Aus bereits erörterten Gründen (S. 1541, 1578) eignen sich derartige Erze nicht für die Flammofen- und Niederschlagsarbeit; unter bedeutenden Metallverlusten würde dabei ein sehr unreines Blei erfolgen. Zweckmäßiger unterwirft man diese Erze einer Röstreductionsarbeit. Durch das Rösten sollen neben Schwefel die fremden Beimengungen theilweise verflüchtigt (Antimon, Arsen), theils die fremden Schwefelungen nebst Schwefelblei in Dryde verwandelt werden. Unterwirft man die Dryde (Bleioxyd, Eisenoxyd, Kupferoxyd, Zinkoxyd zc.) einem reducirenden und solvirenden

Fig. 361.



Schmelzen bei nicht zu hoher Temperatur, so reducirt sich das Bleioxyd, während die anderen, schwerer reducirbaren Metalloxyde durch die solvirenden Zuschläge, gewöhnlich saure Schlacken, aufgelöst und verschlackt werden. Diese Trennung der Dryde geschieht jedoch, da man die Temperatur nicht völlig in der Gewalt hat, nie scharf, es verschlackt sich etwas Bleioxyd und fremde Metalloxyde werden theilweise reducirt und die hergestellten Metalle gehen in Werkblei und Stein, oder bilden Eisensauen.

Bei dem Rösten bildet sich aus Bleiglanz neben Bleioxyd hauptsächlich schwefelsaures Blei, welches beim reducirend-solvirenden Schmelzen Bleistein erzeugt, dessen Zugutemachung auf darin enthaltene, nutzbare Metalle Kosten und Metallverluste verursacht.

Bei dem Rösten bildet sich aus Bleiglanz neben Bleioxyd hauptsächlich schwefelsaures Blei, welches beim reducirend-solvirenden Schmelzen Bleistein erzeugt, dessen Zugutemachung auf darin enthaltene, nutzbare Metalle Kosten und Metallverluste verursacht.

Bei Abwesenheit von Kupfer im Erz sucht man eine Bleisteinbildung dadurch zu umgehen, daß man gegen das Ende der Röstung unter Zusatz von Kieselsäure die Temperatur so weit steigert, daß ein schlackiger Fluß eintritt. Dabei treibt die Kieselsäure aus dem vorhandenen schwefelsauren Blei die Schwefelsäure aus und es bildet sich Bleisilicat, aus welchem demnächst beim reducirend-solvirenden Schmelzen das Bleioxyd durch eisenoxydhaltige Zuschläge frei gemacht wird, so daß dasselbe reducirt werden kann. Kommt Kupfer im Erz vor, so muß beim Rösten Schwefel darin gelassen werden, damit sich demnächst beim Schmelzen Stein bildet, welcher das Kupfer aufnimmt. Die Menge des Schwefels im Röstgute muß sich nach dem Kupfergehalte richten und nimmt man deshalb beim Flammofenrösten von Zeit zu Zeit Proben zur Untersuchung auf Schwefel. Bei Anwesenheit von Antimon und Arsen in größerer Menge kann eine Speisebildung eintreten.

Während die Röstreductionsarbeit für an fremden Schwefelmetallen reiche Erze geboten ist (Unterharz, Freiberg zc.), so wird sie doch häufig, nachdem in neuerer Zeit die Röst- und Schmelzapparate wesentlich vervollkommen sind, auch aus ökonomischen Rücksichten für

1) Berg- und hüttenm. Ztg. 1879, S. 426; 1885, S. 100. Bleigewinnung in den Ver. Staaten: Berg- und hüttenm. Ztg. 1882, S. 46 (Thonard); Thonard, Les industries du plomb et du zinc aux Etats Unis. Bruxelles 1880, Bleiproduction; Berg- und hüttenm. Ztg. 1882, S. 567; 1885, S. 77.

2) Berg- und hüttenm. Ztg. 1883, S. 390.

3) Berg- und hüttenm. Ztg. 1882, S. 81.

reine, nur erdige Erze (Eiselhütten, Ramsbeck etc.) ausgeführt, für welche auch die Niederschlagsarbeit passen würde (S. 1578).

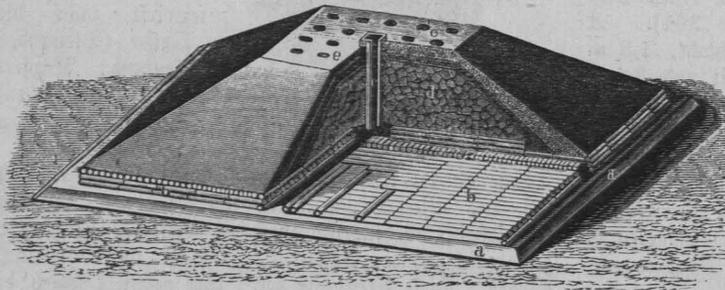
Bei Vergleichung der Niederschlagsarbeit mit der Kistreductionsarbeit zu Corphalie ergaben sich nach Fallize folgende Resultate:

Erz	Gew. der verschmolzenen Erze	Gew. d. Bleies im Erz	Production	Verlust	In den abgeführten Schlacken	Im Rauch	Verlust durch Verflüchtigung
Ungeröstet	32 090	16 276	13 430	2846	803	2038	12,52
Geröstet	36 115	23 630	21 269	2361	542	1819	7,69

1. Rösten der Erze. Dasselbe kann geschehen:

a) in Haufen und Stadeln. Diese Methode wendet man wohl noch für arme Erze in Stücken an, welche keine kostspielige Röstung vertragen, viel Schwefelkies enthalten, dessen verbrennender Schwefel die Rösttemperatur unterhält, nachdem die Holzunterlage abgebrannt ist, und die Gewinnung von Nebenproducten (Schwefel und Zinkvitriol am Unterharz) gestatten.

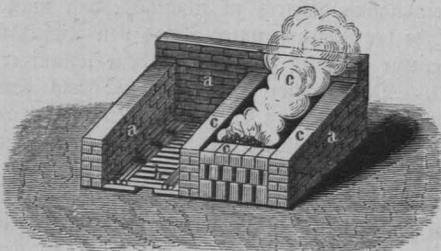
Fig. 362.



Das Verfahren erfordert keine kostspielige Vorrichtungen und geringe Arbeitslöhne, aber es erfolgt dabei unter großem Aufwande an Brennmaterial (gutem Kluftholz) bei langer Röstdauer ein Product von variablen Eigenschaften und die entwickelte schweflige Säure wirkt auf die benachbarte Vegetation sehr störend. Die variable Röstung macht das Schmelzen unsicher.

Erze und Hüttenproducte, welche in Haufen oder Stadeln geröstet werden sollen, wendet man am besten

Fig. 363.



in Form von größeren und kleineren Bruchstücken an und erzeugt die dazu erforderliche Temperatur entweder durch untergelegtes Brennmaterial oder durch eine besondere Kistfeuerung. Durch die Affinität des Schwefels zum Sauerstoff kommt die der Wärmequelle am nächsten liegende Erzschicht in Gluth, durch den verbrennenden Schwefel wird die Temperatur unterhalten und nach oben und den Seiten hin fortgepflanzt. Nach ehe die Röstung in den unteren Schichten vollendet ist, beginnt sie schon in den oberen, wenn Luft gehörig zutritt. Nach Verlauf von kürzerer oder längerer Zeit nimmt in Folge einer Abkühlung von außen die Tem-

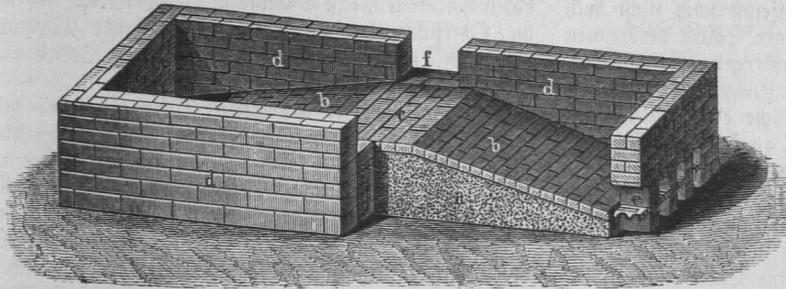
peratur in den oberen Theilen ab und der Proceß hört von selbst auf. Schwefelreiche Erze kann man im Freien rösten, schwefelarme bedürfen einer Bedachung, weil die Atmosphärrillen abkühlend bei der Verrosthung einwirken können. Man läßt die Luft entweder nur an der Oberfläche oder zum Theil durch besondere Canäle zutreten und sieht danach, daß der Luftzug weder zu stark noch zu schwach ist. Ein zu starker Luftzug veranlaßt bei schwefelreichen Erzen, welche durch Drydation des Schwefels eine bedeutende Wärme entwickeln, Sinterungen und Schmelzungen, und bei schwefelarmen Erzen eine Abkühlung und theilweise Unterbrechung der Röstung, sowie Metallverluste durch Verflüchtigung. Bei zu schwachem Luftzuge findet eine zu langsame und zu schwache Röstung statt. Die Regulirung des Luftzutritts erreicht man am besten durch Anbringen von Zucanälen und einer beweglichen Decke von Erzklein,

Schlichen oder Kistkläre, welche man nach Erforderniß mehr oder weniger wegräumen kann. Aber auch bei sorgfältig geleitetem Luftzutritt ist man meist nicht im Stande, das Hauswerk auf einmal hinreichend abzurösten, und zwar am wenigsten, wenn die Metalle auf einer niedrigen Schwefelungsstufe stehen. Man muß alsdann die erste Kiste wegräumen, Gutgeröstetes aushalten, gesinterte Stücke zerschlagen, diese nochmals auf ein Bett von frischem Brennmaterial bringen (Umbetten, Wenden, Umbringen des Kistes) und diese Operation nach Umständen noch mehrmals wiederholen. Bei dem jedesmaligen Wenden des Kistes hält man die gut gerösteten Stücke aus. Ueber den Grad der auszuführenden Röstung, also über die Anzahl der Kistfeuer, können nur praktische Erfahrungen zum Anhalten dienen. Von wesentlichem Einfluß auf den Erfolg der Röstung, der hauptsächlich von der Größe der einzelnen Stücke, der Regulirung des Luftzutritts und der Temperatur abhängt, ist die chemische und physikalische Beschaffenheit der Erze, ob die darin enthaltenen Metalle auf einer höheren oder niedrigeren Schwefelungsstufe stehen und sich leichter oder schwerer oxydiren, ob sie mehr oder weniger dicht sind und beim Rösten mehr oder weniger porös werden. So röstet Schwefelkies viel leichter als als Zinkblende, Kohstein, Bleistein, Ofenbrüche. Je größer die Stücke sind, desto lebhafter wird der Luftzug. Bei zu kleinen Stücken fehlt es an Luftzutritt, bei zu großen Stücken kann die noch immer fortschreitende Temperatur nach außen so sehr abnehmen, daß der bei den großen Zwischenräumen stattfindende starke Luftzug die Stücke bis zum Verlöschen abkühlt.

α. Beim Rösten in freien Haufen wendet man gern größere Stücke an, aus denen man behufs

Herstellung von Luftzug den unteren Theil der Kiste formirt, obenauf aber kleinere Stücke schüttet. Stehen aber nur kleinere Stücke zu Gebote, so muß zur Hervorbringung des erforderlichen Luftzuges in der Mitte des Haufens ein Schacht oder eine durchbrochene Esse angebracht werden. Bei schwefelreichen Erzen zündet man die Haufen gewöhnlich unten an der Sohle an, schwefelärmere durch den Schacht in der Mitte. Man macht die Haufen selten über 2 m hoch, giebt ihnen aber Längen bis zu 12 m. Um den Haufen lockerer zu erhalten und eine möglichst gleichförmige und vollständige

Fig. 364.



Köstung zu erreichen, schichtet man wohl etwas Brennmaterial mit ins Köstgut ein, wenn dasselbe schwefelarm ist. Die gas- und dampfförmigen Köstproducte etc. entweichen durch die Decke des Haufens oder durch die in der Mitte desselben angebrachte, durchbrochene Esse. Fig. 362 stellt einen Unterharzer Erzrösthafen dar. *a* Köstsohle. *b* Köstholz. *c* Zugschacht. *d* Erz, zu unterst dickere Stücke, welche nach oben an Größe abnehmen. *e* Schwefellöcher.

β. Stadeln, von niedrigen Mauern umgebene Räume, gestatten im Vergleiche mit der Haufenröstung eine vollständigerer Köstung wegen besserer Regulirung des Luftzutrittes und vollkommenerer Ausnutzung des Brennmaterials, aber beides immer noch unvollkommen genug bei theureren Arbeitslöhnen. Bei Stadeln mit horizontaler Sohle (Fig. 363) werden die Erze in Stückform, das Größte nach unten und das Feinste nach oben, zwischen Mauern *a* und *c* auf eine Unterlage von gutem, also theurem Kluftholz *b* gestürzt und dieses wie beim Haufenrösten angezündet. Um auch minderes Brennmaterial nutzbar zu machen, hat man Stadeln mit geneigter Sohle (Wellner'sche Stadeln, Fig. 364) mit Feuerungen in einer Wand hergestellt. *a* Schlackenlage. *b* geneigte Sohle aus Schlackenziegeln. *c* horizontale Sohle. *d* Umfassungsmauern aus Schlackensteinen. *e* vier Schüröffnungen. *f* Arbeitsöffnung. Eine solche Stadel ist im Lichten 10 m lang, 5 m breit und mit 1,9 bis 2,2 m hohen Umfassungsmauern umgeben. Die Sohle hat 0,9 m Ansteigen. Beim Besetzen der Stadel bildet man zuerst von den Kosten aus bis auf die halbe Länge der Stadelsohle gewölbartige Canäle aus großen Bruchstücken des Köstgutes, füllt diese mit Holzspänen und Reisholz, bedeckt die Stadel mit einer dünnen Lage von Holzspänen, stürzt darauf das Köstgut in Stücken bis 130 cem Größe und bringt, nachdem der Stadelraum voll ist, noch so viel

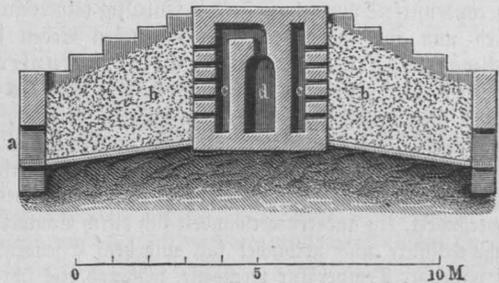
oben auf, daß eine flache, abgestumpfte Pyramide über die Seitenmauern hervorrage, deren Seiten dann mit Köstkläre besürzt werden, während die obere Fläche zur Entlassung der flüchtigen Köstproducte frei bleibt. Hierauf beginnt man aus den Schüröffnern das Feuern mit Steinkohlen, Holz etc., bis der Haufen nach 15 bis 16 Stunden die zur Köstung erforderliche Hitze erhalten hat. Eine Stadel faßt 45 000 bis 60 000 kg Köstgut. Je stärkere Hitze das Köstgut vertragen kann, um so größer kann man die Stadeln nehmen. Beim Begräumen des Köstgutes hält man die schlecht gerösteten

Stücke aus und wirft sie, unter Ersparung von Transportkosten, auf die gegenüberliegende Stadelhälfte, nachdem auf der Sohle von größeren Stücken hergestellt sind. Bei den beschriebenen Stadeln mit geneigter und horizontaler Sohle gelangt die schweflige Säure in die Luft und zwar ziemlich nahe über der Erdoberfläche, was bei folgender Abänderung der Wellner'schen Stadel (Fig. 365) vermieden

wird: *a* Kostfeuerung. *b* Köstgut, mit Erzklein oder Schlich dicht zu bedecken. *c* Züge zum Eintritt der Köstgase in den Hauptcanal *d*, welcher in eine hohe Esse führt.

Die chemischen Vorgänge beim Kösten in Haufen und Stadeln bestehen darin, daß die Drydation

Fig. 365.



bei jedem Bruchstücke auf der Oberfläche beginnt und je nach der Drydationsfähigkeit, der Dichtigkeit, dem Grade der Schwefelungsstufe mehr oder weniger rasch nach dem Inneren zu fortschreitet, wobei die einzelnen Bruchstücke zuweilen Risse und Sprünge bekommen, wodurch die Drydation beschleunigt wird. Als Drydationsmittel dient dabei hauptsächlich dampfförmige Schwefelsäure, welche sich durch Contact der in den Poren der oberflächlich oxydirten Stücke befindlichen schwefligen Säure beim Zufließen der Luft bildet. Diese Schwefelsäure wirkt unter Bildung von schwefliger Säure sowohl auf Dryde, welche sich höher oxydiren können (z. B. Eisenoxydul), als auch auf die Schwefelmetalle oxydirend ein. Bildet sich genug Schwefelsäure und sind die erzeugten Dryde geneigt, sich mit derselben in der herrschenden Temperatur zu verbinden, so entstehen auch schwefelhaltige Metalloxyde. Ein Theil der Schwefelsäure wird beim

Rösten von Schwefelmetallen in freien Haufen und Stadeln frei, welche, in der Luft Wasser absorbirend, Nebel erzeugt.

Bei Erzen, welche viel Schwefelkies enthalten, läßt sich ein Theil des Schwefels, welcher bei beschränktem Luftzutritt in größeren Haufen neben schwefliger Säure dampfförmig im Rösthaufen aufsteigt, durch Condensation gewinnen. Wenn die Röstung in der unteren Schicht eines Schwefelkies enthaltenden Haufwerks eingeleitet ist, so wird durch die dabei frei werdende Wärme aus der darüber befindlichen Schicht, welche zur Röstung vorbereitet wird, ein Theil Schwefel dampfförmig ausgetrieben. Da die Temperatur daselbst noch nicht hoch genug ist, als daß er zu schwefliger Säure verbrennen könnte, so läßt er sich theilweise auffangen. Beim Rösten in freien Haufen werden die aufsteigenden Schwefeldämpfe, sobald sie an der Oberfläche des Haufens mit kalter Luft in Berührung kommen, zu flüssigem Schwefel verdichtet, welcher sich in auf der Oberfläche des Haufens angebrachten Löchern e (Fig. 362) ansammelt und daraus ausgeschöpft wird (Communions-Unterharz). Die Menge des zu gewinnenden Schwefels hängt von dem Gange der Röstung und von Witterungsverhältnissen ab. Beim Rösten in Stadeln läßt man wohl die Schwefeldämpfe in seitwärts angebrachten Condensatoren sich zu flüssigem Schwefel oder Schwefelblumen verdichten. Man gewinnt in Stadeln mehr Schwefel als in freien Haufen, jedoch höchstens $\frac{1}{3}$ von derjenigen Menge, welche der Theorie nach erfolgen müßte. Ist in dem Erze Arsenkies enthalten, so entweicht fast alles Arsen dampfförmig theils als metallisches Arsen, theils als Arsensuboxyd, theils als arsenige Säure und der condensirte Schwefel ist stets arsenhaltig (Unterharz). Wird nun ein Bleierz zc., welches neben Erden die Schwefelungen des Bleies, Eisens, Kupfers, Zinks, Antimons, Arsens, Kobalts, Nickels zc. enthält (Hammelsberger Erze), in Stücken geröstet, so wird das Schwefeleisen an der Oberfläche eines jeden Stückes zuerst in schweflige Säure und Eisenoxydul verwandelt. Ein Theil der ersteren entweicht unverändert, ein anderer verwandelt sich durch Contact in Schwefelsäure und verbindet sich mit dem Eisenoxydul bei passender Temperatur theilweise, während das übrige Eisenoxydul durch den Sauerstoff der Luft in Eisenoxyduloxyd umgeändert wird. Das schwefelsaure Eisenoxydul geht bei steigender Temperatur allmählig in schwefelsaures Eisenoxyd (unter Entwicklung von schwefliger Säure) und dieses unter Abgabe seiner Schwefelsäure in freies Eisenoxyd über. Dieses überzieht die Bruchstücke des Röstgutes, ist aber hinreichend porös, um der zuströmenden Luft Zutritt zum Inneren zu verschaffen. Es wiederholt sich dann derselbe Proceß mit der nächsten Schicht Schwefeleisen, nur mit dem Unterschiede, daß die durch den Ueberzug von Eisenoxyd vor zu schneller Entfernung geschützte Schwefelsäure auf das gebildete Eisenoxydul und auch auf das noch unveränderte Schwefeleisen oxydirend einwirkt, was immer mehr geschieht, je weiter die Bildung von Eisenoxyd auf der Oberfläche fortschreitet. Die Schwefelsäure bildet sich in reichlicher Menge aus der schwefligen Säure und der zutretenden Luft in Berührung mit den Eisenoxydtheilen,

wirkt, wenn sie in dem betreffenden Bruchstücke nicht mehr nützen kann, auf ein darüber befindliches oxydirend ein und entweicht endlich als solche, oder theilweise zu schwefliger Säure reducirt, in die Luft. Tritt nicht hinreichend Luft zu dem Inneren der Bruchstücke, so kann durch die anwesende schweflige Säure Sinterungen veranlassendes Eisenoxyduloxyd gebildet werden. Auch scheidet sich dann wohl Schwefel auf der Oberfläche aus, welcher entweder aus Schwefelkies dampfförmig ausgetrieben ist oder aus der schwefligen Säure entsteht, welche durch Contact in Schwefelsäure und Schwefel sich umsetzt. Eine Bildung von Eisenoxyduloxyd kann auch dadurch eintreten, daß Dämpfe von Schwefelblei auf das die Oberfläche der Bruchstücke überziehende Eisenoxyd einwirken, wobei Bleioxyd und schweflige Säure entstehen.

Das im Erze zc. enthaltene Schwefelblei geht beim Rösten in Bleioxyd und schwefelsaures Blei über (S. 1586), und zwar ist die äußere Rinde reicher an Blei als der Kern. Das schwefelsaure Blei findet sich im Rösthaufen theils als lockeres, krystallinisches, glanzloses Pulver, theils in matten traubigen Partien, theils in durchscheinenden, glänzenden Nadeln und Blättchen, theils in Pseudomorphosen nach Schwefelblei in Krystallen von zusammenhängenden Würfeln mit treppenartig vertieften Begrenzungsflächen. Die Bildung von schwefelsaurem Blei in seinen verschiedenen Gestalten läßt sich dadurch erklären, daß das schwerer als Schwefeleisen oxydirbare Schwefelblei in den unteren Theilen der Roste sich verflüchtigt, durch die Zwischenräume und Poren der oberen Theile hindurchdringt und sich hier durch den Sauerstoff der Luft oder die Schwefelsäure oxydirt, welche aus dem schon abrostenden Schwefelkies erzeugt ist. Dadurch entsteht eine bleireiche Kruste. Krystalle von Schwefelblei bilden sich aus dessen Dampf oben im Rost durch Abkühlung da, wo es an Luft fehlt und die Temperatur noch niedrig ist. Bei steigender Temperatur können diese Krystalle hauptsächlich durch dampfförmige Schwefelsäure in schwefelsaures Blei mit Beibehaltung ihrer Krystallgestalt übergehen. Das Schwefelblei nimmt, indem es sich verflüchtigt, andere nicht flüchtige Schwefelmetalle, wie Schwefel Silber, mit, wodurch bedeutende Metallverluste entstehen können.

Schwefelkupfer verwandelt sich beim Rösten anfangs in schweflige Säure und Kupferoxydul, dann in Kupferoxyd und schwefelsaures Kupfer. Durch gegenseitige Einwirkung von Kupferoxydul und Schwefelkupfer scheidet sich wohl auch metallisches Kupfer knospenförmig aus, welches zuweilen mit concentrischen Schalen von Kupferoxydul, schwefelsaurem Kupferoxyd, Eisenoxyduloxyd und Eisenoxyd umhüllt ist.

Schwefel Silber giebt anfangs metallisches Silber und schweflige Säure, später aber auch schwefelsaures Silber. Beim Verflüchtigen von Schwefelblei wird auch Schwefel Silber mit fortgerissen, woraus sich der oft größere Silbergehalt an der Oberfläche des Haufens erklärt. Man vermeidet es deshalb, bleireiche silberhaltige Producte, z. B. Bleisteine, ohne Weiteres zu rösten; vielmehr entzieht man denselben zuvor durch Umschmelzen mit passenden Zuschlägen (Verändern) den größten Theil ihres Blei- und Silbergehaltes. Damit dieser Metall-

verlust beim Rösten möglichst gering ausfalle, macht man den Kofst nicht zu niedrig, damit sich die verflüchtigten Substanzen wieder theilweise condensiren können, aber auch nicht zu hoch, damit der Luftzug nicht zu rapide wird. Ein Bedecken des Kofstes an den pyramidalen freien Seiten ist auch von Nutzen.

Durch einen Antimon- und Arsengehalt wird der Silberverlust begünstigt. Dies hat darin seinen Grund, daß theils diese Metalle, wenn sie sich lebhaft oxydiren und verflüchtigen, Silber mechanisch mit fortnehmen, theils verflüchtigt sich auch Silberoxyd, wenn sich das Röstgut beim Rösten in eine lockere Masse verwandelt und dabei die Temperatur im Kofste hoch und der Luftzutritt stark ist.

Schwefelzink, Schwefelnickel und Schwefelkobalt gehen bei der Drydation des Schwefeleisens theils in freie, theils in schwefelsaure Metalloxyde über, welche durch heißes Wasser ausgezogen und theilweise nutzbar gemacht werden können (Zinkvitriolgewinnung am Unterharze aus gerösteten Bleierzen). Das in Lösung gegangene schwefelsaure Silber wird durch Kupferoxydul metallisch ausgefällt.

Schwefelantimon verwandelt sich theils in flüchtiges Antimonoxyd, theils bildet sich eine Verbindung von Antimonoxyd und Antimonensäure, sowie auch antimonensaure Metalloxyde. Arsen verflüchtigt sich theils als arsenige Säure und Arsensuboxyd, bildet aber auch arsensaure Salze.

Die gerösteten Erze können nach Vorstehendem neben unzersehten Schwefelungen freie Metalloxyde und schwefelsaure, arsensaure und antimonensaure Metalloxyde enthalten. Gut geröstete Stücke haben ein glanzloses, poröses, bräunliches oder dunkelbraunes Ansehen. Eine bläulichschwarze Farbe deutet auf vorhandenes Eisenoxyduloxyd.

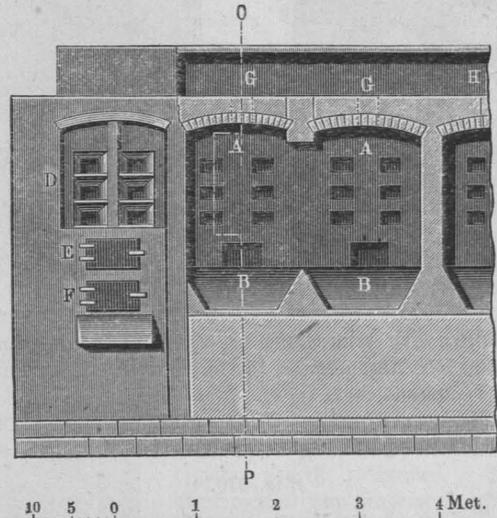
Zur Zerstörung der beim Rösten gebildeten schwefelsauren und arsensauren Salze bringt man kohlige Substanzen (grobes Holzkohlenpulver), trockene Sägespäne, Braunkohlenpulver, Tammnadeln zc. (weniger gut Steinkohlen-, Kofst- und Anthracitpulver, weil ersteres leicht Sinterungen veranlaßt, letztere aber schwer verbrennlich sind) zwischen das Erz in Lagen. Durch dieses reducirende Rösten zerlegen sich die schwefelsauren Salze entweder unter Entwicklung von schwefeliger Säure in freie Dryde, wenn sich dieselben schwer reduciren lassen, oder es bilden sich bei leichterer Reducirbarkeit Metalle und Schwefeldämpfe, welche letztere entweder entweichen, wenn die Metalloxyde nicht durch dieselben reducirt werden, oder sich mit den reducirten Metallen zu neuen Schwefelungen verbinden. Meist bleiben aber bei solcher Behandlung der schwefelsauren Salze beim Rösten im Großen, wo der Luftzutritt nicht völlig abgeschlossen werden kann, die Metalloxyde als freie Dryde zurück, während die Schwefelsäure, selbst wenn sie theilweise zu Schwefel reducirt sein sollte, sich thatsächlich in schwefelige Säure verwandelt. Das durch Reduction von Eisenoxyd etwa gebildete Eisenoxyduloxyd geht bei dem Luftzutritt wieder in Eisenoxyd über.

Arsensaure Metalloxyde werden durch kohlige Substanzen mehr oder weniger vollständig in freie Dryde verwandelt, je nachdem die mit der Arsensäure ver-

bundenen Dryde starke oder schwache Basen sind. Arsensäure entweicht dabei theils als arsenige Säure, theils als Arsensuboxyd. Während sich auf diese Weise arsensaures Eisenoxyd leicht zerlegt, gelingt dies mit arsensaurem Kupfer, welches immer etwas Arsenkupfer giebt, schwieriger und am schwierigsten bei arsensaurem Nickel- und Kobaltoxyd, weil die beim reducirenden Rösten gebildete arsenige Säure mit diesen beiden Metalloxyden in der Hitze feuerbeständige Salze giebt, welche bei Luftzutritt nach dem Verbrennen der Kohle wieder in arsensaure Salze übergehen. Antimonensaure Salze zerlegen sich schwieriger als arsensaure.

b) Rösten in Schachtöfen. Dieses kommt nur seltener und zwar hauptsächlich nur bei bleiärmeren Erzen

Fig. 366.



mit Schwefelkies und Zinkblende in Anwendung, weil bleireichere Erze im Schachtöfen beim Rösten leicht sintern.

Die Schachtöfen erfordern nur geringe Mengen von Brennmaterial, lassen eine Gewinnung der schwefeligen Säure zu und gestatten eine gleichmäßigere Röstung. Bei Erzen in größerer Stückform wendet man, wenn sie schwefelreich sind (z. B. Unterharzer melirte Erze), niedrige Schachtöfen mit Luftzuführung von oben (Kilns) an (Fig. 366, 367 a. f. S.). Ofen mit fünf Abtheilungen A. B Abrutschsattel für das Röstgut. D Chargiröffnungen. E Räumöffnungen. F Ausziehöffnungen. G Gasabzüge für die schwefelige Säure nach dem zum Gloverthurm führenden Canal H. Nachdem die Ofenwände durch Entzünden von Brennmaterial auf der Ofensohle glühend geworden, füllt man allmählig bis zu etwa 1,3 m über der Sattellante Erz im Ofen auf, schließt, wenn dasselbe oberflächlich glüht, die Deffnungen E und F dicht und leitet Drydationsluft nur durch die Chargiröffnung D zu. Wollte man Luft von unten einführen, so tritt bei schwefelreichen Erzen durch gesteigerte Temperatur ein Sintern der Stücke ein. Sind dagegen größere Stückerze schwefelarm, so muß zum Fortbrennen von unten Luft zugeführt werden, wie z. B. in den Freiburger Kilns (Fig. 368, 369 a. f. S.) bei

solchen Erzen geschieht. *A* Ofenschacht. *B* Chargirichter mit zwei in Schlitzen laufenden Schiebern. *C* und *D* Räumöffnungen. *E* Ausziehöfnungen. *F* Sattelrost. *G* Luftzuführungsanäle. *H* Abzugscanal für die schweflige Säure. — Erze in kleineren Stücken, in Graupenform, welche sich in Schachtföfen zu dicht auf

Fig. 367.

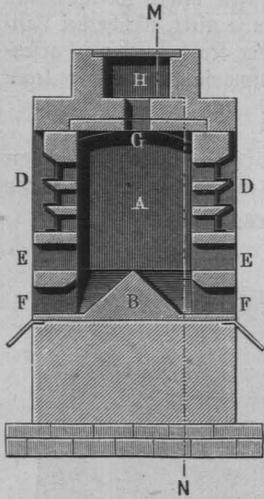


Fig. 368.

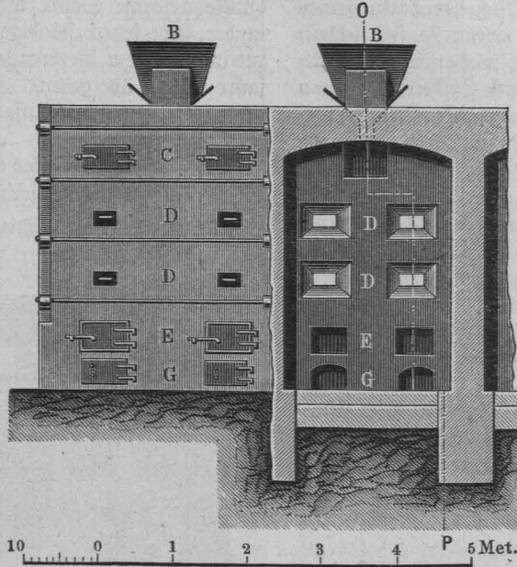
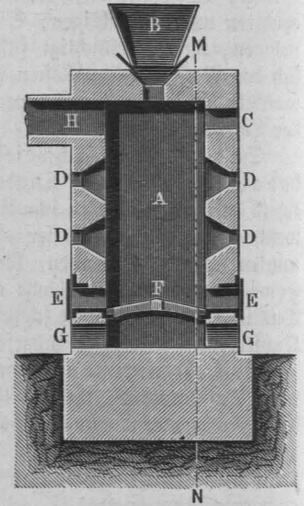


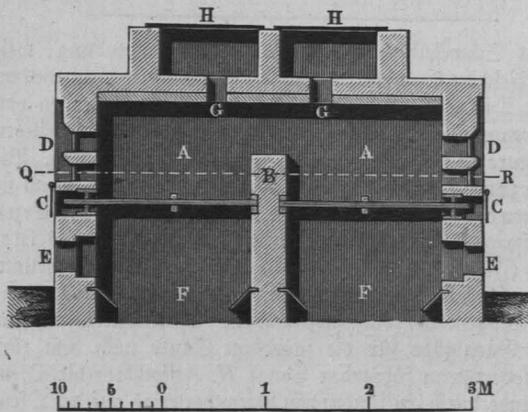
Fig. 369.



gerösteten Erze beim Lüften der Roststäbe in einen Hund fallen. *G* Abzugscanäle für die schweflige Säure nach den Hauptcanälen *H*.

Pulverförmige Erze werden entweder mit Klebmitteln (Kalkmilch, Vitriolmutterlauge, Thon) an-

Fig. 370.



gepaßt und in Schachtföfen geröstet oder direct in Gerstenhöfer's Schüttofen (Fig. 371, 372 a. S. 1599), wenn eine genügende Menge kiesiger Beimengungen vorhanden und der die Schmelzung begünstigende Bleigehalt nicht zu hoch ist (16 bis 18 Proc.); bei höherem Gehalte bis 30 Proc. muß man den rohen Erzen geröstete beimischen (Freiberg). *A* gußeiserner Erzbehälter, aus welchem Fütterwalzen *h*, durch das Getriebe *de* zu bewegen, das Erzpulver durch den Schlitze *g* auf den Erztheiler *i* schaffen,

einander legen, röstet man zweckmäßig in Riesbrennern (Fig. 370) bei geringer Schichthöhe, bis 0,5 m, ab. *A* Ofenschächte, durch Zwischenwand *B* getrennt. *C* Klappe, um zu den drehbaren Roststäben auf der Ofensohle zu gelangen. *D* Chargiröffnungen. *E* Luftzuführungsöffnungen. *F* Raum, durch welchen die ab-

von wo dasselbe auf die im Schachte *B* befestigten prismatischen Thonträger *K* gelangt und von einer Reihe derselben auf die andere herabrieselt, um geröstet durch *b* von der Sohle entfernt zu werden. Letztere kann auch aus einer nach unten schlagenden Klappe bestehen oder durch eine Oeffnung mit einer Transportschnecke in Verbindung stehen. *g* mit den Erzträgern communicirende Canäle, vorn mit eisernen Büchsen *r* versehen, in denen ein mit Thonpfropfen verschlossenes Loch zur Beobachtung des Ofenganges, zur Luftzuführung und zum Einbringen eines Räumreißens dient. *s* Büchsen mit Räumöffnungen. *m* Canäle zum Abzug der Röstgase, mit Vorsetzthüren *n* zum Reinigen von Flugstaub versehen. *C* und *D* Flugstaubbammern mit Reinigungsthüren *o* und *p*. Soll der Ofen in Gang gesetzt werden, so bringt man durch Oeffnung *l* einen verlorenen Rost *a* ein, beschickt denselben durch *e* mit Brennmaterial, feuert die Ofenwände glühend, zieht den Rost *a* heraus, vermauert *l*, verschließt *e* mit einem Vorsetzer und bringt die Fütterwalzen in Gang, über denen der verschiebbare Deckel *f* eine mehr oder minder große Spalte für den Eintritt des Erzpulvers offen läßt.

c) Rösten in Flammöfen. Dieselben erfordern Pulverform der Erze, einen größeren Aufwand an Arbeitslöhnen und Brennmaterial, man hat aber dabei die Röstung in der Gewalt und kann ein Röstproduct von gleichmäßiger Beschaffenheit und bestimmtem Schwefelgehalte erzielen, was auf das Metallausbringen beim Schmelzen günstig insluirt. Die Ofen lassen sich eintheilen in:

a) Ofen mit discontinuirlichem Betriebe (Rähhöfen), bei welchen die Röstpost allmählig erhitzt

und bei stetem Krählen fertig geröstet, dann in pulverigem Zustande aus dem Ofen gezogen und dieser von Neuem besetzt wird. Von den chemischen Vorgängen darin war bereits (S. 1512 und 1590) die Rede. Die

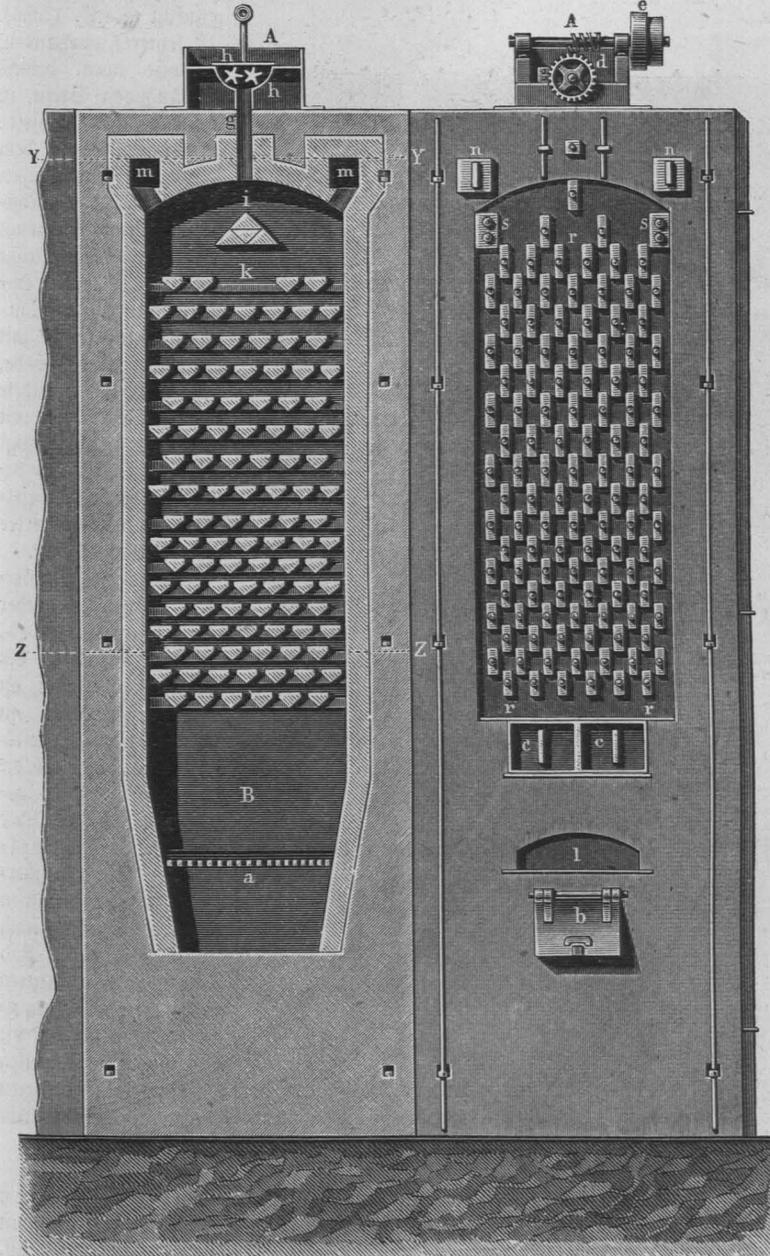
Fig. 371.

in der Mitte etwa 0,36 m hoch ist. Dieselben gestatten nur kleine Einsätze von 350 bis 400 kg und sind für größere Productionen häufig durch die englischen Röstöfen ersetzt, wie sie z. B. in Freiberg mit gewöhnlicher Rostfeuerung oder mit Gasfeuerung (s. Arsen S. 1167) eingerichtet waren.

Der Ofen für directe Steinkohlenfeuerung, bei Einsätzen von 1000 bis 1250 kg Erz, hat bestehende Einrichtung (Fig. 373 a. S. 1601). a Herd. b Arbeitsöffnungen. c Feuerbrücke. d Rost. e Schürloch. f Luftzüge. g Entleerungsöffnungen. h Eisenplatten. i Fuchs.

Die Arbeiten beim Rösten bestehen außer in dem Ein- und Ausladen des Röstgutes, dem Schüren und der Zuführung von Luft in dem öfteren Durchkrählen und Wenden des Röstgutes zur Erneuerung seiner Oberfläche mit dem Röstkrähl (Fig. 374 a), und mittelst einer schmiedeeisernen Wendeschaukel (Fig. 374 c) bringt man das Röstgut von der Feuerbrücke nach der Fuchsseite und umgekehrt. Mittelst eines Hammers (Fig. 374 b), an einem eisernen Stiele mit hölzernem Griff befestigt, zerklöpft man gebildete Sinterknoten oder Klümper und mittelst einer schmiedeeisernen breiten Röstfrücke zieht man das Röstgut nach beendigtem Proceß zusammen. Auch dient dieselbe zum Auseinanderziehen der rohen Erzpost.

β) Oefen mit continuirlichem Betriebe (Forttschaufelungsöfen). Dieselben sind dadurch charakterisirt, daß man eine Erzpost auf dem hintersten Theil eines langen Herdes ausbreitet, dieselbe nach einiger Zeit vorwärts schaufelt, auf den leer gewordenen Platz eine neue Post bringt und das zeitweilige Forttschaufeln und Chargiren so lange fortsetzt, bis die erste Post vor die Feuerbrücke gelangt ist, von wo sie dann aus dem Ofen entfernt wird. Dadurch, daß das Erz sehr allmählig in immer heißere Ofenregionen vorwärts rückt, erleidet



Oefen werden entweder mit festem Brennmaterial, also direct, oder mit Gas befeuert, welches letztere Verfahren zu einer Brennstoffersparung führt.

Die ältesten Röstöfen dieser Art sind die ungarischen (in Ungarn und früher in Freiberg) mit dem 3 m langen und 2,2 m breiten Herde von oblonger Gestalt mit gebrochenen Ecken, über welchem das Herdgewölbe

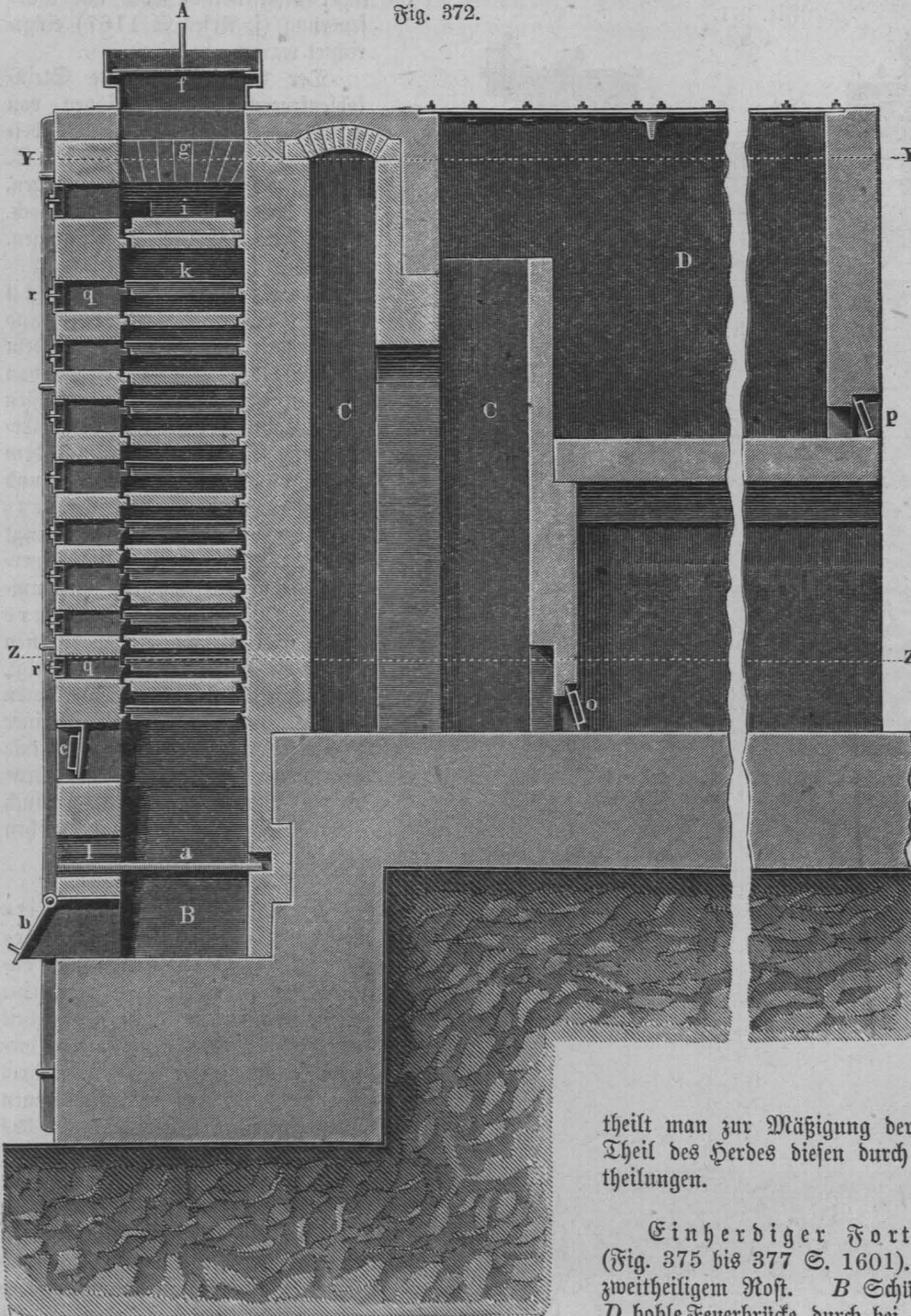
dasselbe bei guter Ausnutzung des Brennmaterials eine sehr vollständige Röstung und sind deshalb diese Oefen neuerdings auf vielen Hüttenwerken eingeführt. Gemeinshaftlich mit den Pilz'schen Rundöfen stellen sie die zweckmäßigsten Apparate zur Bleigewinnung vor.

Man leitet die Temperatur beim Rösten entweder so, daß das Röstgut pulverförmig ausgezogen werden kann

(Staubrösten), namentlich bei silberreicheren Erzen zur Vermeidung von Silberverflüchtigung, oder daß dasselbe mehr oder weniger frittet, oder in eine vollständig schlackige Masse verwandelt wird (Sinter-

Verflüchtigung gesteigert, so findet durch die Kieselsäure eine Austreibung von Schwefelsäure aus den beim Rösten gebildeten schwefelsauren Salzen statt, in Folge dessen beim reducirenden Schmelzen weniger Stein erfolgt, was

Fig. 372.



bei Abwesenheit von Kupfer höchst erwünscht ist (S. 1586). Ist letzteres vorhanden, so läßt man behufs Bildung von Stein, in welchem sich dasselbe ansammelt, einen dem Kupfer entsprechenden Schwefelgehalt im Röstgute. Man überzeugt sich von der Größe desselben durch eine Titrirprobe. Man schmilzt eine Probe mit Salpeter und Soda, zieht das dabei gebildete schwefelsaure Alkali mit Wasser aus, übersättigt mit Salzsäure und bestimmt die Schwefelsäure mittelst titrirter Chlorbaryumlösung.

Diese Röstflammenöfen besitzen entweder nur einen Herd, welcher je nach der Chargengröße nur an einer Seite oder an beiden Seiten Arbeitsöffnungen hat, oder die Defen haben zwei gewöhnliche Herde übereinander (Doppelöfen). Die zweierdigen Defen nehmen weniger Raum nach der Länge ein, sind aber mehr Reparaturen ausgesetzt und unbequemer zu bedienen als die einherdigen. Zuweilen

theilt man zur Mäßigung der Hitze in dem vorderen Theil des Herdes diesen durch Zungen in mehrere Abtheilungen.

Einherdiger Fortschauflungsöfen (Fig. 375 bis 377 S. 1601). A Feuerungsraum mit zweitheiligem Kof. B Schürthüren. C Aschenfall. D hohle Feuerbrücke, durch bei a eintretende Luft gefüllt. E hohle Scheidewand, bei b durch eintretende Luft gefüllt. F Herd, z. B. 13 bis 14 m lang und 3,25 m breit auf eisernen Platten gelagert, welche ein tieferes Einsinken beim Rösten metallisch ausgeschiedenen Bleies verhindern. G Arbeitsöffnungen, durch Vorsetzbleche verschließbar. H Ziehöffnungen. I Fuchs mit Schieber. K Essencanal. M Vorrathsgesäß für das Erz, welches

und Schlackenrösten). Ein solcher gefritteter oder schlackiger Zustand veranlaßt beim demnächstigen Schachtöfenschmelzen weniger Bleiverlust durch Verflüchtigung, als ein pulverförmiger. Wird gegen das Ende der Röstung bei Zuschlag von Quarz, oder wenn die Erze solchen enthalten, die Temperatur bis zum Eintritt einer

durch Canal N auf den Herd gelangt. — Auf Walter Chroned's Hütte bei Kattowitz in Oberschlesien

Fig. 373.

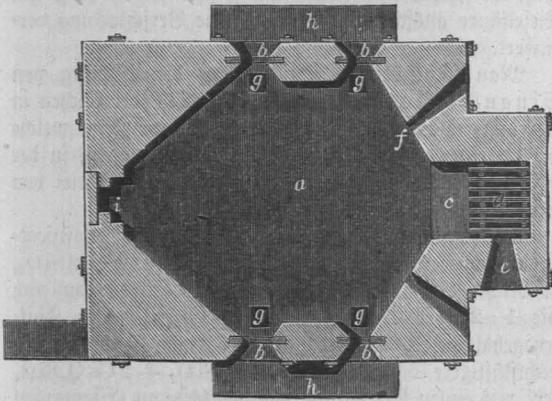


Fig. 374.

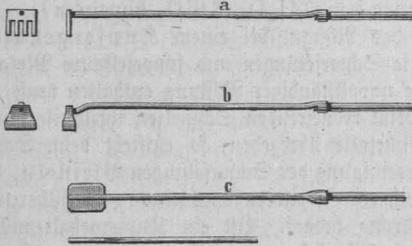


Fig. 375.

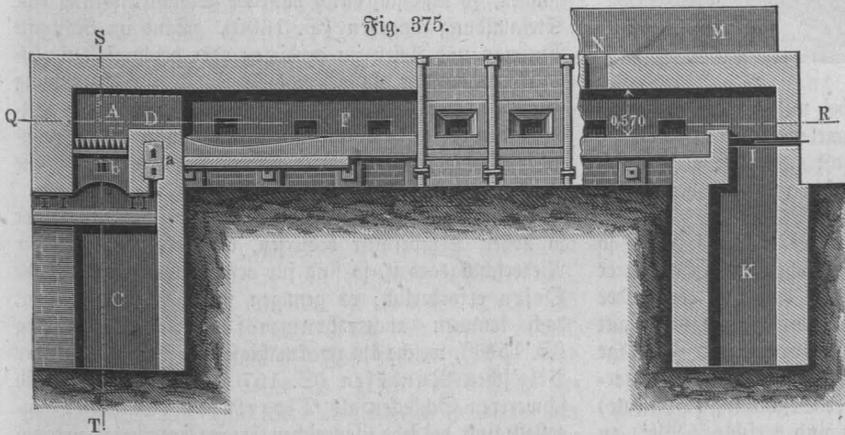
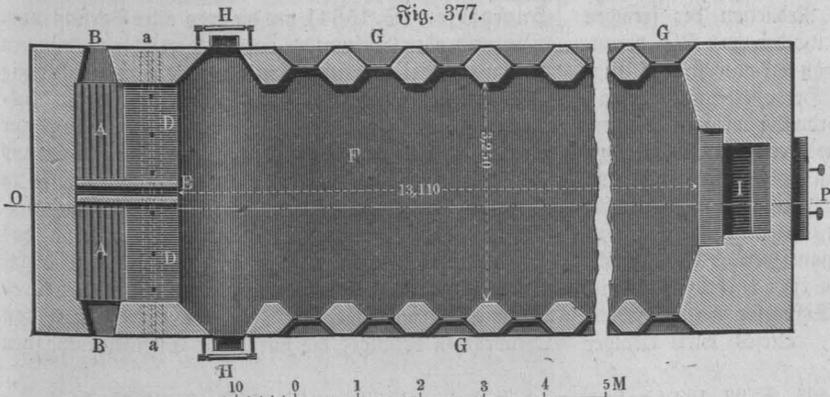
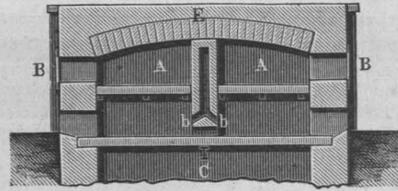


Fig. 377.



befindet sich in einer Vertiefung zwischen Feuerbrücke und Herd ein Gefäß auf einem Wagen, in welches von dem geneigten Herde herab die schlackige Masse fließt. — Bei dem Pribamer Fortschaufelungssofen von 14,6 m Länge und 2,5 m Breite ziehen die Feuergase noch über

Fig. 376.



dem Herdgewölbe weg in einen stehenden Canal, von da in die Esse. Durchsetzquantum pro Tag 4000 kg mit 35 bis 38 kg Steinkohlen pro 100 kg; der Ofen faßt sieben Posten à 1000 kg, alle 6 Stunden wird eine Post gezogen; Klostabgang 7,5 Proc, Schwefelrückhalt 1 Proc. — An Derer's Kistofen¹⁾ sind der 3,5 m lange Schmelzherd und der 17 m lange Kistherd durch eine gekühlte Fuchsbrücke getrennt und der die Kühlröhren passivende Ventilatorwind wird durch geneigte Düsen im Gewölbe auf das Ende des Kistherdes geleitet. Küstel's²⁾ Kistofen hat einen zweimal geknickten Herd.

Doppelherdiger Kistofen (Fig. 378 und 379 a. f. S.). Derselbe erhält z. B. bei Stolberg zu

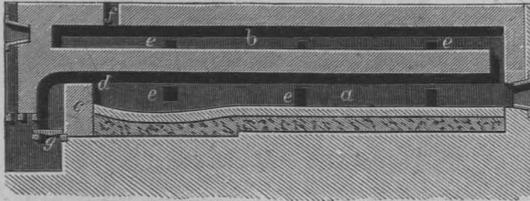
Vinsfeld-Hammer drei Chargen à 600 kg auf dem oberen Herd, man zieht alle 24 Stunden vier davon heraus, also etwa 2400 kg, so daß das Erz 36 Stunden im Ofen bleibt und an der Feuerbrücke 6 Stunden heller Rothgluth ausgesetzt ist. Man verbraucht in 24 Stunden 550 kg Kohlen und das Kistgut hält 3 bis 4 Proc. Schwefel. a unterer Herdraum, 6,5 m lang, 2,3 m breit und bis zum Gewölbe 0,44 m hoch. b oberer Herdraum, vorn 0,33 m, hinten 0,35 m hoch. c Feuerbrücke, 1,5 m lang, 0,4 m breit, 0,75 m über dem Kof, 0,31 m über dem Herd. d Flamloch, 0,28 m hoch. e Arbeitsöffnungen. f Füllöffnung. g Kof, 1,5 m lang und 0,45 m breit.

¹⁾ Berg- u. hüttenm. Ztg. 1882, S. 73; Dsterr. Zeitfchr. 1881, S. 670. (Schöder's Ofen ebendaf. 1874, S. 216.)

²⁾ Berg- u. hüttenm. Ztg. 1882, S. 548.

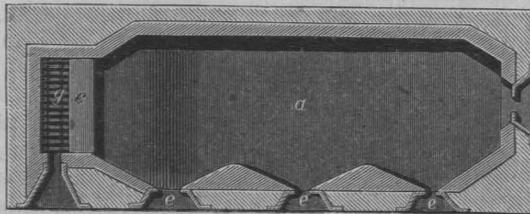
2) Reducirendes und solvirendes Schmelzen¹⁾. Von dem Ausfall der Röstung hängt der Erfolg beim Schmelzen hauptsächlich ab, wenn man eine richtige Beschickung (S. 1586) und passende Schmelzöfen gewählt hat. Der Zweck des Schmelzens ist eine Reduc-

Fig. 378.



tion des im Röstgute enthaltenen Bleioxyds und die Auflösung und Verschlackung der vorhandenen fremden Dryde und Erden herbeizuführen. Derselbe wird möglichst vollständig erreicht, wenn zur Auflösung der fremden Dryde und Erden passende Zuschläge der Qualität und Quantität nach gegeben werden und keine zu hohe

Fig. 379.



Temperatur angewandt wird, bei welcher sich das Bleioxyd, nicht aber die fremden schwerer reducirbaren Dryde reduciren und ihre Metalle sonst ins Blei gehen, sich verflüchtigen, Ansätze im Schachte und auf der Sohle bilden.

Was die Qualität der Zuschläge betrifft, so müssen dieselben nach der Beschaffenheit des Erzes saurer oder basischer Natur sein. Enthält das Erz wenig oder keine Kieselsäure und viele Metalloxyde, die verschlackt werden sollen, so bedarf es kieselensäurehaltiger Zuschläge (saurer Schlacken) in hinreichender Menge (Unterharz). Zu viel Kieselsäure in der Beschickung (Bisilicate) giebt zu strengflüssige Schlacken und verschlackt Blei, zu wenig giebt Veranlassung zur Reduction der fremden Metalloxyde, deren Radicale entweder das Blei verunreinigen (Kupfer, Arsen, Antimon zc.) oder strengflüssige Ansätze (Bühnen, Sauen) im Herde erzeugen (Eisen), welche den Dfengang in Unordnung bringen können. Bei Mangel an Kieselsäure werden die Schlacken zu basisch (Subsilicate), erstarrten in Folge dessen leicht und separiren sich bei ihrem höheren specifischen Gewicht nicht vollständig genug vom Bleistein, bilden Ansätze im Ofenherd und zerstören das Ofenmauerwerk. Als basische Zuschläge wendet man häufig Eisenfrischschlacken, gerösteten Rohstein oder Eisensteine an, welche reich an oxydirtem Eisen sind. Dieses wirkt weniger

direct entschwefelnd auf noch in der Beschickung vorhandenes Schwefelblei, als dadurch günstig auf das Bleiansbringen, daß das Eisenoxydul als stärkere Base verschlacktes Bleioxyd aus seiner Verbindung mit Kieselsäure ausscheidet oder doch seine Verschlackung verhindert.

Man sucht beim Beschicken auf die Bildung von Singulosilicatschlacken (S. 1524) oder solchen in Vereinigung mit Subsilicatschlacken hinzuwirken, welche sich bei einer nicht zu hohen Temperatur erzeugen, in der sich das Bleioxyd reduciren kann, ohne daß zu viel von den fremden Dryden reducirt wird.

Am zweckmäßigsten erzeugt man eine Singulosilicatschlacke von der Formel $6\text{FeO}, 3\text{SiO}_2 + 4\text{CaO}, 2\text{SiO}_2$, in welcher der Procentsatz von Kalk zu Eisenoxydul sich wie 1 : 2 verhält. Bei zinkischen Erzen, deren Zinkoxydgehalt die Schlacke strengflüssiger macht, stellt man eine leichtflüssigere Schlacke von $6\text{FeO}, 3\text{SiO}_2 + 2\text{CaO}, \text{SiO}_2$ her, mit einem Verhältniß von Kalkerde zu Eisenoxydul wie 1 : 4. Ist Thonerde vorhanden, so muß man auf die Bildung von $2\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{SiO}_2$ hinwirken¹⁾.

Da das Röstgute bei einem Kupfergehalt stets unzersetzte Schwefelungen und schwefelsaure Metalloxyde in Folge unvollständiger Röstung enthalten muß, welche letztere beim reducirenden Schmelzen theilweise wieder in Schwefelmetalle übergehen, so entsteht beim Schmelzen durch Vereinigung der Schwefelungen Bleistein, welcher meist noch einer weiteren Entbleiung, Entsilberung und Entkupferung bedarf. Ist ein Kupfergehalt nicht vorhanden, so läßt sich durch passende Schlackenröstung eine Steinbildung umgehen (S. 1600). Sind im Röstgute Antimon und Arsen im oxydirten oder geschwefelten Zustande vorhanden, so geben diese Stoffe zur Entstehung von Bleispeise (S. 1523) Veranlassung. Die Bildung von Ofenbrüchen (S. 1532) findet oft in reichlicher Menge statt, wenn die Erze flüchtige Stoffe, wie Zink, Antimon, Arsen zc. enthalten.

Da die gerösteten Bleierze beim Verschmelzen keiner so hohen Temperatur bedürfen, als rohe Erze bei der Niederschlagsarbeit, so sind für erstere auch nicht so hohe Defen erforderlich; es genügen meist Halbhochöfen, doch kommen auch Krummöfen zur Anwendung (S. 1561), welche am zweckmäßigsten von der Gestalt der Pilz'schen Rundöfen (S. 1570) wegen der specifisch schwereren Schlacken als Tiegelöfen (S. 1562) gestellt sind, bei sehr eisenreichen Erzen (Unterharz) aber als Sumpfpöfen (S. 1564), um die trotz aller Vorsicht nicht zu vermeidenden Eisenansätze auf der Herdsohle auszuräumen zu können. Bei zinkreichen Erzen wendet man zweckmäßig Defen an mit Verengung nach oben und starker Ausbauchung des Schachtes oberhalb der Formen, resp. zur schnelleren Abführung der Zinkdämpfe durch die Gicht und zum Abzug der Sublimate, welche sonst rasch den Ofen zu sehr verengern würden (Unterharz). Zinkische Erze verschmilzt man am besten in niedrigen Defen, um das strengflüssige Schwefelzink als solches durch viel leichtflüssige Zuschläge in die Schlacke zu führen. In höheren Defen reducirt sich viel Zink, welches zur Bildung von Ofenbrüchen beiträgt, die nur kurze Schmelzcampagnen

¹⁾ Berg- u. hüttenm. Ztg. 1885, S. 99, 108 (Hahn).

¹⁾ Berg- u. hüttenm. Ztg. 1885, S. 91 (Hahn).

gestatten; bei niedrigeren Defen entweicht ein Theil des Zinks dampfförmig aus der Sicht.

Beispiele für die Röstreductionsarbeit in Schachtöfen. Die oben mitgetheilten Erfahrungen und Theorien liegen den an nachstehenden Orten ausgeführten Schmelzprocessen zu Grunde:

a) Verarbeitung kupferreicher Erze mit reichlicher Steinbildung.

α) Rammelsberger Hüttenproceffe am Communion-Unterharz. Die Erze des Rammelsberges¹⁾ bei Goslar bilden ein inniges Gemenge von Schwefelkies, Kupferkies, Bleiglanz, Zinkblende, Arsenkies, Schwefelantimon zc. mit erdigen Bestandtheilen (Schwerspath, Quarz, Kalkspath, Thonschiefer) und werden separat in Kupfererze (reiche und mittlere) und arme mit bis 9 Proc. Cu zur Extraction auf nassem Wege, melirte Erze mit 6 bis 9 Proc. Pb und bis 6 Proc. Cu (durchschnittlich 11 Bleiglanz, 15 Kupferkies, 25 Schwefelkies, 28 Zinkblende, 14 Schwerspath und 7 sonstige Gangarten), Bleierze mit 6 bis 10 Proc. Pb und wenig Cu (durchschnittlich 14 Bleiglanz, 1,5 Kupferkies, 24 Schwefelkies, 36 Zinkblende, 16 Schwerspath, 8,5 sonstige Gangarten) und, je nach den vorwaltenden Beimengungen unterschieden in Grauerze mit vorwaltendem Schwerspath- und Quarzgehalt und Braunerze mit vorwaltendem Blei- und Kupfergehalt und Braunerze mit vorwaltendem Blei- und Kupfergehalt, bis 5 Proc. Cu enthaltenden Thonschiefer von der Grenze des Erzlagers. Der Korngröße nach unterscheidet man Stuffererze, Bergkern, Waschkern, Gräupel und Schliech.

a) Bleierzverarbeitung zur Julius- und Sophienhütte²⁾. Erste Röstung in freien Haufen (Fig. 362, S. 1587), bestehend 1,4 m hoch aus 1400 bis 1500 Ctr. Stufferz mit eingemengtem Gräupel, 0,25 bis 0,4 m hoch mit 850 bis 950 Ctr. Berg- und Waschkern, 0,1 m hoch mit 80 bis 100 Ctr. Gräupel, zu oberst Schliech, Seite der Röste unten 9,10 m, oben 3,30 m. 100 Ctr. rohes Erz geben 84,98 Proc. geröstetes Erz und 0,06 Ctr. Kohlschwefel (entweder zur Schwefelsäurefabrikation in Dfer oder durch Umschmelzen auf Julius- und Sophienhütte geläutert) mit 0,97 cbm Röstholz und 21,1 Stück Wafen (Wellholz), Röstdauer fünf bis sechs Monate; neuerdings wegen intensiveren Betriebes und Mangels an Röststätten größere Rosten mit 3550 Ctr. Stufferz, 1400 Ctr. Bergkern, 250 Ctr. Waschkern, 200 Ctr. Gräupel, 300 Ctr. Schliech, oben und unten geröstetes Erzklein, 36 cbm Holz. Zweite Röstung in bedachten Haufen, hergestellt aus schlecht geröstetem Erz von zwei bis drei ersten Haufen, sechs bis sieben Wochen,

dann dritte Röstung drei bis vier Wochen, wobei gute Erze mürbe, schwarz, voller wasserfreier Vitriole sind und 4 bis 5 Proc. Schwefel enthalten; Erzklein, namentlich aus der Mitte, reich an Zinkvitriol, welcher daraus durch Extraction gewonnen wird (s. Zink). Neuerdings zu Sophienhütte zweite und dritte Röstung in Wellner'schen Stadeln (S. 1589), aus welchen die Röstgase in eine Flugstaubkammer, dann durch einen langen Canal in zwei Röststürme mit Wasserberieselung und zuletzt in die Esse gelangen. Dreimal geröstetes Erz enthielt 7,9 Pb, 0,014 Ag, 0,4 Cu, ausgelaugtes Erzklein 12,8 Pb, 0,02 Ag, 0,6 Cu. — Das Verschmelzen der dreimal gerösteten Erze geschah früher bei ihrem bedeutenden Eisenoxydgehalt (die schwefelkiesreichen Erze wurden noch nicht für die Schwefelsäurefabrikation angewandt) mit den sauren Oberharzer Schliechschlacken in einförmigen Sumpfföfen (S. 1566, Fig. 337, 338) mit Zinkstuhl, später in zwei- und vierförmigen Defen, neuerdings aber in fünfförmigen Defen mit Bauch über der Form und Verengerung nach oben zur besseren Umschmelzung der Zinkdämpfe (S. 1604). Höhe über der Hüttensohle 6 m, Durchmesser an der Sohle 0,8 m, im Formmittel 1,10 m, 1 m darüber 1,3 m, an der Sicht 1 m, Centralrohr von 0,45 m Weite 1 m tief in die Sicht ragend, 30 m hohe Esse hinter einer Flugstaubkammer, Wasserformen mit 3^o Ansteigen und 5 cm Rüsselweite, Windpressung 22 bis 26 mm Hg, Noctgebläse mit 90 bis 200 Umgängen pro Minute. Wegen Benützung der kiesigen Erze zur Schwefelsäureherstellung in Dfer ist die Beschickung zinkreicher geworden und bedarf statt früher saurer jetzt basischer Schlacken, um hinreichende Leichtflüchtigkeit für die Zinkblende aufnehmenden Schlacken zu schaffen. Beschickung: 100 Theile dreimal geröstetes Erz (gleiche Theile ausgelaugtes und unausgelaugtes), 34,73 Ctr. basische Dfersche Kupferschlacken, 42,04 Ctr. eigene Schlacken, 1,02 Ctr. Herd, 1,63 Ctr. Flugstaub. Chargiren in horizontalen Lagen täglich bis 10 000 kg Erz mit 1150 bis 1250 kg Kohls bei einem Ausbringen von 11 bis 12 Proc. Werkblei (nach dem Saigern zum Abtreiben), 7 bis 8 Proc. Stein mit 10 Proc. Pb, 1 Proc. Cu und 0,009 Proc. Ag (zweimal im Freien geröstet, dann mit 32,4 Proc. Kupferschlacken, 4,23 Proc. eigenen Schlacken und 0,01 Proc. bleiischem Herd mit 17,34 Proc. Kohls und 0,06 cbm Holz auf Werkblei durchgesetzt, wobei das Kupfer in den Schlacken verloren geht) und Schlacken mit $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Proc. Pb und etwa 15 Proc. SiO₂.

b) Bleierzschmelzen mit melirten Erzen zur Dferhütte. Rosten von Stückerzen in Kilns (S. 1594), von Graupen in Riesbrennern (S. 1596) und von angebackten Schliechen in Kilns behufs Benützung der schwefeligen Säure zur Schwefelsäurefabrikation, Verschmelzen des Röstgutes in zweiförmigen Defen (von 2,75 m Höhe über den Formen, Breite an der Vorwand oben und unten 0,34 m, an der Rückwand 0,68 m, Tiefe 0,88 m) mit 30 bis 50 Proc. und mehr basischen Kupfersteinschlacken und 43 Ctr. Kohls auf Werkblei (zum Abtreiben nach dem Saigern), Kupferstein mit 16 bis 22 Proc. Kupfer (Rosten), Schmelzen auf Concentrationsstein mit circa 40 Proc. Kupfer, dieses nach vorherigem

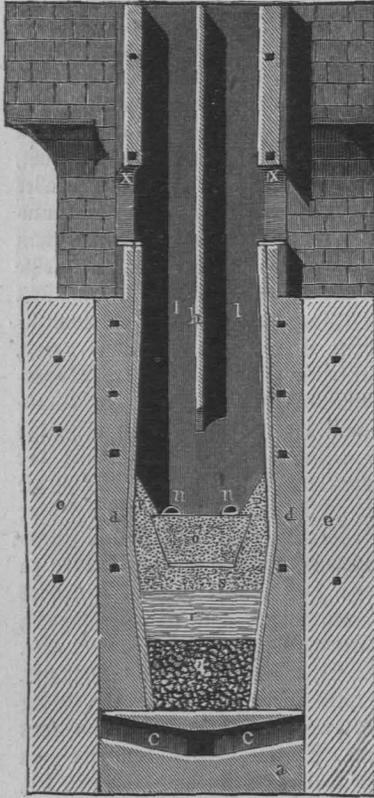
¹⁾ Preuß. Zeitschr. 25, 130; 30, 31. Berg- u. hüttenm. Ztg. 1883, S. 280.

²⁾ Rell, Rammelsberger Hüttenproceffe; Preussische Zeitschrift 1877, S. 132; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1885, S. 232. Hoppe, Unterharzer Bergwerke, Aufbereitung und Hütten. Clausthal 1883.

Todtrösten auf Schwarzkupfer, welches auf elektrolytischem Wege entfilbert wird) und Schlacke mit z. B. 19,0 SiO₂, 37,7 FeO, 11,9 ZnO, 12,10 Al₂O₃, 6,84 CaO, 9,56 BaS.

β) In Freiberg ¹⁾ verschmilzt man auf Muldener und Halsbrücker Hütte silberreiche Dürreerze und silberhaltige Bleierze mit mehr oder weniger Schwefelkies, Zinkblende, Antimon- und Arsenverbindungen und ge-

Fig. 380.



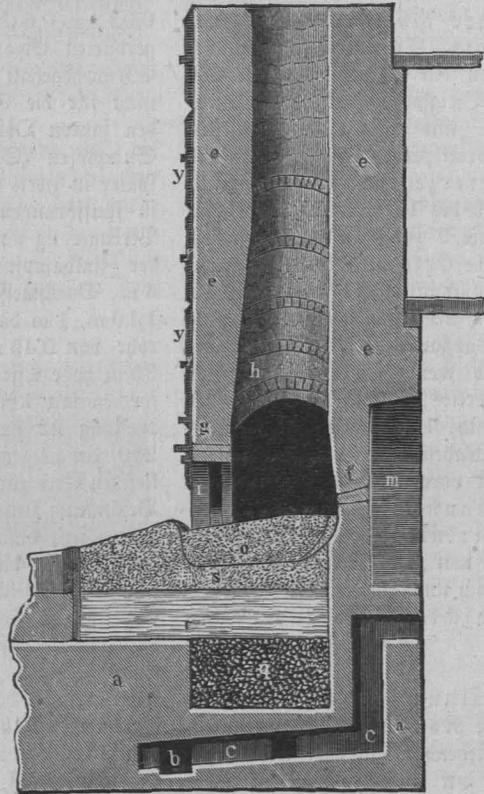
ringem Kupfergehalt. Die Erze werden gewöhnlich zu einem Gehalt von 34 bis 38 Proc. Blei und 0,15 bis 0,18 Proc. Silber gattirt.

Nach dem älteren Verfahren wurden die Bleierze in ungarischen (S. 1597), später in englischen Flammöfen (S. 1598), dann in combinirten Flamm- und Muffelöfen geröstet und mit 30 bis 50 Proc. geröstetem Kohstein (durch Verschmelzen von silberarmen Schwefelkiesen erzeugt), bleiischen Verschlägen, Kalt- und Bleischlacken in Wellner'schen Doppelföfen (Fig. 380 bis 382) verschmolzen. *a* Grundmauer. *b* Hauptabzug. *c* Kreuzabzug. *d* Futtermauern. *e* Raughemäuer. *f*

¹⁾ Winkler, Freiburger Schmelzprocesse 1837. Preussische Zeitschrift 1870, S. 183; 1871, S. 180. Berg- u. hüttenm. Ztg. 1865, S. 408; 1871, S. 244; 1881, S. 204, 339, 341; 1882, S. 62; 1883, S. 210. Freiberg's Berg- und Hüttenwesen, Freiberg 1883. Freiburger Jahrbuch 1880 (Schertel's Untersuchungen der Bleiöfengase, auch Dingl. Journ. 237, 235 und Berg- u. hüttenm. Ztg. 1880, S. 85). Führer durch Freiberg und die Muldener Hütten, Freiberg 1882.

Brandmauer. *g* Stirnmauer. *h* Schachtscheider. *i* Oneisplatten an jeder Ulme, zwischen denen ein den unteren Theil der Vorwand bildendes Gewölbe *k* in der Weise gefchlagen wird, daß die Brust des Ofens offen bleibt. Ueber dem Gewölbe befinden sich zwei Pöcher zum Auflockern des Brennmaterials. *l* Schachträume. *m* Formgewölbe. *n* Formen. *o* Schmelzherd. *p* Gestübbe. *q* Schlackenrund. *r* Lehnsohle. *s* Gestübbe-sohle. *t* Vorherd mit der Vorherdplatte *p'*. *u* Sumpf vor der Brust. *v* Stich. *w* Stechherd. *x* Aufgebeöffnungen. *y* Verankerung. *z* Schlacken-trifft.

Fig. 381.



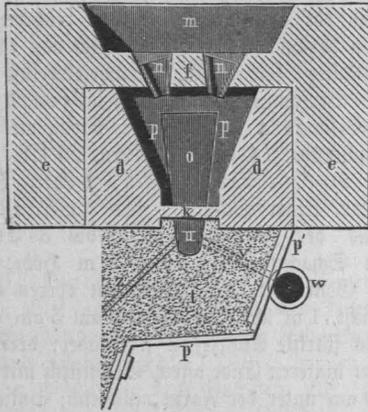
Zur Erhöhung der Production wurden dann vierförmige Stolberger Ofen (Fig. 383 bis 385) eingeführt. *A* Ofenschacht, von den Formen bis zur Gicht 4,17 m hoch. *B* Chargiröffnung. *C* geeignete Wasserformen. *D* Herdsumpf. *E* Schlackenabfluß. *F* Stechherde. *G* Feuchtigkeitsabzüge.

Es erfolgten Wertblei zum Pattinsoniren, Bleistein (Umschmelzen mit bleiischen Producten behufs der Entfilberung, Kosten des dabei erfolgenden Steines, Verschmelzen mit Kohschlacken und quarzigen Kupfererzen zur weiteren Entkupferung und Entfilberung) und Schlacken für das Kohsteinschmelzen.

Neuerdings legt man den Schwerpunkt auf möglichst vollständige Vorbereitung der einzelnen Erzsorten unter Nuzbarmachung ihrer für den Schmelzproceß zc. schädlichen Bestandtheile (Zink, Arsen, Schwefel). Man arbeitet bei einem raschen Schmelzproceß auf Massenproduction hin und verschmilzt sämmtliche dabei erfolgenden Schlacken, welche bei dem complicirten Erzgemenge auch bei langsamem Schmelzen doch nicht hinreichend metallfrei zu erhalten sein würden, mit kiefigen Erzen, metallhaltigen Abfällen zc. auf Kohstein, welcher dann im gerösteten Zustande als eisenhaltiger Zuschlag dient. Demgemäß werden die verschiedenen Erzsorten einer besonderen Vorarbeit unterworfen [Kosten arsenarmer Stufkiese mit nicht 15 Proc. Zink in Kilns (S. 1594, Fig. 366), der Kies-schliche im Gerstenhöfer'schen Ofen (S. 1597, Fig. 371) blendiger Erze mit 15 bis 30 Proc. Zink in Gerstenhöfer'schen, dann in Fortschaufelungsöfen (S. 1600), worauf durch Erhitzen mit Kohs im Flammofen ein Entzinken folgt; Kosten der Bleierze im Fortschaufelungsöfen gemeinschaftlich mit gerösteten kiefigen und zur Realgar-

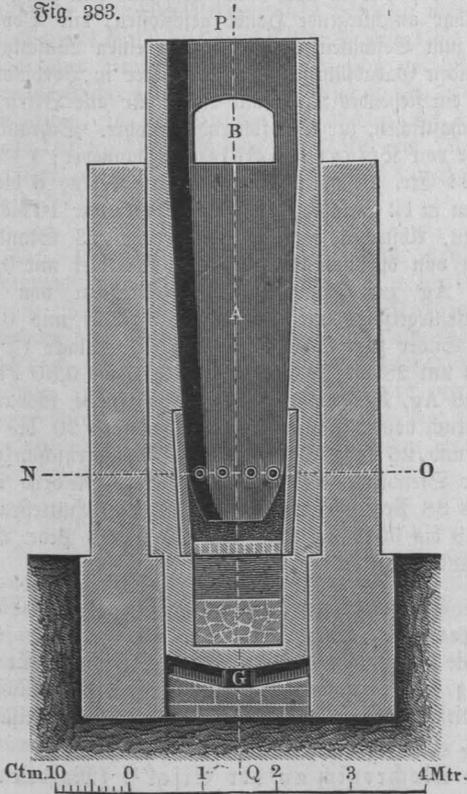
fabrikation benutzten Erzen bis zum Verschlacken; Arsen- und Schwefelkies enthaltende Erze zur Realgarfabrikation], das Röstgut wird mit 15 Proc. rohem Stein, 15 Proc. Stoffsies aus den Kilns und 80 bis 100 Proc. eigenen

Fig. 382.



Schlacken in Pilz'schen Defen (S. 1570, Fig. 346) auf Wertblei (mit 0,5 bis 0,6 Proc. Ag zum Pattinsoniren), Bleistein mit 25 bis 30 Pb, 0,3 bis 0,4 Ag und 6

Fig. 383.

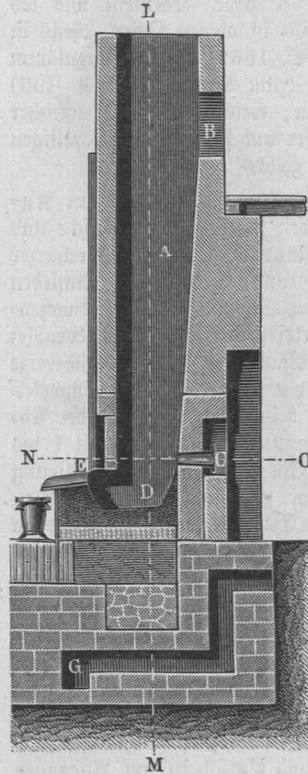


bis 15 Cu und Schlacke mit 4 bis 5 Pb, 9 Zn, 0,2 bis 0,3 Cu und 0,5 Pfundtheilen Ag verschmolzen.

Durchsetzen der Erzschlacke mit Abbränden aus der Schwefelsäure- und Arsenfabrik mit bleiischen Vor schlägen, Kupfer- und Glättefrischschlacken und Kalkstein auf Wertblei mit 40 Pfundtheilen Ag (zum Saigern), Schlacken-

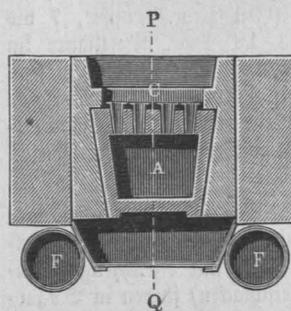
stein mit 30 bis 40 Pfundtheilen Ag, 25 Pb, 10 Cu, 40 Fe, 1,5 Sn und absetzbare Schlacken mit 27 Si O₂, 7 Al₂O₃, 40 Fe, 1,5 bis 2 Pb O, 8,5 Zn, 3,5 S, 0,001 Ag, sonst CaO und Mg O. Umschmelzen (Verändern) der

Fig. 384.



0,1 Pfundtheil Ag, 1,5 bis 2 Proc. Pb und 12 Proc. Zn. Rösten des Kupfersteins in Kilns, dann in Wellner'schen Stadeln und Spuren im Pilzofen mit gerösteten kiesigen Dürrerzen, reinen Kupfererzen, Blei-

Fig. 385.



schlacken zc. zur möglichsten Entfernung des Zinks und Bleies, theilweise auch des Eisens, und Concentration des Kupfergehaltes auf 40 bis 50 Proc.; Concentriren des im Flammofen scharf abgerösteten Spursteins mit kiesigen und schwerspäthigen Erzen und mit 20 Proc. Rohstein zur Ver-

hütung des Schwarzkupferfalles auf Concentrationsstein mit mindestens 70 Proc. Cu, welcher todteröstet und mit Schwefelsäure auf Kupfervitriol und silber- und goldhaltigen Schlamm verarbeitet wird, den man beim Erzschmelzen zusetzt.

?) Zu Stolberg¹⁾ bei Aachen verschmolz man früher Erze von Commern (reiner Weiglantz in Sand-

1) Verg- u. hüttenm. 3tg. 1885, S. 278; 1886, S. 436.

stein), nachdem derselbe im Fortschaufelungssofen zum schlackigen Fluß gebracht, mit Erzen aus der Stolberger Gegend im sogenannten Stolberger Ofen (Fig. 383 als Tiegelofen) zugeföhrt. Neuerdings werden Erze aus den verschiedensten Ländern nach dem Kösten mit 40 bis 50 Proc. Eisenfrischschlacken, 8 Proc. Kalkstein und bis 20 Proc. Bleischlacken theils in obigen Ofen, theils in achtförmigen Tiegelöfen (S. 1562) mit rechteckigem Querschnitt auf Werkblei (zum Entsilbern durch Zink) und Bleistein verschmolzen, welcher bei elektrolytischer Behandlung¹⁾ reines Kupfer und silber- und bleihaltigen Schlamm (zur Erzarbeit) giebt.

d) Oberharz (Andreasberg, Altenau). Zur Andreasberger Hütte werden silberreiche inländische und silber- und goldhaltige ausländische Erze mit Oberharzer Bleiglanzschlichen (von Grund) verarbeitet. Ansehen von Andreasberger gediegen Silber auf einem Knochenmehlherd im Probir-Muffelofen mit der Hälfte Kornblei und Abtreiben daselbst; Eintränken reicher Silbererze mit 8 bis 54 Proc. Ag und von mexikanischem Schwefelsilber des Pateraprocesses beim Abtreiben nach der Abstrichperiode; Zusatz von mittelreichen Erzen mit 1 bis 8 Proc. Ag ungeröstet beim Erzschmelzen; Gattirung armer Erze mit bis 1 Proc. Ag mit Oberharzer Bleiglanzschlichen und Okerfchen Extractionsrückständen, Kösten im Fortschaufelungssofen und Verschmelzen des Köstgutes mit den mittelreichen Erzen, bleiischen Vorschlägen, Schlacken, Okerfchen eisenhaltigen Rückständen und Schweißofenschlacken im Rundsofen auf Werkblei mit 2 bis 2,5 Proc. Ag zum Abtreiben, Bleistein mit bis 5 Proc. Schwefel (zum Kösten, Schmelzen auf Kupferstein, möglichst vollständige Köstung desselben im feingepulverten Zustande im Flammofen, Schmelzen auf Schwarzkupfer, Saigern und Entsilbern auf Altenauer Hütte mittelst Schwefelsäure) und Schlacken von der Erz- und Steinarbeit, bei diesen Arbeiten wieder zugeföhrt oder mit alten Halbenschlacken im Raschetteofen verschmolzen. — Zur Altenauer Hütte²⁾ werden bei Versuchen, die Niederschlagsarbeit (S. 1578) durch die Köstreductionsarbeit zu ersetzen, Erze mit 54—55 Proc. Blei, 0,08 Proc. Silber, 0,90 Proc. Kupfer, 7 bis 8 Proc. Zink und 14 bis 18 Proc. Kieselsäure im Fortschaufelungssofen geröstet und im zweiförmigen 5 m hohen Schachtpumpsofen mit Buddelschlacken, Okerfchen Extractionsrückständen, Kalkstein und Schlacken auf Werkblei, Bleistein und Schlacken mit etwa 30 Proc. Kieselsäure verschmolzen.

e) Aehnliche Prozesse (Kösten im Fortschaufelungssofen, Schmelzen des Köstgutes oder von Flammofenrückständen (S. 1545) im Pilzsofen mit eisenhaltigen Zuschlägen, Kalkstein und Bleischlacken) finden in Braubach³⁾, Ems⁴⁾ u. a. statt.

In Tarnowitz werden bei dem neuen Verfahren (S. 1550) sämmtliche Schliche in größeren Fortschaufe-

lungsöfen mit sechs Arbeitsöffnungen auf jeder Seite vorgeröstet bei einer Einfaßmenge von 80 Ctr. Schliche pro 12 stündige Schicht, aufgegeben nach je vier Stunden in drei Posten von 25 bis 27 Ctr., indem die Post vom Ende nach vier Stunden ins mittlere Drittel, nach wieder vier Stunden an die Feuerbrücke geschaufelt, dann herausgehärtet und im Flammofen mit den reicheren blendfreien Erzen behandelt wird. Verbrauch von 19,5 Proc. der Beschickung Kleinkohle, Schwefelverlust 2 bis 3 Proc. — Verschmelzen der Flammofenrückstände bei einer Beschickung von 25 Ctr. davon mit 20 Ctr. Eisenfrischschlacken, 14 Ctr. Kalkstein, 20 Ctr. unreinen Schlacken, 20 Ctr. Triffschlacken, 2 Ctr. Treibsand, 1 bis 2 Ctr. feiner Schur, 1 bis 3 Ctr. Muffelrückständen aus der Zinkhütte und 2 bis 3 Ctr. Saustücken im Schachtiegelofen von 5 m Höhe, 1,25 m Weite im Gestell, 1,75 m Weite im oberen Ofentheil bis zur Sicht, 1 m über den Formen um 5 cm erweitert, da hier das stärkste Ausfressen stattfindet; drei Wasserformen, am hinteren Ende offen, Selbststich mit höchstem Punkte 19 cm unter der Form mündend; continuirlicher Schlackenausfluß durch einen von dem obersten Theil des 50 cm tiefen Tiegels ansteigenden Canal über eine mit Wasser gefüllte gußeiserne Schlackenspur in gußeiserne Töpfe, Ofen nach oben durch eine 3 m hohe, unmitttelbar anschließende Haube geschlossen, mit Doppelthür zum Beschicken und einem in einen Waschkasten führenden Gasabführungschanal, ersterer in Verbindung durch ein stehendes Rohr mit einem für alle Ofen gemeinschaftlichen, zur Esse führenden Rohre. Schraubengebläse von Krigar und 3 Hjen in Hannover; 1 Sicht aus 24 Ctr. Beschickung und 4 Ctr. Kohls, 6 bis 8 Sichten in 12 Stunden, Campagnendauer nur 10 bis 12 Wochen, Abstechen der Werke alle 2 bis 3 Stunden. Erfolg von durchschnittlich 35 Ctr. Werkblei mit 0,03 Proc. Ag zur Zinkentsilberung, Bleistein von der Schlackenkegelspitze mit 5 bis 6 Proc. Blei und 0,01 Proc. Silber zum Schachtofenschmelzen, Schlacke (Subflicat) mit 28 bis 29 Proc. SiO₂, 0,75 bis 0,80 PbO, 0,0008 Ag, 1,45 bis 1,5 ZnO u. z. zur Halde, schwarzer Ofenbruch vom Ausräumen des Ofens mit 20 bis 30 Blei und 26 bis 28 Zink zum Schachtofenschmelzen, grüner Ofenbruch mit 10 bis 12 Proc. Bleioxyd und 86 bis 88 Proc. Zinkoxyd nebst zinkischem Hüttenrauch mit 48 bis 50 Proc. Zink und 20 bis 25 Proc. Blei zur Zinkhütte.

b) Verarbeitung sehr kupferarmer Erze mit geringer Steinbildung.

Wie bereits (S. 1600) angeführt, wird die Steinbildung dadurch umgangen, daß man das beim Kösten des Bleiglanzes gebildete Bleisulfat durch Kieselsäure zerlegt.

a) Mechernich an der Eifel¹⁾ (Magdalenen-

¹⁾ Berg- u. hüttenm. Ztg. 1885, S. 223; 1886, S. 436.

²⁾ Berg- u. hüttenm. Ztg. 1883, S. 160.

³⁾ Berg- u. hüttenm. Ztg. 1865, S. 176, 186; 1869, S. 69; 1878, S. 369; 1881, S. 204; 1883, S. 129.

⁴⁾ Ebend. 1864, S. 361; 1865, S. 176; 1866, S. 12; 1869, S. 346; 1882, S. 145; 1883, S. 67, 280, 524, 535; 1884, S. 135.

¹⁾ Berg- und hüttenm. Zeitung 1870, S. 379; 1875, S. 129; 1876, S. 43; 1886, S. 433; Oesterr. Zeitschrift 1871, S. 411; Preuß. Zeitschrift 10, 257; Zeitschrift des Ver. deutsch. Ing. 1875, S. 864; 1876, S. 308; Schmitz und Zander, die Bleibergwerke bei Mechernich und Commerz 1882. Der Bergbau und Hüttenbetrieb des Mechernicher Bergwerksactienvereins. Köln 1883. (Preuß. Zeitschrift 31, 60, Literatur.)

hütte). Verschlackendes Rosten von eigenen Knottenerzen von Commern (Bleiglanz in Sandstein) und angekauften Erzen, durchschnittlich mit 60,120 Pb, 0,275 Cu, 0,110 Sb, 0,016 Ag, 1,188 Fe, 0,056 Ni, 0,150 Zn, 1,207 CaO, 3,400 Al₂O₃, 22,880 SiO₂, 8,090 S in Fortschaufelungsöfen auf Röstgut mit etwa 62 Pb, 0,12 Cu, 0,11 Pb, 0,97 Fe, 1 S, 29 SiO₂, 4,3 Al₂O₃, 0,62 CaO, Verschmelzen desselben in achtförmigen Tiegelföfen von rechteckigem Querschnitt mit Puddelschlacken, kalkigem Rotheisenstein, Kalkstein, Galdenschlacken und Ofengeschur auf Werkblei mit 0,0215 Proc. Ag (zur Entsilberung durch Zink) und geringe Menge Stein, 1 1/2 Proc. vom Werkblei, mit 9 bis 10 Proc. Pb und 1,5 bis 2 Proc. Cu, welcher mit aufbereiteten Erzen gemischt und geröstet wird.

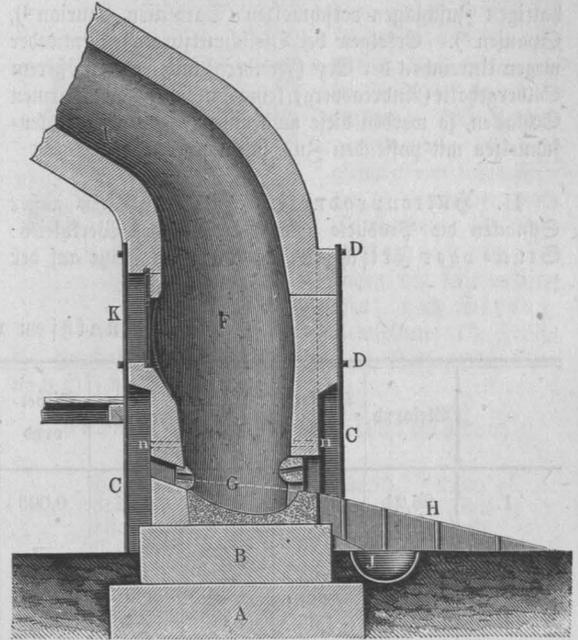
β) Příbram in Böhmen¹⁾. Sinterrösten der 50 Proc. Blei und mehr enthaltenden kieselligen Erze im Fortschaufelungssofen (S. 1598), Schmelzen in fünf-, sieben- und achtförmigen, 1,790 m weiten Rundöfen von 7,5 m Höhe über dem Sohlstein mit 15,18 Proc. Eisenfrischschlacken, 11,18 Proc. Kalkstein, 6,85 Proc. Riesabbränden, 0,45 Proc. Spatheisenstein und 3,77 Proc. Roheisen auf Werkblei mit 0,4 bis 0,7 Proc. Ag (zum Pattinsoniren mit Wasserdampf), geringe Mengen Stein (0,69 Proc. vom Werkblei) mit 0,11 Proc. Ag und absehbare Schlacke mit 0,0018 bis 0,002 Ag und 1 bis 2 Pb, etwas über Singulosilicat mit 38 Proc. Kieselsäure. Normale Gicht: 4 hl Holzfohlen, 150 kg Kohls, 1400 kg Beschickung, in 24 Stunden 30 Gichten mit 31000 bis 31100 kg Erzbeschickung auf 7500 bis 7600 kg Werkblei; auf 10000 kg Beschickung 1618 hl Holzfohle und 1197 kg Kohls.

C. Gewinnung von Blei aus oxydirten Bleierzen und Hüttenproducten. Die hierher gehörigen Substanzen (Weißbleierz, Bleivitriol, Producte vom Abtreiben des Werkbleies, als Glätte, Abtrieb, Abzug, Herd, ferner Bleischlacken) bedürfen zur Abscheidung ihres Bleigehalts nur eines reducirenden Schmelzens im Herd-, Schacht- oder Flammofen mit oder ohne Zuschlägen von passenden Schlacken, oxydirtem Eisen u.

I. Erze.

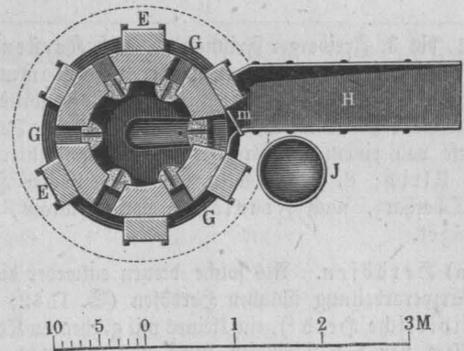
1. Weißbleierz reducirt sich schon bei niedriger Temperatur, weshalb es der Erzeugung einer leichtflüssigen Schlacke beim Schachtofenschmelzen durch eisenhaltige Zuschläge und nur niedriger Ofen bedarf, welche im Inneren von Spanien²⁾ statt mit Gebläseluft mit Zugluft (atmosphärische Ofen, Hornos de gran Tiro) betrieben werden (Fig. 386, 387). A Fundament. B cylindrisches Mauerwerk. E Pfeiler

mit Ankern C und Ringen D verstärkt. F Ofenschacht. G sechs Formen von 10 cm Weite. H Schlackentrieff. I eiserner Stechherd. K Chargiröffnung. L Rauchfang. Beim Flammofenschmelzen wird das Erz mit Fig. 386.



Brennmaterial in abwechselnden Lagen im Herde geschichtet. — Zu Leadville¹⁾ in Colorado verschmilzt man Chlorsilber enthaltendes Weißbleierz mit eisenhaltigem Erz und Schlacken im Schachtofen.

Fig. 387.



2. Bleivitriol. Für das Schachtofenschmelzen wird das Erz im Flammofen unter Quarzzuschlag erhitzt und das gebildete Bleisilicat im Schachtofen mit eisenhaltigen Zuschlägen einem reducirenden Schmelzen unterworfen. Im Flammofen erhitzt man das Erz entweder mit einer entsprechenden Menge Bleiglanz (PbSO₄ + PbS = 2Pb + 2SO₂), oder mit eisenhaltigen Zuschlägen und Kohle, oder mit Schwefelkies und Kiesel-

¹⁾ Berg- und hüttenm. Zeitung 1870, S. 414; 1871, S. 71; 1873, S. 409; 1874, S. 349, 413; 1876, S. 373; 1877, S. 81, 287; 1878, S. 209, 226, 241; 1879, S. 388. Döferr. Zeitschr. 1874, S. 40; 1879, S. 1; Balling, Metallhüttenkunde 1885, S. 123.

²⁾ Berg- und hüttenm. Zeitung 1862, S. 54, 63; 1863, S. 20, 89; 1875, S. 388; 1876, S. 71; 1886, S. 295; Preuß. Zeitschrift 28, 130.

¹⁾ Berg- und hüttenm. Zeitung 1879, S. 446; 1881, S. 295; 1885, S. 519; 1886, S. 57.

fäure ¹⁾ $(5\text{PbSO}_4 + 2\text{FeS}_2 + x\text{SiO}_2 = 2\text{FeO}, x\text{SiO}_2 + 5\text{Pb} + 9\text{SO}_2)$.

3. Bleischlacken. Bleireiche Schlacken aus älteren Zeiten werden seltener in Flammöfen und Herdöfen (spanischer Schlackenherd), als in Schachtöfen mit eisenhaltigen Zuschlägen verschmolzen (Sardinien, Laurion ²⁾, Spanien ³⁾. Erfolgen bei Bleischmelzprocessen entweder wegen Unreinheit der Erze (Freiberg) und wegen größerem Silbergehalte (Andreasberg) keine hinreichend metallarmen Schlacken, so werden diese auch einem eigenen Schlackenschmelzen mit passenden Zuschlägen unterworfen.

II. Hüttenproducte. Hierher gehören außer Schlacken die Producte vom Abtreiben des Werkbleies: Stück- oder Frischglätte, Abzug (Krätze auf der

Oberfläche des eingeschmolzenen Werkbleies vor Anfassung des Gebläses), Abstrich (durch Gebläseluft oxydirte Unreinigkeiten, hauptsächlich antimonfaures und arsenfaures Blei), bleiischer Herd, mit Bleioxyd imprägnirte Mergelmasse. Der Abzug enthält neben oxydirten Metallen metallisches Blei und Schwefelmetalle, namentlich Schwefelkupfer.

1. Die Bleiglätte, Bleioxyd mit geringen Mengen anderer Oxyde, wird durch ein reducirendes Schmelzen in Herd-, Schacht- oder Flammöfen (Glättfrischen) je nach der Qualität und dem Preise des zu Gebote stehenden Brennmaterials auf Blei (Frischblei) verarbeitet, welches man zuweilen durch Pattinsoniren oder Zink noch weiter ent Silber oder noch einer Reinigung unterwirft.

Analysen von Glätte.

	Bleioxyd	Kupferoxyd	Eisenoxyd	Zinkoxyd	Silberoxyd	Wismuthoxyd	Antimonoxyd	Arjenige Säure	Kieselsäure	Kohlen säure	Kalkerde
1.	96,21	0,82	0,41	1,31	0,003	—	—	1,21	—	—	—
2.	—	0,76	—	—	—	—	—	0,14	—	—	—
3.	—	0,95	—	—	—	—	—	1,56	—	—	—
4.	96,35	1,35	0,66	—	—	—	—	—	0,45	2,70	0,49
5.	94,68	0,59	0,59	—	—	—	—	—	0,59	2,00	—
6.	99,69	0,04	Spur	—	—	—	0,02	—	—	—	—
7.	58,13	2,28	—	—	0,71	35,25	—	—	3,75	—	—
8.	97,11	0,18	0,19	0,07	—	0,15	1,50	—	0,80	—	—
9.	97,72	0,13	0,39	—	0,004	—	NiO =	0,10	0,10	—	0,75

1. bis 3. Freiburger Frischglätte, nach Kersten und Plattner; 4. rothe Glätte ebendaher, nach Kammelsberg; 5. schwarze Glätte desgl.; 6. Kasten glätte von Clausenthaler Hütte im Oberharz, nach Brüel; 7. letzte Glätte von einem Reichtreiben zu Oker am Unterharz, nach Ulrich; 8. letzte Glätte von Lautenthaler Hütte im Oberharz, nach Franke; 9. von Příbram, nach Mrázek.

a) Herdöfen. Als solche dienen entweder die bei der Erzverarbeitung üblichen Herdöfen (S. 1542) oder der sibirische Herd ⁴⁾, ein kleines mit glühenden Kohlen gefülltes, vor dem Treibofen unter dem Glättloche angebrachtes Deschen, so daß die flüssige Glätte in dasselbe fließen und das zwischen den glühenden Kohlen reducirte Blei auf der Sohle in einen Stechherd ausfließen kann. Solche Herde gewähren zwar eine Ersparung an Brennmaterial, der aufsteigende Bleirauch belästigt aber die Arbeiter, erschwert den Einblick in den Treibofen, und

beim Austreten von Werkblei mit Glätte bei nicht richtig geleitetem Treiben entstehen Silberverluste.

b) Flammöfen. Die Glätte wird in abwechselnden Lagen mit Brennmaterial auf dem Herd geschichtet und flüssig geseuert.

c) Schachtöfen. Das reducirende Schmelzen geschieht unter Zuschlag von leichtflüssigen Schlacken zum Schutze des Bleies im Herde gegen den Gebläsewindstrom. Man verwendet z. B. in Mechnich dreiförmige Tiegelöfen, von der Sohle bis zur Chargenöffnung 4 m hoch, mit Schlacken- und Bleiabstrich an der Vorderseite; auf dem Oberharze früher Spüröfen mit verdecktem Auge (Fig. 388 u. 389) zum Schutze des ausfließenden Bleies gegen Oxydation an der Luft durch eine Schlackendecke. a Fundament. b Sohlstein. c Kernschacht von 2 m Höhe. d Brandmauer. e Vorwand. f Vorderwand. g Rauchmantel. h Vorherd. i Gestübbe. k Herdtiegel. l Herd. m Brust, mit groben Kohlen geschlossen. n Formgewölbe. o Stechherd. p Frischbleiformen. q Tritt vor dem Vorherd. r Ofenschacht. s Flügel. t Esse. u Raughemauer. v Verankerung. Das reducirte Blei fließt mit Schlacke auf der Sohle des Ofens durch die Spur in den Tiegel k und es schlägt

¹⁾ Berg- und hüttenm. Zeitung 1884, S. 87.

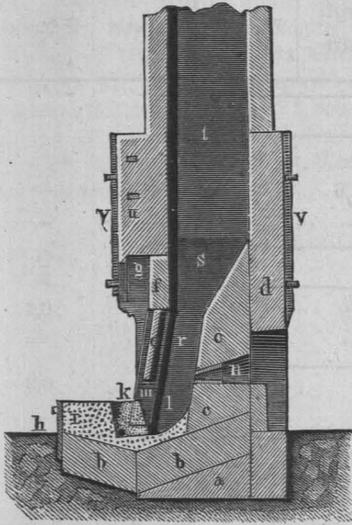
²⁾ Berg- und hüttenm. Zeitung 1871, S. 319; 1875, S. 119; 1878, S. 33; 1882, S. 568; 1883, S. 21, 312; 1886, S. 263, 271.

³⁾ Berg- und hüttenm. Zeitung 1862, S. 62.

⁴⁾ Berg- u. hüttenm. Ztg. 1886, S. 19 (Itai).

die aufsteigende Schlacke das Blei vor Drydation. Man hat jedoch neben Erhöhung der Defen diese Construction wegen Complicirtheit des Zuzumachens durch Sumpfföfen ersetzt.

Fig. 388.



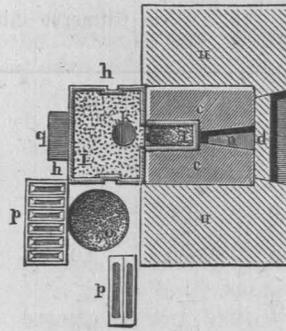
Vor Bekanntsein des Pattinsons und Zinproprocesses zur Werkbleientfernung wurde das Frischblei als solches in den Handel gegeben und es hing seine Reinheit wesentlich ab von der der Werke. Neuerdings liefern aber obige Proceffe, sowie die Raffinationsmethoden

weit reinere Blei. Aeltere Oberharzer Frischbleie enthielten z. B. 98 bis 99,71 Pb, 0,02 bis 0,13 Cu, Spur — 0,34 Sb, Spur — 0,04 Fe, Spur — 0,02 Zn.

1. Oberharzer Frischblei, nach Jordan; 2. desgl. nach Streng; 4. Rastofenblei von Clausthaler Hütte,

nach Brüel; 4. Steinblei vom zweiten Durchstechen, ebendaher, nach Streng; 5. und 6. Frischblei, ebendaher, nach Demselben;

Fig. 389.



7. desgleichen vom Verschmelzen kieseliger Erze, nach F. Djan; 8. Steinblei von Altenauer Hütte, nach Streng; 9. Frischblei von Laurentthaler Hütte, nach v. Graba; 10. desgleichen von kupferkieseligen Schliecharbeit, nach Demselben; 11. desgleichen nach dem Erhöhen der Glättefrischöfen, nach Streng; 12. Steinblei ebendaher, nach Demselben; 13. Frischblei ebendaher, nach Demselben; 14. Holzappeler Blei nach Bischoff.

Analysen von Glättefrischschlacken:

	1.	2.
Kieselsäure	28,75	22,00
Bleioryd	44,60	35,60
Eisenorydul	6,87	4,20
Manganorydul	0,42	—
Kupferorydul	0,21	—
Antimonoryd	0,70	—
Thonerde	8,92	5,20
Kalkerde	7,83	30,20
Magnesia	0,53	1,00

Analysen von Frischblei.

	Blei	Kupfer	Antimon	Eisen	Zink	Silber
1.	97,72 bis 99,79	0,13 bis 2,07	0,03 bis 0,36	—	—	0,0032 bis 0,0098
2.	99,43	0,02	Spur	—	—	0,0068
3.	97,69 bis 98,51	0,06 bis 0,14	1,00 bis 1,34	0,36 bis 0,88		—
4.	98,51	0,14	1,00	—	0,42	—
5.	99,647	0,122	0,225	0,005	0,001	—
6.	99,762	0,055	0,168	0,003	0,012	—
7.	99,327	0,288	0,346	0,038	0,001	—
8.	97,69	0,09	1,34	0,58		—
9.	99,262	0,125	0,150	Spur	0,125	—
10.	98,916	0,250	—	Spur	0,391	—
11.	99,70	0,07	Spur	0,20		—
12.	98,48	0,06	1,10	0,36		—
13.	99,670	0,070	0,240	0,005	0,015	—
14.	98,63	1,64	—	—	—	—

1. Frischschlacke von Clausthaler Rastofenglätte, nach Brüel; 2. Schlacke vom Glättefrischen im schottischen Herdofen zu Pontgibaud, nach Berthier.

2. Abstrich (schwarze Glätte). Im Wesentlichen antimonsaures Blei mit eingemengten Werkbleikörnchen (Tabelle auf folgender Seite).

Analysen von Abstrich.

	Bleioxyd	Antimon- säure	Kupfer- oxyd	Eisenoxyd	Zinnoxyd	Arsen- säure	Kiesel- säure	Thonerde	Kalkerde	Schwefel
1.	89,2	—	—	0,6	—	5,8	4,4			—
2.	89,5	—	0,2	2,6	1,5	0,7	—	—	—	—
3.	63,6	28,6	—	—	7,0	—	1,6	—	—	—
4.	84,4	9,0	0,8	—	5,2	—	—	—	—	—
5.	68,0	14,0	Spur	4,0	—	—	14,0			—
6.	82,0	17,6	—	—	—	—	—	—	—	0,4
7.	95,5	—	0,5	0,3	1,1	2,3	—	—	—	—
8.	67,6	—	0,4	4,4	0,2	19,7	7,6			0,3
9.	88,8	—	—	—	—	6,2	5,0			—
10.	59,2	11,9	—	2,7	0,3	12,2	7,4	2,5	2,1	—

1. und 2. Abstrich von Pontgibaud nach Rivot; 3. und 4. erster und letzter Abstrich von Poullaouen; 5. zweiter Abstrich von Holzappel; 6. gewöhnlicher Abstrich von Billeforte; 7. Abstrich von Freiberg; 8. und 9. erster und letzter Abstrich von Raazenthal; 10. Abstrich von Freiberg mit 2,2 Proc. Zinnsäure und 0,2 Proc. Schwefelsäure.

Der Abstrich wird im Flammofen mit Gestübbeherd flüssig gemacht (gefaigert), wobei sich das Werkblei zu unterst absondert (ausfaigert) und der somit noch ent-silberte Abstrich ähnlich wie Glätte im Schachtofen mit Schlacken auf Antimonblei, Hartblei und Abstrich-frischschlacken verschmolzen wird. Die Freiburger¹⁾ Abstriche enthalten Zinn und erfolgten bei ihrer Verarbeitung Zinnblei mit 8 Sn, 10 Sb und 2 As und Hartblei mit 10 Sb, 3 As und 1 Sn. Es enthalten z. B. Oberharzer Hartbleie 14 bis 25, Präbramer²⁾ 28 bis 30, Siegener 20 bis 44 Proc. Sb, meist mit etwas Cu, As, Ag und zumeilen S. Der mit Abstrich nicht zu verwechselnde Abzug wird auf Kupferstein und Werkblei verschmolzen. In Präbram faigert man 40 q Abstrich mit 0,15 Proc. Ag und 4 hl Holzfohlen-klein bei rauchiger Flamme auf dem Treibofenherde, wobei auf 100 q Abstrich 23 bis 24 q Steinkohlen gehen, bei einem Erfolge von 9 q Werkblei mit 0,100 bis 0,105 Proc. Ag und 29 q gefaigertem Abstrich (Verblasen-schlacken). Diese verschmilzt man mit 75 Proc. Eisen-frischschlacken und 6 Proc. Ofenkrägen im Hohofen, setzt in 24 Stunden 150 q durch, verbraucht für 100 q Be-schickung 5 hl Holzfohle und 25 q Kohls und erzeugt bei 9,6 Proc. Verlust täglich 27 q Hartblei (Tabelle s. nebenstehend).

1. und 2. von Freiberg, nach Kersten und Lam-padius; 3. von Holzappel, nach Bischoff; 4. von

Raazenthal; 5. von Billeforte; 6. von Pezey; 7. von Pontgibaud; 8. bis 15. von den Oberharzer Hütten,

Analysen von Hartblei.

	Blei	Antimon	Arsen	Kupfer	Eisen	Zink	Schwefel
1.	91,51	5,32	1,02	0,90	0,62		0,20
2.	93,10	3,42	1,21	1,02	0,45		—
3.	81,27	16,40	—	2,29	0,04		—
4.	91,40	8,20	0,40	—	—		—
5.	95,60	2,40	—	Spur	—		—
6.	93,00	7,00	—	Spur	—		—
7.	98,90	0,10	1,00	—	—		Spur
8.	85,34	14,06	—	0,50	0,10		—
9.	83,91	16,01	—	0,04	0,04		—
10.	80,67	19,21	—	0,06	0,06		—
11.	79,36	20,57	—	0,04	0,03		—
12.	88,84	8,16	2,04	0,28	0,48		—
13.	81,01	17,00	—	0,13	0,22		—
14.	83,65	16,00	—	0,13	0,30		—
15.	77,75	21,27	Spur	0,16	0,42		—
16.	84,72	10,32	2,00	1,68	0,88		—
17.	82,40	10,04	3,00	2,28	1,08		—
18.	84,10	14,60	—	1,20	—		—
19.	78,60	19,90	—	1,30	—		—
20.	86,70	13,30	—	Spur	—		—
21.	86,69	10,69	0,41	0,74	Spur		0,26
22.	83,22	16,25	Spur	0,08	Spur		Spur
23.	—	23,120	0,255	0,245	0,011	0,414	—
24.	—	15,00	2,50	—	—	—	—

¹⁾ Freiberg. Jahrb. 1883, S. 1. Berg- u. hüttenm. Btg. 1883, S. 417 (Plattner).

²⁾ Polyt. Journ. 239, 383.

und zwar 8. von Clausthaler Hütte; 9. bis 13. von Altenauer Hütte, nach Biewend, Müller und Streng; 14. von Lautenthaler Hütte, nach Streng; 15. von Andreasberger Hütte, nach Overbeck; 16. und 17. von Julius- und Ocherhütte am Unterharz, nach Müller; 18. und 19. von Ocherhütte, nach Ulrich, ersteres mit Holzkohlen, letzteres mit Kohls erfrischt; 20. von Tajova (Ungarn); 21. von Kapnik; 22. von Präbram; 23. Neueres Hartblei ebendaher mit 0,009 Proc. Ni und 0,012 Proc. Ag; 24. Neueres Freiburger Hartblei mit 0,3 Proc. Sn.

Analysen von Abstrichfrischschlacken:

	1.	2.
Kieselsäure	20,0	33,7
Bleioxyd	Spur	16,0
Eisenoxydul	37,9	23,7
Thonerde	10,0	11,6
Kalkerde	4,4	9,0
Magnesia	—	1,0
Baryterde	17,5	—
Schwefelzink	10,2	—

1. und 2. Abstrichfrischschlacken von Pontzibaud, nach Berthier.

Ulrich fand ein Schlackenhartblei vom Verschmelzen Unterharzer Abstrichfrischschlacken mit Kohls zusammengesetzt aus: 74,1 Blei, 22,9 Antimon, 2,9 Kupfer.

3. Bleiischer Herd und Bleischlacken (S. 1615) gehen entweder ins Schmelzen zurück, oder werden bei größerem Bleigehalt (namentlich alte Schlacken) mit leichtschmelzigen eisenhaltigen Zuschlägen für sich verschmolzen.

D. **Raffination des Bleies** 1). Der Werth der Handelbleie wurde früher durch die Reinheit der Erze bedingt und standen in dieser Beziehung in besonderem Maße die Pärnthner (Billacher), Tarnowitzer, manche spanische und englische Bleie. Unreiner waren die Oberharzer und am unreinsten Unterharzer und Freiburger Bleie. Neuerdings sind Methoden aufgefunden, entweder durch Raffination, oder bei Entsilberungsarbeiten auch bei minder reinen Erzen, Bleie von hohem Grade der Reinheit darzustellen. Als Verunreinigungen des Bleies kommen Cu, Sb, As, Bi und S vor, wegen ihrer geringen Verwandtschaft zum Blei, Fe und Zn nur

in Spuren. Sb, As und Bi machen das Blei leichtschmelziger und härter; ein Kupfergehalt macht sich bei der chemischen Verarbeitung (Bleiveiß, Mennige, Krystallglasfabrikation) häufig unangenehm geltend. Ein solcher von 0,0014 Proc. ist nach Hampe weder bei der Bleiveiß-, noch Krystallglasfabrikation störend, desgleichen nicht 0,005 Proc. Antimon und 0,0075 Proc. Wismuth. Bleyberger Extrablei für die Krystallglasdarstellung enthält 0,003012 Eisen, 0,001976 Zink, 0,001001 Wismuth und 0,000201 Kupfer. Wismuth 1) setzt seiner Abscheidung von Blei die größten Schwierigkeiten entgegen.

1. **Raffination reinerer Bleie.** Dieselbe kann geschehen a) durch Abschäumen des Bleies im Stechherd und in den Formen bis zum Entstehen von Regenbogenfarben oder durch Umrühren mit Holzgenist im Stechherd, wobei oxydische Abgänge (Bleidecke, Krätze, Schlücker) erfolgen, welche auf Krätzblei verfrischt werden.

Analysen von Oberharzer Krätzblei:

	Blei	Kupfer	Antimon	Eisen	Zink	Silber
1)	98,24	0,22	1,54	—	—	0,007
2)	98,30	0,16	1,20	—	0,10	—
3)	98,37	0,25	1,38	—	—	0,004
4)	97,78	0,17	1,00	—	0,23	—
5)	98,21	0,19	1,44	0,03	Spur	—

1) Von Clausthaler Hütte nach Jordan; 2) desgleichen nach Streng; 3) von Altenauer Hütte nach Jordan; 4) und 5) von Lautenthaler Hütte nach Streng und Bruns.

b) Durch Polen, Aufsprudelnlassen des Bleies im Eisenkessel durch Einstecken einer fastigen Holzstange, wobei die vermehrte Oberfläche des Metalls andauernd mit Oxydationsluft in Berührung kommt. Besonders werden durch dieses Verfahren Antimon und Arsen entfernt, Kupfer nur theilweise.

c) Durch Pattinsoniren (siehe Silber), wobei eine sehr wirksame Reinigung eintritt, theils durch das wiederholte Umschmelzen der Krystalle bei Luftzutritt, theils durch Zurückbleiben von Unreinigkeiten in dem angereicherten Werkblei. Kupfer, Wismuth und Antimon lassen sich nicht vollständig entfernen und es bedarf für den Proceß schon ziemlich reinen, z. B. durch Polen raffinierten Bleies.

Analysen von Pattinson-Bleien.

	Antimon	Kupfer	Arsen	Zink	Eisen	Nickel	Silber	Wismuth
	0,016—0,040	0,012—0,026	—	Spur—0,009	0,004—0,035	—	—	
1.	0,007	0,026	—	0,009	0,006	—	—	
2.	0,0133	0,2414	0,00137	0,0010	0,0027	0,0033	0,03325	
3.	0,00079	0,00095	Spur	0,0012	0,0034	0,00006	0,00085	
4.	0,0029	0,0012	—	0,0011	0,0017	—	0,0013	0,0021
5.	0,0028	0,0023	—	0,0009	0,0012	Spur	0,0017	0,0032

1. Oberharz 2) mit 11,365 bis 11,395 spec. Gew.

2. Stolberger doppelt raffiniertes Blei. 3. Präbramer

1) Kerl, Grundr. d. metallurg. Hüttenkunde, S. 116.
2) Berg- und Hüttenm. Ztg. 1871, S. 144.

1) Preuß. Zeitschr. 1884, S. 581; Nachweisung in Berg- und Hüttenm. Ztg. 1883, S. 587.

Frühsblei. 4. Pattinsonblei daraus. 5. Neuere Pribramer Weichblei.

d) Durch den Zinkentsilberungsproceß (siehe Silber) in Verbindung mit Wasserdampferei (Cordurie'scher Proceß). Dieses Verfahren liefert

die reinsten Bleie; bei der Behandlung des Bleies mit Zink werden Ag, Au und Cu sehr vollständig entfernt, und das dabei erfolgende, etwas Zink mechanisch einschließende Blei verliert beim Wasserdampfen ohne Luftzutritt den Zinkgehalt und bei Luftzutritt den Antimon- und Arsengehalt. Wismuth wird nicht entfernt.

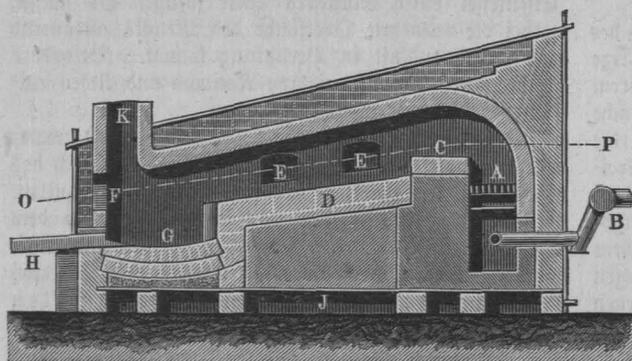
Analysen von Bleien von der Zinkentsilberung.

	Antimon	Kupfer	Zink	Eisen	Nickel	Silber	Wismuth	Cadmium
1.	0,00414	0,00071	0,00047	0,00085	Spur	0,00053	0,00449	0,00038
2.	0,00875	0,00125	0,00037	0,00052	0,00017	0,00082	0,01878	0,00055
3.	0,00284	0,0015	0,00040	0,00076	—	0,00080	—	—
4.	0,00194	0,00123	0,00080	0,00102	—	0,00050	—	—
5.	0,00208	0,00093	0,00040	0,00082	—	0,00040	—	—
6.	—	0,00020	0,00198	0,00301	—	—	0,00100	—
7.	0,0050	0,0003	0,0006	0,0016	—	0,0010	—	—

1. Pantenthaler Hütte, Oberharz¹⁾. 2. Altenauer Hütte, Oberharz. 3. bis 5. Mechernich²⁾. 6. Bleyberger Extrablei zur Krystallglasbereitung³⁾. 7. Perutzjola⁴⁾.

2. Raffiniren unreinerer Bleie.

a) Durch Saigern kupferhaltiger Bleie, namentlich Werkblei, bei langsamem Einschmelzen in eisernen Fig. 390.



Kesseln (Unterharz) oder in besonderen Flammöfen (Fig. 390 u. 391, Freiburger Ofen⁵⁾). A Feuerung mit Unterwindrohr B. C Feuerbrücke. D Herd von 1,7 m Länge und Breite. EF Arbeitsöffnungen. G Sammelsumpf. H Abstichrinne. J Sohlplatte. K Fuchs. L Schornstein. Das ausgefagerte und im Sumpfe G angesammelte Blei wird durch die Rinne H in Formen abgestochen, die kupferreichen Saigerdörner zieht man durch die Arbeitsöffnungen aus.

In 12 Stunden fagert man mit 4 hl Kohlen 12 000 kg Werkblei. In Pribram streicht die Flamme über den 380 cm langen und 140 cm breiten geneigten Herd, steigt über dem Sumpfe durch einen Fuchs empor und zieht über dem Ofengewölbe durch einen Canal zurück, dann nach abwärts zum Schornstein. Bleie mit 0,07 bis 0,10 Proc. Cu geben etwa 6 Proc. Dörner, in welche 80 bis 90 Proc. des Kupfergehaltes übergeführt werden.

b) Durch oxydirendes Schmelzen von antimon- und arsenhaltigen Bleien im Flammofen (Fig. 392 u. 393). A Aschenfall. B Unterwindrohr. C Feuerbrücke mit Luftkühlung. D Windleitung. E Herd von 2,5 m Länge, 2,1 m Breite in der Mitte und 0,5 m Tiefe. F und G Arbeitsöffnungen. H Fuchs. J Schornstein. K Sohlplatte. L Sticheanal.

Das Blei wird bei Dunkelrothgluth andauernd entweder bei Zuführung von Zugluft oder bei viel Antimon von Gebläseluft aus D unter wiederholtem Abziehen der entstandenen Drydruste erhitzt, bis die Oberfläche Regenbogenfarben zeigt. Beim Durchleiten von Gebläseluft durch das Metallbad werden zwar die Unreinigkeiten rascher oxydirt, aber auch viel Blei. Man läßt auch wohl Wasserdampf einwirken, z. B. zu Freiberg, wo man 21 t Einsatz rasch niederschmilzt, die Kräge abzieht, nach Anlassen des Gebläses wiederholt die Kräge abzieht, dann mittelst eines Eisenrohres 15 bis 20 Minuten lang Wasserdampf einleitet, darauf das Blei absticht. In Pribram erhält man von 220 q Einsatz bei 9 q Steinkohlen und 2 cbm Holzkohlen für 100 q eingesetztes Blei 81 Proc. raffinirtes Blei zurück. In Amerika bildet der Flammofenherd eine auf einem Wagen ruhende, mit Chamotte ausgestampfte Eisenpfanne.

c) Durch Oxydationsmittel (Salpeter, Bleiglätte, Bleisulfat), Chlorationsmittel (Chlorblei, Staßfurter Abraumfals, Kochfals und Bleisulfat) oder

¹⁾ Preuß. Zeitschr. 1884, S. 531.

²⁾ Berg- u. hüttenm. Ztg. 1886, S. 434.

³⁾ Berg- u. hüttenm. Ztg. 1885, S. 409.

⁴⁾ Berg- u. hüttenm. Ztg. 1886, S. 373.

⁵⁾ Berg- u. hüttenm. Ztg. 1882, S. 293.

Solvirungsmittel (Natriumalkalien, Soda etc.), welche mit dem geschmolzenen Blei umgerührt kräftig wirken,

Fig. 391.

weiter Salz und Bleisulfat, dann noch Wasserdampf an, wobei weniger Bleikrägen erfolgen. — Zum Füllen der Formen mit dem flüssigen Blei dient zweckmäßig Rossing's Dampfpumpe ¹⁾.

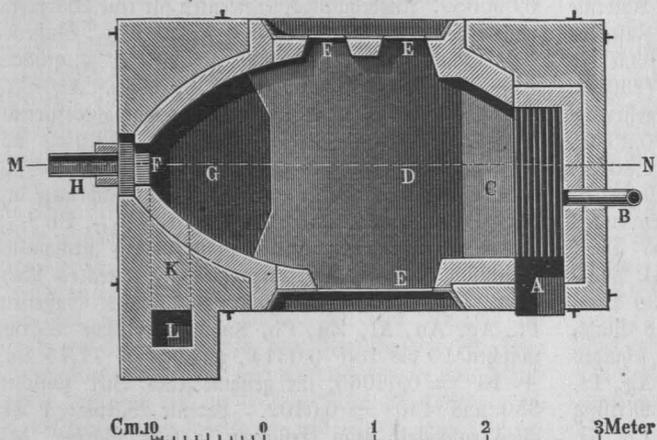


Fig. 392.

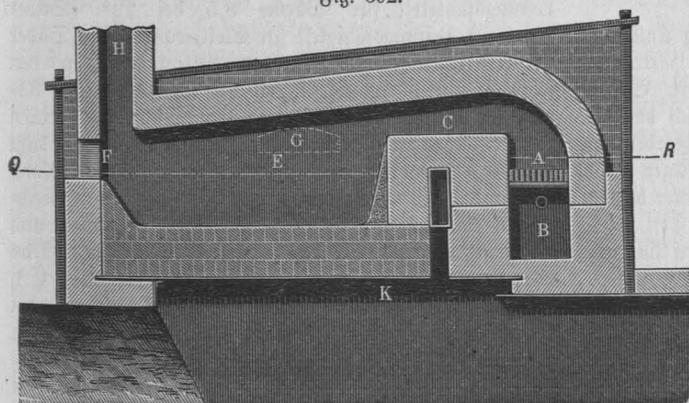
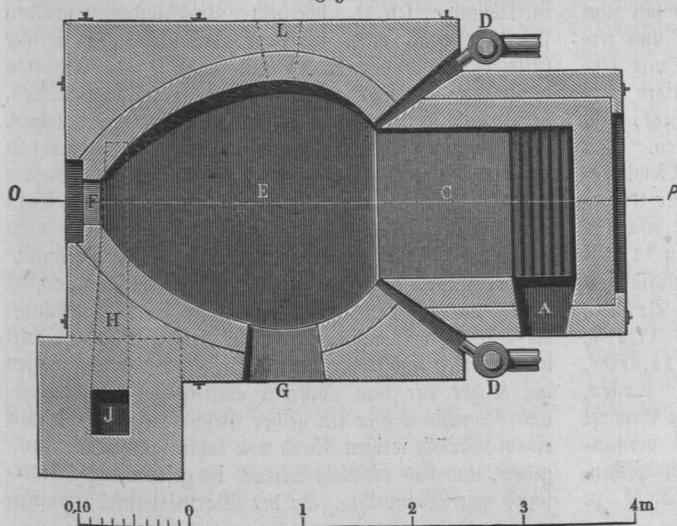


Fig. 393.



aber der einfacheren Behandlung mit Wasserdampf meist gewichen sind. In Rosdjin wendet man z. B. Staß-

Metallisches Blei. Darstellung. Reines Blei erfolgt durch Glühen von reinem Bleioxyd, kohlenstoffsaurem oder oxalstoffsaurem Blei mit Kienruß (Talg, Harz); durch Schmelzen von kohlenstoffsaurem Blei oder Chlorblei mit Cyankalium, oder von schwefelsaurem Blei mit schwarzem Fluß oder Potasche und Mehl; ferner auf nassem Wege durch Einhängen einer Zinkstange in eine verdünnte Lösung von essigsaurem Blei (1 Salz, 1 1/2 concentrirter Essig, 50 bis 100 Wasser), so daß sich diese im oberen Theile der Lösung befindet, wo sich dann zuerst am Zink krystallinische Bleiblättchen ansetzen, sich dann aber von diesem ab zu einem Bleibaum (Arbor saturni) weiter ausbreiten.

Reiches schwefelsaures Blei giebt zwischen Zinkplatten in einer Kochsalzlösung Bleischwamm.

Eigenschaften. Das reine Blei besitzt eine weiße Farbe mit bläulichgrauem Stich (eine bleigraue Farbe), während eine rein weiße, silber- oder zinnweiße Farbe auf Verunreinigungen deutet, und auf dem frischen Bruche starken Metallglanz, läuft aber an der Luft leicht an. Dasselbe ist sehr wenig elastisch (1/10 vom Eisendraht), dehnbar und biegsam, daher leicht zu hämmern und zu dünnen Platten auszuwalzen, aber von geringer absoluter Festigkeit. An Härte allen anderen in den mechanischen Gewerben verarbeiteten Metallen nachstehend, nimmt dasselbe Eindruck vom Fingernagel an und färbt an Händen, Papier und Leinen stark ab. (Härtescala ²⁾) nach Calvert: Staffordshire Rotheisen Nr. 3 = 1000, Stahl 948, Pt 375, Cu 301, Al 271, Ag 208, Zn 183, Au 167, Cd 108, Bi 82, Sn 27, Pb 16; am härtesten sind Osmirid und Chrom, weicher als Blei Tl, Na, K. Härtescala nach Gollner: Pb 1, Sn 2, Hartblei 3, reines, weich geglühtes Cu 4, reines gegossenes Weichkupfer 5, weiche Lagerbronze (85 Cu, 10 Sn, 5 Zn) 6, getempertes Gußeisen 7, feines Schmiedeeisen 8, feinkörniges lichtgraues Gußeisen 9, verstärktes Gußeisen mit 10 Proc. Spänen 10, weiches Flußeisen mit 0,15 Proc. C nicht zu härten 11, Flußstahl mit 0,45 Proc. C ungehärtet 12, desgleichen mit 0,96 Proc. C ungehärtet 13,

¹⁾ Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1885, S. 522; 1886, S. 61, 267.

²⁾ Polyt. Journ. 152, 130 (Calvert); Rück, Techn. Blätt. 1882, S. 181 (Gollner).

Ziegelgußstahl gehärtet und blau angelassen 14, desgleichen gehärtet und violett bis orangegelb angelassen 15, desgleichen strohgelb angelassen 16, harte Lagerbronze (83 Cu, 17 Sn) 17, Ziegelgußstahl glashart 18. Absolute Festigkeit per Quadracentimeter in gegossenem Zustande 63,5 bis 126 (100), bei gewalzten Platten 83,5 bis 273,5 (175), bei Draht 213 bis 232,5 kg (230)¹⁾. Wertheim fand für Draht von 1 mm Durchmesser die Elasticitätsgrenze gezogen zu 0,25, angelassen zu 0,20 kg, das Gewicht beim Zerreißen zu resp. 2,07 und 1,80 kg. Nach Percy ist die Stufenleiter von Metallen und Legirungen hinsichtlich ihrer abnehmenden Dehnbarkeit folgende, und zwar dehnbar durch Stoß und Druck (Hämmern, Pressen, Walzen): Au, Ag, Cu, Al, Phosphorbronze, Messing und Tombak mit bis 30 Proc. Zn, Neusilber, Sn, Pt, Pb, Feinkornisen und Stahl, Zn, gewöhnliche Bronze mit bis 6 Proc. Sn, sehniges Schmiedeeisen, Ni; dehnbar durch Zug: Au, Ag, Pt, Al, Phosphorbronze, Feinkornisen und Stahl, Messing und Tombak mit bis 30 Proc. Zn, Neusilber, Cu, Ni, sehniges Schmiedeeisen, gewöhnliche Bronze mit höchstens 6 Proc. Sn, Zn, Pb.

Gewisse fremde Beimengungen, namentlich Antimon, Arsen, Schwefel und Bleioxyd vermehren die Härte und beeinträchtigen Geschmeidigkeit und Dehnbarkeit. Wegen seiner Weichheit schwierig zu feilen, läßt sich dasselbe nur mit der Raspel bearbeiten; durch Bearbeitung nimmt die Härte nicht merklich zu. Beim Biegen giebt das Blei kein Geräusch, beim Streichen mit einer harten Substanz entsteht ein eigenthümlicher dumpfer Ton, wird aber bei größerer Härte durch Verunreinigungen klingend. Das Blei krystallisirt im octaedrischen Systeme, z. B. wenn langsam geschmolzenes Blei abgekühlt und der flüssige Theil abgegossen wird. Reines Blei zeigt auf dem Bruche ein gleichartiges, nicht krystallinisches Gefüge und auf der Oberfläche ein gleichartiges geschmolzenes Ansehen mit eigenthümlich flockig krystallinischer Zeichnung. Zeigen sich Krystallisationen, so rühren diese von der Ungleichheit des Erstarrens her. Bis fast zum Schmelzpunkte erhitzt, wird das Blei spröde und zerbricht durch Hammerschläge in Bruchstücke mit krystallinisch faferigem Gefüge bei säulenförmiger Absonderung. Bis zu einem gewissen Punkte erhitzt, läßt es sich zu soliden oder hohlen Cylindern pressen. Mit der Reinheit des Bleies nimmt dessen specifisches Gewicht¹⁾ zu. Reich fand für reines Blei 11,370 bei 0° bezogen auf Wasser von 4°, dünn gewalzt 11,354 bis 11,365; Streng 11,395 bei 4°, Matthießen 11,376 bei 14°, Tookey bei 15,5° unter Cyanalium geschmolzen 11,358, dasselbe gehämmert 11,387; Deville langsam abgekühltes und krystallinisches Blei 11,254, schnell erkaltetes 11,363; Korn bei 6° 11,3708, Roberts 11,4, flüssig 10,37. Durch Pressen, Hämmern und Walzen kann sich das specifische Gewicht wahrscheinlich durch Rißigwerden des Bleies vermindern. Man hat beobachtet, daß hohle Bleitropfschen, wahrscheinlich durch Condensation von Bleidampf zu

Bläschen entstanden, auf Roheisen schwammen. Lineare Ausdehnung beim Erwärmen zwischen 0 bis 100° C. für 1° C. = 0,0003005, cubische Ausdehnung für 1° 0,000089. Ausdehnungscoefficienten für eine Wärmezunahme von 0 bis 100° C.: Pb $\frac{1}{351}$, Au $\frac{1}{682}$, Gußeisen $\frac{1}{900}$, Schmiedeeisen $\frac{1}{812}$, Stahl ungehärtet $\frac{1}{927}$, gehärtet $\frac{1}{807}$, Cu $\frac{1}{532}$, Messing $\frac{1}{535}$, Pt $\frac{1}{1100}$, Ag $\frac{1}{524}$, Zn $\frac{1}{340}$, Sn $\frac{1}{516}$. Linearer Schwindungscoefficient: Gußeisen $\frac{1}{96}$, Gußstahl $\frac{1}{72}$, Zn $\frac{1}{80}$, Messing mit 30 Proc. Zn $\frac{1}{62}$, Geschützbronze mit 10 Proc. Sn $\frac{1}{130}$, Glockenbronze mit 20 Proc. Sn $\frac{1}{65}$, Statuenbronze mit 86 Cu, übrigens Sn und Zn $\frac{1}{77}$, Sn $\frac{1}{147}$, Pb $\frac{1}{92}$. Widerstandsfähigkeit gegen Abnutzung durch mechanische Einflüsse: Gußstahl, siliciumarmes abgeschrecktes Roheisen, Schmiedeeisen, langsam abgekühltes Gußeisen, Pt, Ag, Au, Al, Zn, Pb, Sn. Specifische Wärme zwischen 10 bis 100° 0,0314, zwischen - 77,75 und + 10° = 0,03065, für geschmolzenes Blei zwischen 350 und 450° = 0,0402. Latente Wärme: 1 Th. Blei entwickelt beim Erstarren so viel Wärme, daß 5,369 Th. Wasser davon 1° erwärmt werden. Leitungsfähigkeit für Wärme 8,5 bei 12° (Silber = 100), Leitungsfähigkeit für Electricität 10,7 (Silber = 100). Beim Reiben des Bleies zwischen den Fingern entsteht ein eigenthümlicher Geruch. Die Adhäsion zweier an einander gepreßter Stücke mit reinen Schnittflächen ist sehr groß und schwammiges Blei läßt sich unter einer starken Presse zu einer soliden Platte vereinigen. Gewisse Holzwespen (*Sirex gigas*) durchbohren Bleiplatten z. B. der Schwefelsäurefabriken, und die Köcher zeigen eine rauhe feingekerbte Oberfläche. Das Blei schmilzt bei 335° C. (nach Anderen bei 326° C.), also noch vor dem Glühen, zeigt in diesem Zustande bei Luftabschluß eine weiße Farbe, sowie schönen glatten Spiegel und fließt mit convexer Oberfläche; bei Luftzutritt überzieht es sich mit einer regenbogenfarbigen Haut, welche bei höherer Temperatur in graues Suboxyd, Pb₂O, dann in gelbes Dryd, PbO, und zuletzt in Mennige, Pb₃O₄, übergeht; Unreinigkeiten scheiden sich in Gestalt einer trockenen oder schlackigen Kruste (Bleired) oberflächlich ab und schon $\frac{1}{3000}$ Antimon begünstigt die Drydation. Durch rasches Abkühlen, namentlich wenn bei höherer Temperatur geschmolzen, sowie bei wiederholtem Umschmelzen durch Aufnahme von Bleioxyd wird das Blei härter, minder geschmeidig und dehnbar, aber dem Drucke widerstehender und fließt nicht mehr mit convexer Oberfläche, sowie auch nicht bei einem Gehalt an Schwefel. In heller Rothglühige verdampft das Blei bei Luftzutritt, bei Luftabschluß ist es unter der Weißglühige nicht merklich flüchtig; die Dämpfe verwandeln sich unter dem Einfluß der Luft in Bleioxyd und kohlen-saures Blei. Beim Schmelzen auf Kohle vor dem Löthrohr entsteht im Drydations- und Reductionsfeuer ein gelber Beschlag von Dryd, mit einem bläulich weißen Rand von kohlen-saurem Blei umgeben, und das erkaltete Metall ist geschmeidig (Unterschied von Wismuth). In der Wärme dunkel citronen-

¹⁾ Bach, zulässige Belastung von Blei gegenüber Druckbeanspruchung in Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ingen. 1885, Bd. 29, S. 629. Ledebur, Verarbeit. d. Metalle auf mech. Wege 1877, S. 20, 326.

¹⁾ Berg- und hüttenm. Ztg. 1877, S. 171 (Schweitzer's Formel); Jahresber. d. chem. Technol. 1880, S. 187 (Korn's Formel); Polyt. Journ. 244, 168 (Roberts).

gelb, wird der Beschlag unter der Abkühlung schwefelgelb und verändert, mit der Reductionsflamme angeblasen, seine Stelle mit azurblauer Färbung der ersteren. Legt man nach Merz auf den erkalteten Beschlag etwas Jod¹⁾ und bläst mit schwacher Flamme den Joddampf über ersteren hinweg, bis die Probe und ihre unmittelbare Umgebung wieder glüht, so färbt sich der Beschlag von Jodblei brennend citrongelb und in den äußeren Partien papageigrün. Statt Jod empfiehlt Haanel Jodwasserstoffsäure, Wheeler und Luedeking Jodtinctur, Casamajor Silberjodid, mit welchem die bleihaltige Substanz mit etwas Holzkohle zu einem Teige angemacht und am offenen Ende einer Glasröhre erhitzt wird. Auch ist Jodphosphor und von Luedeking Jodschwefel auf einem Gipsplättchen empfohlen. Man kann die Reinheit des Bleies vor dem Löthrohr auf Kohle an der Entstehung von Regenbogenfarben beim Einschmelzen erkennen. Bei einem Antimon- oder Arsengehalt erscheint die matte Oberfläche schwärzlich grau, es entsteht Antimonbeschlag und Arsen läßt sich am Geruche erkennen. Bei der Prüfung nach Bunsen's Verfahren (s. Löthrohr) färbt das Blei die Leuchtgasflamme fahlblau; Reductionsbeschlag schwarz, matt oder spiegelnd; Drydbeschlag hell ochergelb ohne Reaction auf Zinnchlorür und salpetersaures Silber; Jodidbeschlag eis bis citrongelb, nicht löslich beim Behauchen und Befeuchten, durch Anblasen mit Ammoniak verschwindend und beim Erwärmen wieder zum Vorschein kommend. Sulfidbeschlag braunroth bis schwarz, durch Anblasen und Befeuchten mit Schwefelammonium nicht löslich; giebt im Kohlenstäbchen mit Soda ein graues, sehr weiches, ductiles Metallkorn, in verdünnter Salpetersäure löslich und aus der Lösung durch Schwefelsäure fällbar.

Auf Aluminiumblech²⁾ bei Benutzung eines Kohlenstückchens entsteht nach Noß ein Beschlag mit bräunlichem Kern, welcher nach der Probe zu hellgelb, nach der entgegengesetzten Seite citronengelb abschattirt ist.

In trockener atmosphärischer Luft bleibt das Metall unverändert, erleidet aber in feuchter Luft eine Drydation, läuft regenbogenfarbig an und erhält eine graue, matte Haut. In destillirtem Wasser giebt Blei bei Zutritt von Luft und Ausschluß von Kohlensäure in kurzer Zeit weißes Bleioxydhydrat, zuweilen in weißen Schuppen, in nicht unbedeutender Menge in Wasser löslich, so daß dasselbe durch Schwefelwasserstoff gebräunt oder geschwärzt wird. Ein geringer Gehalt des Wassers an gewissen fremden Substanzen (doppelt kohlensaures Calcium, schwefelsaures Calcium, salpetersaure Salze aber nur in größerer Menge) hindert die Erzeugung des Hydrates, während wieder andere Substanzen (faulende organische Stoffe, Chloride, Ammoniak, salpetersaures Ammonium etc.) die Löslichkeit befördern. Nach den Untersuchungen von Muir³⁾ begünstigen salpetersaure Salze in reinem Wasser die auflösende Wirkung

des letzteren für Blei, während eine solche beeinträchtigt wird am meisten durch Carbonate, etwas weniger durch Sulfate und noch weniger durch Chloride. Kommen Nitrate, Sulfate und Carbonate gleichzeitig im Wasser vor, so kann die besondere Einwirkung der Nitrate entweder ganz aufgehoben oder doch sehr geschwächt werden. Nach Christison¹⁾ corrodirt das reinste Wasser das Blei am stärksten und es entsteht ein Carbonat von gleichmäßiger Zusammensetzung. Alle Salze vermindern diese Wirkung, manche verhindern sie oft schon in geringen Mengen. Die Menge jedes Salzes, welches zur Verhinderung der Wirkung nöthig ist, steht nahezu im umgekehrten Verhältniß der Löslichkeit der Verbindung des Bleioxydes mit der betreffenden Säure. Nach Wagner²⁾ wird Blei bei Zutritt kohlensäurefreier Luft stark angegriffen von Natriatron, bedeutend von Kalkwasser, weniger durch Chlornatrium, Chlorkalium, Chlormagnesium, Salpeter und Salmiak, noch weniger durch destillirtes Wasser, gar nicht durch kohlensaures Kalium und Natrium. Bei Zutritt von Kohlensäure und Luft wirkt Chlormagnesium am stärksten, dann Salpeter, Chlorkalium und Chlornatrium, weniger destillirtes Wasser und Salmiak; schwefelsaures Kalium ist ohne Wirkung. Nach Himly greift destillirtes Wasser Blei schon nach einigen Stunden an; Brunnenwasser und selbst Meerwasser wirken wenig oder gar nicht, indem deren Gehalt an Sulfaten einen schützenden Ueberzug von Bleisulfat bildet; auch völlig luftfreies Wasser wirkt nicht. Behuf Ausmittlung eines Bleigehaltes in Trinkwasser hat man die Schärfe verschiedener Reagentien verglichen und dabei gefunden, daß mit chromsaurem Kalium 1 Th. Metall in 4000000 Th., mit Schwefelwasserstoff in 10000000 Th. Wasser nachzuweisen ist³⁾. Man untersucht wohl Wasser auf seine Reinheit durch Einstreuen von frisch gefällten Bleispänen; bei reinem Wasser entsteht eine Trübung, bei unreinem nicht. Wirken Wasser und gewöhnliche kohlensäurehaltige Luft anhaltend auf Blei ein, so entsteht erst Bleioxydhydrat, dann eine sich in feinen, weißen, fettglänzenden Schuppen absetzende Verbindung von Bleioxydhydrat mit kohlensaurem Blei, nach sehr langer Zeit kann sich rothes Superoxyd bilden. Außerst rasch oxydirt sich schwammförmiges Blei. Luft- und Wassermörtel⁴⁾ wirken auf Blei corrodirend und sind in dieselben einzubettende Bleiröhren mit einer Gipschicht zu umgeben. Dele⁵⁾ mit feinzerteiltem Blei in Verbindung oxydiren sich rasch. In Weißglühhitze, nicht in Rothglühhitze, wird Wasser vom Blei langsam unter Entwicklung von Wasserstoffgas und Entstehung von Bleioxyd zerlegt.

Als bestes Lösungsmittel für Blei verwendet man etwas verdünnte erwärmte Salpetersäure, welche aber keine Schwefel- oder Salzsäure enthalten darf; in concentrirter Salpetersäure löst sich das Blei zwar auch,

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 101, 269 (Merz); Chem. Ztg. 1885, Nr. 28, 53 (Haanel). Berg- und hüttenm. Ztg. 1885, S. 167 (Wheeler); 1886, S. 107 (Wosser); 1887, S. 63 (Schnauß); 1887, S. 31 (Luedeking); Chem. Ztg. 1885, S. 501, 942 (Casamajor).

²⁾ Berg- und hüttenm. Ztg. 1881, S. 459.

³⁾ Polyt. Journ. 223, 649.

¹⁾ Berg- und hüttenm. Ztg. 1873, S. 224.

²⁾ Bayer. Ind.- und Gem.-Ztg. 1876, S. 129 (Wagner); Chem. Ztg. Repert. 1886, Nr. 29 (Tidy); Zeitschr. f. analyt. Chem. 24, 126.

³⁾ Polyt. Journ. 260, 46.

⁴⁾ Polyt. Journ. 245, 35.

⁵⁾ Polyt. Journ. 248, 302.

aber das gebildete salpetersaure Blei ist in derselben schwer löslich und giebt einen weißen Bodensatz, der sich dann auf Zusatz von Wasser löst. Nach Drenckmann bietet eine Legirung von 80 Pb und 20 Sb der Einwirkung starker Säuren den größten Widerstand. (Gells¹⁾ verwendet antimonhaltiges Blei zu Concentrationsgefäßen für Säuren. Von Chlorwasserstoffsäure²⁾ wird das compacte Metall nur in der Hitze wenig unter Wasserstoffentwicklung angegriffen, desgleichen in concentrirter Schwefelsäure³⁾; bei der Abkühlung oder bei Zusatz von Wasser scheidet sich schwefelsaures Blei aus; pulverförmiges Blei wird von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure in Chlorid resp. Sulfat verwandelt. Nach Calvert und Johnson wird das Blei von Schwefelsäure um so mehr angegriffen, je reiner dasselbe ist; Säure von 50° B. löst 30 Mal weniger als solche von 66° B.; solche von 63° B. wirkt in der Siedhitze noch nicht merklich auf Blei, 66-grädige in der Kälte wenig, aber bei 200° schon stark. Der Schmelzpunkt des Bleies ist etwas niedriger, als der Siedepunkt der Säure (338°). Hasenclaver bestätigt, daß reines Blei, wie es namentlich neuerdings bei der Entsilberung des Werkbleies mit Zink erfolgt, bei niedrigerer Temperatur zerlegend auf Schwefelsäure einwirkt, als mit etwas Antimon versetztes Blei. Es entwickeln sich bei höherer Temperatur Wasserstoff und Schwefelwasserstoff und es kann sich bei Entstehung und Umsetzen von schwefliger Säure mit letzterem Schwefel ausscheiden. Während aus der Zinkentilberung stammendes reines Blei mit chemisch reiner Schwefelsäure von 54° B. schon bei 40° C. schwach, bei 80° aber ganz deutlich Gase entwickelte, wurden solche Gase bei mit etwas Antimon versetztem Blei erst bei 85° merklich und bei 140° stärker wahrnehmbar. Bei einem Arsengehalt der Säure scheidet sich Schwefelarsen aus. Nach Cookson greift starke Schwefelsäure bei hoher Temperatur antimonhaltiges Blei stärker an, als reines Blei, schwächere Säure bei niedrigerer Temperatur ersteres weniger stark. Mit Kupfer und Antimon legirtes Blei erleidet nach Glover in Schwefelsäure einen größeren Verlust, als reines Blei. Nach Papier wird Blei bei gewöhnlicher Temperatur von concentrirter Schwefelsäure unter Entwicklung von Wasserstoff angegriffen in solchem Maße, daß die Verschiedung der Säure in dicht verschlossenen Bleigefäßen gefährlich ist, indem zuerst die Gefäße aufgetrieben und dann zersprengt werden. Blei mit 0,3 bis 0,5 Proc. fremden Bestandtheilen wird widerstandsfähiger. Beim Erhitzen in Chlorgas entsteht Chlorblei. Essigsäure löst Blei leicht auf, sowie auch schwache Pflanzensäuren⁴⁾, Wein, Bier, fäuerliche Fruchtsäfte, Alkalien u. die Oxydation des

Metalles an der Luft begünstigen und damit lösliche Verbindungen geben. Auf Holz, namentlich Eichenholz, liegende bleierne Dachrinnen werden leicht corrodirt, wenn sie nicht eine Unterlage von Filz erhalten. Aus neutraler Lösung wird das Blei durch den elektrischen Strom¹⁾ theils als Metall am negativen Pole, theils als Superoxyd am positiven Pol abgeschieden.

Das Blei ist in seinen Verbindungen giftig²⁾ und wird von keinem anderen Gift in der Langsamkeit und Dauer, aber in Sicherheit der schleichenden Wirkung übertroffen, mag dasselbe in Folge Einathmens oder Aufsaugens bleihaltiger Dämpfe und Flüssigkeiten in den thierischen Organismus übergehen. Bei seiner langsam und deshalb um so unmerklicheren Wirkung werden dadurch herbeigeführte Zufälle häufig ganz anderen Ursachen zugeschrieben, während sie z. B. durch den Genuß bleihaltigen Wassers oder den Gebrauch von mit Bleioxyd glazirten Speisegeräthschaften³⁾ (s. Thonwaaren), bleihaltiges Haarfärbemittel u., veranlaßt werden. Die Bleisalze bilden mit Bestandtheilen der Säfte im Organismus unlösliche oder schwer lösliche Salze, welche die mikroskopisch kleinen Canäle verstopfen und durch Bedeckung der Zellenwände die Osmose unmöglich machen; selbst äußerliche Anwendung von Bleipräparaten (Bleiwasser, Bleisalbe, Bleiliniment) kann in geringem Umfange Intoxicationen erst nach mehreren Tagen hervorbringen. Namentlich verbindet sich das Bleioxyd mit den Eiweiß- und Schleimabsonderungen der davon berührten Häute, vermindert die Absonderungen, wirkt austrocknend und geht auch theilweise ins Blut über. Der erste Grad einer Bleivergiftung, wo nur kleine Mengen des Metalles in den Körper kommen, aber andauernd, giebt sich in bleichem Ansehen, in einer Verminderung aller thierischen Ab- und Aussonderungen zu erkennen, ganz besonders in den schleimabsondernden Flächen der Luftwege und des Darmcanals, und bei anhaltender Wirkung des Bleies findet eine gleiche Wirkung auf die auskleidenden Schleimflächen der Harn-

¹⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 14, 347 (May); 19, S. 1 (Ludow.); Preuß. Zeitschr. 20, 48 (Mansfeld); Berg- und hüttenm. Ztg. 1878, S. 382 (Riche); Polyt. Journ. 226, 112; 239, 308 (Parodi und Mascazzino).

²⁾ Literatur über Bleikrankheiten u.: Transquerel des Plantes die gesammten Bleikrankheiten, deutsch von Frankenberg, Quedlinburg 1862. Weickert, über die Krankheiten der Bleihüttenarbeiter in Hartmann's Allgem. Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 1862, Nr. 41, 43. Brockmann, metallurgische Krankheiten des Oberharzes 1851. Pappenheim, Handb. der Sanitätspolizei 1870. Derselbe, die bleiernen Utensilien für den Hausgebrauch, Berlin 1868. Le Févre, de l'emploi des cuisines destillatoires dans la marine. Schädlichkeit der Bleiweißfabrikation in Hannov. Mittheil. 1867, Heft 1, S. 57. Jager, Handb. der pharm. Praxis, 1880, 2, S. 725; Ergänzungsband 1883, S. 1012. Leyendecker in Berg- und Hüttenm.-Ztg. 1884, S. 83. Hirt, Gewerbskrankheiten. Heizerling, die Gefahren und Krankheiten in der chemischen Industrie und die Mittel zu ihrer Verhütung und Beseitigung, Halle 1885, Heft 1 (Blei). Schädlichkeit für Pflanzen in Polyt. Journ. 253, 536. Schädlichkeit beim Glaziren der Thonwaaren in Thonindustr.-Ztg. 1886, S. 15. Reichel, Ver. über die Brüffel. Ausstell. Berlin 1877, S. 75.

³⁾ Thonindustr.zeitg. 1883, Nr. 37; Berg- und hüttenm. Ztg. 1883, S. 529.

¹⁾ Polyt. Journ. 255, 491.

²⁾ Chem. Industr. 1885, S. 22 (Sharples).

³⁾ Polyt. Journ. 167, 358 (Calvert und Johnson); Ver. chem. Ges. 5, S. 502 (Hasenclaver); ebendasselbst 6, 191 (Wiegell); Berg- und hüttenm. Ztg. 1875, S. 136 (Bauer); 1874, S. 395 (Mallard); 1881, S. 64 (Papier); 1884, S. 53. Jahresber. d. chem. Techn. 1882, S. 264; Polyt. Journ. 264, 251 (Cookson und Glover); Nachweisung im Thierkörper in Zeitschr. f. analyt. Chem. 21, 470 (Lehmann).

⁴⁾ Ztschr. f. analyt. Chem. 25, 255.

und Sexualorgane und auf die Absonderung der Haut statt. Das Zahnfleisch zeigt einen schiefgrauen oder lividen Saum (wie derselbe auch bei Mercurialvergiftungen vorkommt), Zunge und Unterkiefer schwellen an, es tritt Stuhlverstopfung und Appetitlosigkeit ein. Kommen beim zweiten Grade größere Bleimengen, sei es binnen kurzer Zeit oder erst nach und nach, in den Körper, so tritt eine allgemeine Secretionshemmung ein, es zeigt sich eine stark contrahirende Wirkung auf alle Weichgebilde und festweichen Theile, die Resorption wird gehemmt. Es offenbart sich dieses an den drüsigen Gebilden, den Saugadern und Venen, im Haut- und Muskelgewebe, wodurch eine Verminderung ihrer Empfindlichkeit hervorgebracht wird, die in Contraction und Lähmung übergeht. Die Hautfarbe wird gelb, es zeigt sich Schlaflosigkeit und Kopfschmerz. Haben, und dieses ist der dritte Grad, entweder größere Gaben eines löslichen Bleisalzes auf einmal oder die bloß relativ stärkeren eine längere Zeit hinfort auf den Körper eingewirkt, so treten entweder acute oder chronische Erscheinungen auf. In ersterem Falle folgen dieselben mit der größten Heftigkeit schnell auf einander, das Gehirn, Rückenmark und ganze Nervensystem sind sehr ergriffen, es treten Convulsionen, Zittern an Hand, Zunge und Lippe, Gedächtnißschwäche, Muskelschwäche und Irreden, auch wohl acute Manie ein, und es kann, wenn nicht rasch ärztliche Hülfe geschafft wird, der Tod binnen kurzer Zeit erfolgen. Bei der chronischen Bleivergiftung (Hüttenkaze oder Malerkrankheit, Tabes saturnina), schon von Hippokrates gekannt, findet ein allgemeiner Austrocknungs- und Verschrumpungsproceß statt; Dürre und Trockenheit herrscht im Munde und im ganzen Darmcanal, in den Athmungswegen und auf der pergamentenen Hautfläche des Körpers. Der Appetit ist schwach, Druck und Schwere im Unterleib und Magen, heftige Verstopfung, nach dem Rückgrate eingezogene Bauchdecken und in der Gegend des Nabels heftige kolikartige Schmerzen (Colica saturnina). Der Puls wird klein und langsam, oft beschleunigt; das Nervensystem beginnt zu leiden, die Bewegungs-, Empfindungs- und Gefühlsnerven sind atonisch, der Körper verschrumpft immer mehr und mehr und endlich erlischt unter heftigen Convulsionen das Leben. Es kann ein Zeitraum von mehreren Jahren hingehen, ehe bei der chronischen Bleivergiftung diese Stadien durchlaufen sind. Es dürfte kaum ein Leiden geben, welches mit so herzerreißenden Mitgefühlen die Nahestehenden erfüllt, wie die ausgebildete Bleikolik, geschweige denn ihre mannigfachen für das ganze Leben unheilvollen Folgen. Glücklicher Weise tritt diese Krankheit, an welcher, außer Hüttenleuten, die Arbeiter in Fabriken von Mennige, Bleiweiß, Bleizucker, Chromgelb zc. leiden können, in ihrer ganzen Heftigkeit jetzt weit seltener auf, als früher; zwar hat die Heilkunst viel gethan, durch passende Lebensweise (Nehmen von Schwefelbädern, Genuß von mehr fetten als sauren Speisen und von viel Milch, wohl 1 Liter pro Tag) kann man sich etwas schützen, aber die Wissenschaft bietet noch kein sicheres Mittel, welches den Organismus gegen die Einwirkung der Bleipräparate schützt, weshalb das Bestreben momentan darauf gerichtet sein muß, die

Intoxicationsgefahr selbst dadurch zu beseitigen, daß bei allen Manipulationen mit Bleistoffen, welche Staub oder Dampf erzeugen, Einrichtungen getroffen werden, welche gegen das Eindringen derselben in die Athmungsorgane des Arbeiters schützen. Es läßt sich zur Zeit die Frage noch nicht beantworten, weshalb das Blei bei dem Einen auf die Verdauung, bei dem Andern auf die Nerven, bei wieder Andern auf die Muskeln oder aufs Gehirn wirkt.

Als Mittel gegen Bleivergiftungen¹⁾ sind empfohlen: schwefelsaure Alkalien, frisch gefälltes Schwefeleisen, Gerbsäure und Opium, auf amerikanischen Bleihütten Kochsalz täglich drei Mal 4 g in concentrirter Lösung nebst viel Milch zu nehmen, oder eine Mischung von 1,4 g schwefelsaurem Magnesium, 2 Tropfen verdünnter Schwefelsäure, 3 Tropfen Spirit. aether. nitr. und 18 g Wasser, alle 2 bis 3 Stunden zu nehmen, so lange die Arbeiter den Bleidämpfen ausgesetzt sind; auf ober-schleifischen Hütten Pillen aus Schwefelblumen, Magnesia und Milchzucker bei Entbehrung von Branntwein und bei guter Ernährung; in Bleiweißfabriken regelmäßige tägliche Verabreichung von 1 Löffel Leberthyan oder Milch oder Sennesblätterthee mit Glaubersalz; statt des früher angewandten Ricinusöls schwefelsaures Magnesium in wöchentlichen Gaben von 10 g; ferner Schwefelsäurelimonade, bestehend aus 20 g Glaubersalz, 2 g verdünnter Schwefelsäure, 100 g Zucker und 1 bis 2 Liter Wasser. Müssen die unbeschützten Hände mit gelösten Bleisalzen in Berührung kommen, so reibt man sie zweckmäßig mit Petroleum oder Fett ein. Hat eine acute Vergiftung stattgefunden, so wendet man rasch wirkende Brechmittel, z. B. Zinovitriol, an; sind solche nicht zur Hand, so nimmt man bis zur Ankunft des Arztes Einweißlösung, Milch, Seifenwasser und schleimige Getränke. Jodkalium und Jodeisen sind vorzügliche Gegenmittel.

Die stärksten Dosen an essigsaurem Blei z. B., welche der Arzt einem erwachsenen Menschen zum innerlichen Gebrauch verschreiben darf, es sei denn, daß er ein Ausrufungszeichen hinzufügt, sind 0,06 g als Einzeldose und 0,4 g als Gesamtdose auf einen Tag.

Ueber die Schädlichkeit des Wassers aus Bleiröhren²⁾ liegen eine ganze Anzahl Beispiele vor. Le Fevre führte 170 Erkrankungen auf Schiffen auf den Genuß bleihaltigen Wassers zurück und wies nach, daß das destillirte Meerwasser am meisten geeignet sei, Bleimetall anzugreifen. Die bleiernnen Köpfe an den Siphons sind nicht ungefährlich. Nach Dr. Angus Smith kann schon $\frac{1}{40}$ Grain Blei per Gallon (0,36 mg pro Liter) für viele Personen schädlich sein, während andere

¹⁾ Berg- und hüttenm. Ztg. 1881, S. 144, 442; 1882, S. 119, 287; 1883, S. 103; 1884, S. 81.

²⁾ Wochenchr. d. Ver. deutsch. Ing. 1877, Nr. 30 (Fischer). Fischer, Chem. Technologie des Wassers S. 302, 319. Deutsche Ind.-Ztg. 1875, S. 279 (Kaiser). Dingl. Journ. 238, 435 (Roques). Industr. Bl. 1886, S. 359 (Reichardt). Dingl. Journ. 258, 427 (Fischer). Deutsche Bauzeit. 1887, S. 45; Ztschr. d. Ver. deutsch. Ingen. 1887, S. 114 (v. Knorre). Glaser's Ann. 1885, S. 124; 1886, S. 114. Nachweisung des Bleies im Trinkwasser mit Cochennillblüthe in Ver. d. deutsch. Chem. Ges. 1884, S. 182. Mitrochemischer Nachweis in Fres. Ztschr. 1886, S. 538.

durch $\frac{1}{10}$ Grain (1,43 mg pro Liter) nicht afficirt werden. Oscar Calvert fand in Wasser von Manchester, welches sich der Gesundheit nachtheilig erwiesen hatte, $\frac{1}{10}$ bis $\frac{3}{10}$ Grain Blei per Gallon (1,43 bis 4,29 mg pro Liter), Macadam in Wasser zu Edinburgh $\frac{1}{400}$ Grain im Gallon (0,036 mg pro Liter). Nach Hager geben stets gefüllte Bleiröhren kein Blei ab, wohl aber nicht ganz oder zeitweilig gefüllte. Steiner fand in Wasser aus einer 30 m langen Bleileitung des hygienischen Institutes in Budapest folgende Bleimengen im Liter: nach reichlichem Auslaufen unter raschem Strömen 0,085 mg, unter langsamem Strömen 1,04 mg, 24 Stunden, 48 Stunden, 7 Tage und 1 Monat im Rohre gestanden, resp. 1,224, 1,7, 3,25, 4,7 mg. Die für den menschlichen Organismus als unschädlich zulässige Maximalbleimenge beträgt 0,7 mg im Liter. Fischer redet den Bleiröhren das Wort, welche nur, wenn sie neu sind, Blei an Wasser abgeben, sich aber bald mit einer unlöslichen Kruste überziehen; sonst wendet man zweckmäßig verzinnte Eisenrohre oder mit Eisenmantel umgebene Zinnrohre an. Kaiser fand in 1 hl weichem Wasser, welches über einem Bleirohre gestanden hatte, 0,55 g Blei. Eine eigenthümliche Zerstörung von Bleiröhren aus Kalt- und Heißwasserleitungen ist von Riley und Hill beobachtet. Röhren aus Blei-Zinnlegirungen werden stärker angegriffen, als solche aus reinem Blei. Während nach Bauquelin und Proust Essigsäure wenig oder gar nicht auf mit Zinn legirtes Blei wirken soll, so findet nach Pleischl's Versuchen je nach dem Bleigehalt der Legirung stets eine Auflösung von mehr oder weniger Blei — immer aber genug, um auf die Dauer schädlich zu wirken — neben Zinn statt. Zu Nantes ist eine Vergiftung durch Anwendung von Kochgeschirren vorgekommen, welche nach Bobiere neben Zinn 28 Proc. Blei, Zinn 10 Proc. enthielten. Eine Legirung von 25 Proc. Zinn, 30 Proc. Blei und 45 Proc. Zinn liefert eine Verzinnung, welche äußerlich der mit feinem Zinn hergestellten gleicht. Da auch Fette sich mit Bleioxyd verbinden (Bleipflaster), so ist es unstatthaft, für den Speisegebrauch zu verwendende Oele durch Digestion mit Bleioxyd oder Ausstellen in bleiernen Gefäßen zu klären. Chlorblei als Schminke verwandt, wirkt langsam zerstörend auf die Haut. Nach K ö s e r scheint der rein mechanische Gebrauch des Metalles kaum weniger gefährlich zu sein, als der chemische (Krankheiten von Feilenhauern und Arbeiterinnen in Buntpapierfabriken, sowie von Bernsteinklebern, welche Bleiplatten als Unterlagen gebrauchen, von mit Herstellung von Bleiacumulatoren beschäftigten Arbeitern). Bleivergiftungen sind u. A. noch vorgekommen beim Genuße von Brot und Mehl aus Mühlstein, in denen die Mühlsteinlücken durch Ausfüllen mit Blei beseitigt waren; in Folge einer Flintenkugel im Organismus; durch Flaschenpöhlen mit Schrot; durch in bleihaltiges Stanniol eingehüllten Rochefortkäse, durch den Genuß bleihaltigen Bieres, mit Mennige gefärbter Oblaten, durch bleihaltige Haarfärbungsmittel ¹⁾ u. Blake²⁾ hat folgende Reihenfolge

für die Giftigkeit der Metallsalze aufgestellt: Au 1, Fe₂O₃ 2, Yt 3, Ce₂O₃ 4, Al 5, Pd 6, Di 7, Glu 8, La 9, Pt 10, Ag 11, Th 12, CeO₂ 13, Ba 14, Cd 15, Pb 16, Ca₂ Sr 17, Ru 18, Cu 19, Co 20, Zn 21, Ni 22, FeO 23, Sr 24, Ca 25, Mg 26, Li 27. Die Nitrate sind giftiger als die Chloride.

Anwendung. Die Verarbeitung des Bleies ¹⁾ kann geschehen:

1) auf mechanischem Wege durch Gießerei ²⁾ und zwar durch solche allein (Kunstguß, Flintenkugeliguß) oder in Verbindung mit einer Streckerei der Gußstücke (Herstellung von Blech, Draht, Röhren). Obgleich wegen seines niedrigen Schmelzpunktes zur Gießerei sehr geeignet, treten einer allgemeineren Verwendung der Gußwaaren die Weichheit und geringe Festigkeit des Bleies entgegen, weshalb man dasselbe wohl mit anderen Stoffen (Antimon, Zinn) verfest.

a) Kunstguß. Behufs Herstellung von Statuen wird das Original aus Thon oder Gips partienweise mit Gips umgossen, somit eine Hohlform aus einzelnen Stücken gebildet, welche nach dem Wegnehmen des Originals innen gestirnt und mit heißer starker Leimlösung vollgegoßen wird. Das aus der Form herausgenommene Leimmodell dient nach gelindem Trocknen und Ueberziehen mit Leimstirn zu Herstellung einer Hohlform aus einem Gemisch von Ziegelmehl, feinem Formsand, Gips und Wasser, welches partienweise, aber in einer geringen Anzahl von Theilstücken, aufgetragen wird, indem die elastischen Leimpartien sich leicht herausziehen lassen. Die bei gelinder Hitze getrocknete Gipsform wird an der Innenseite mit Thon- oder Wachsplatten von solcher Dicke ausgekleidet, als der Guß stark werden soll, und behuf Herstellung eines Kernes mit obigem Sand-Gips-Gemisch ausgefüllt. Nach dem Abnehmen der Form vom Kern zerstört man die Thon- oder Wacheinlage, setzt die Form über den Kern und gießt das Blei in den Zwischenraum beider ein. Nach dem Erstarren zieht sich das Blei stark zusammen. — Auch gießt man das Blei, nachdem dasselbe so weit abgefüllt ist, daß ein darauf gebrachter Hohlspan oder Papierstreifen nicht anbrennt, sondern nur verkohlt, in geschwärzte und getrocknete Sandformen mit verlorenem Kopfe. Bei Herstellung von Legirungen für Lagermetalle, z. B. mit Kupfer, schmilzt man beide Metalle für sich und gießt das Blei unter stetem Umrühren ins Kupfer.

b) Gewehr kugeln. Eiserne zweitheilige Formen von der Gestalt einer Zange, deren dicker Kopf die Kugelform enthält, werden entweder mittelst Schmelzlöffels gefüllt oder man schöpft durch Eintauchen des Kopfes ins Blei dasselbe ein. Weniger zweckmäßig kneipt man den Gießzapfen mit einer Zange ab, als mit einer aus zwei bogenförmigen Schneiden versehenen Vorrichtung. Dieselben bewegen sich dergestalt gegen einander, daß der Halbmesser des von ihnen beschriebenen

¹⁾ C. Richter, Zinn, Zinn, Blei, 1833, Wien, Hartleben.

²⁾ Geschichtliches in Rarmarsh, Geschichte der Technologie 1872, S. 302. Rarmarsh-Hartig, mech. Technol. 1, 117. Hoyer, mech. Technol. 1878, S. 125.

¹⁾ Chem. Ztg. 1883, Nr. 24.

²⁾ Industriebl. 1881, Nr. 1.

Bogens dem Kugelhalbmesser gleich ist, die Kugel aber in dem Mittelpunkt dieser Bewegung festliegt. Um die Kugeln dicht zu machen, werden sie zwischen stählernen Schenkeln mit halbkugelförmigen Vertiefungen von kleinerem Durchmesser, als die Kugeln, gepreßt. Neuerdings werden die Kugeln für Militärgewehre meist aus gepreßten und gewalzten Bleistangen in der Weise hergestellt, daß man letzteren in einer Pressmaschine die Gestalt eines 0,9 bis 1,2 m langen dünnen Bandes giebt, auf dessen zwei Flächen die halbkugelförmigen Erhöhungen einander gegenüber hervorragen. Dann werden in einem Durchschnitt die Kugeln herausgeschnitten und das durchlöchernde Band fällt herab.

Kleinere Eisengeschosse werden dadurch verbleit, daß man sie mit Salznatrium beizt, angewärmt in geschmolzenem Zink und dann in Blei eintaucht; größere Langgeschosse werden in horizontaler Richtung auf einer in Rotation versetzten Achse befestigt und in flüssigem Zink umdrehen gelassen, welches sich auf geschmolzenem Blei befindet. Während des Rotirens drückt man ein Stück Salznatrium gegen die außerhalb des Bades befindliche Oberfläche. Nach dem Verzinken werden die Geschosse in eisernen Formen mit Blei umgossen, welches man bis zu der erforderlichen Stärke abdreht.

e) Bleiblech¹⁾ wird durch Walzwerke hergestellt, welche zuerst in England zur Anwendung kamen, seit 1730 in Frankreich, seit 1787 erst allgemeiner. Das Walzen geschieht kalt oder bei einer Temperatur von 100 bis 150° und zwar langsam, damit die stellbare, nicht durch die Maschine getriebene Oberwalze mehr durch Druck als durch Zug wirkt. Früher wurden auch dünnere Platten stets gegossen, und zwar bildete man die Form aus einem glatten Sandstein, Gußeisen, Cement oder einer aus Eisenbohlen zusammengesetzten, 0,15 m hoch mit feuchtem Formsand recht glatt und fest bedeckten, etwas geneigten Tafel mit hölzernen oder eisernen Rändern von der Dicke der zu erzeugenden Bleiplatte. Nach dem Eingießen des Bleies fährt man mit einem Lineal über den Randleisten hin und streicht den Ueberschuß an Blei sowie Krägen ab. Es wird dieses Verfahren unter Anderem in Frankreich angewandt zur Herstellung von Platten von 2,5 bis 2,8 m Breite, welche durch Walzen nicht mehr hergestellt werden können. Zu diesem Zweck erhitzt man das Blei etwa 20 bis 25° über seinen Schmelzpunkt, sticht dasselbe in einen eisernen Gießtrog ab, welcher etwas größere Länge als die Breite der durch die Lineale begrenzten Flächen hat, und an der Außenkante der Gußbahn mittelst auf Schienen laufender Rollen bewegt wird. Der Trog wird rasch nach und nach über die Formfläche unter Rippen hingeführt und ein an dem Gestell desselben befindlicher Abstreicher ebnet die noch flüssige Fläche. Das Abgestrichene sammelt sich zu beiden Seiten in einer Rinne. Auf diese Weise kann man Platten von 3 bis 4 m Breite und fast 8 m Länge gießen. Als Tabaksblei zu verwendendes Bleipapier wurde sonst auf einem mit Leinwand,

welche durch einen Ueberzug von Kreide und Eiweiß rauh gemacht worden, überzogenen, 10 bis 15° geneigten Rahmen dadurch erzeugt, daß man mit einem mit Blei gefüllten Käßchen ohne Boden und Hinterwand rasch über die Leinwand hinfuhr, wobei eine etwa 0,25 bis 0,30 m lange, 0,17 m breite und 0,08 bis 0,12 m dicke Bleihaut zurückblieb, wovon 1 qm 0,85 bis 1,37 kg wog. Neuerdings gießt man nur dicke, bis 75 mm starke Platten von sonstigen variablen Dimensionen, z. B. von 2 bis 2,45 m Länge und 1,5 bis 1,9 m Breite und reducirt deren Dicke zwischen Walzen von 0,40 bis 0,80 m Durchmesser und bis 3 m Länge und mehr. Das Gießen geschieht seltener auf leicht springenden Steinen¹⁾, als auf einer von Eisenrahmen umgebenen Sohle aus Sand oder Mergel oder Gußeisen. Am Unterharze werden 8,7 bis 15 mm dicke Platten auf einer zusammengestampften Mergelsohle von 26 bis 39 mm Dicke zwischen Eisenblechen aus im Treibofen geschmolzenem Blei gegossen und nach dem Abziehen der Kräge langsam erkalten gelassen.

Hughes schmilzt das Blei in einem Gußeisenschmelztopf von 0,04 m Stärke mitten und 0,02 m am Rande, mit aufziehbarem Deckel und Schlotröhre ein und führt dasselbe, nach geöffnetem Stich, durch ein wenig geneigtes Eisenblechrohr, welches an seinem Ende rechtwinkelig nach unten gebogen ist, in die Mitte der 2,16 m langen, 2,13 m breiten und 0,075 m dicken Gußplatte, welche von einem 0,18 m hohen Eisenrahmen umgeben ist.

Die bis zu passender Dicke ausgewalzten Platten werden in kleine Stücke geschnitten und diese einzeln unter Walzen (z. B. von 0,6 m Durchmesser bei 2,8 m Länge) hindurchgelassen, dann nach dem Dünnerwerden bis 12 Stück und mehr auf einander gewalzt, nachdem sie mit Del bestrichen sind, um deren Zusammenhängen zu verhindern. Zu diesem Delen haben Kinder und Inglis in London 1863 eine mechanische Vorrichtung angegeben. Entweder läßt man die Gußplatten noch heiß durch dasselbe Walzenpaar hin- und zurückgehen, oder nimmt das Walzen erst nach dem Erkalten derselben vor, wobei ein hinter den eisernen Walzen liegender hölzerner Walzentisch das Walzgut aufnimmt und es leicht fortschieben läßt. Zweckmäßig schließt sich das unterhalb durch eine Feuerung angewärmte Gußbett, aus welchem sich dann die Platten leichter ablösen lassen, in einem Niveau mit dem Walztische an diesen an. Derselbe besteht aus mehreren Reihen von kleinen eisernen Walzen mit einer Zahnstange zwischen je zwei Reihen, in welcher erstere man mit einer Drehstange eingreift, um die noch heiße Platte über den Walztisch den Walzen zuzuführen. Die fertigen Bleche beschneidet man mit einer Scheere oder einem Messer und rollt sie auf (Rollblei); von Tabaksblei wird eine große Anzahl Blätter auf einmal mittelst Beschneidehobels, wie bei einer Buchbinderpresse, beschneitten. Die gewalzten Bleiplatten haben 0,2 bis 8 mm, gewöhnlich 1 bis 3 mm Dicke, Tabaksblei bis herab zu 0,05 mm. 1 qm Blech von 1 mm Dicke wiegt 11,3 kg, von 0,05 mm = 0,5 kg. Endloses Bleiblech stellt Becker ohne Walzen dar, indem an

¹⁾ Französ. Walzwerk in Polyt. Journ. 208, 394; Geschichtliches in Rarmarich, Geschichte d. Technol. 1872, S. 318; Herstellung von Platten für galvan. Batterien in Dingl. Journ. 256, 348.

¹⁾ Chines. Bleiblech in Berg- und Hüttenm. Ztg. 1883, S. 383.

einen gegossenen rotirenden Bleicylinder ein Messer herantritt, welches bei jeder Umdrehung so viel, als die Dicke der Platten betragen soll, vorrückt und die Platten spiralförmig abtrennt. Es sollen dabei 40 bis 50 Proc. erspart werden und zähere Bleche ohne Poren und kleine Löcher entstehen. Ein Walzwerk zu Chester erfordert 20 Pferdekräfte, hat an jeder Seite eine mit Holzwellen versehene Bahn von 12,6 m Länge und ein über die ganze Breite der Bahn gehendes Messer zum Abschneiden der Bleche. Eine Tafel von 5000 kg Schwere und 0,13 m Dicke wird mittelst eines Krahnes unter die Walzen geführt und noch warm bis zur erforderlichen Dicke ausgewalzt.

Bleiplatten und Bleibleche dienen zur Herstellung von Siedepfannen für Vitriole, Alaun und Schwefelsäure, der Bleikammern in Schwefelsäurefabriken u. A.

Man hat Bleiplatten, z. B. der Schwefelsäurefabriken, und Dächer, von Insekten durchlöchert gefunden¹⁾.

Behuf Herstellung zinnplattirter Bleibleche walzt man eine über einander gelegte blaue Zinn- und Bleiplatte aus, oder man gießt auf eine rein geschabte, mit geschmolzenem Zinn und Colophonium angeriebene Bleiplatte flüssiges Zinn und walzt aus, oder besser umgiebt man das Blei vor dem Walzen dadurch ganz mit Zinn, daß man eine mit bleihaltigem Zinn durch Aufreiben verzinnte Bleiplatte in eine eiserne Gußform so legt, daß sie mittelst zwischengebrachter Zinnstückchen gleichmäßig von den Wänden entfernt bleibt, und den Zwischenraum mit Zinn ausgießt. Verzinntes Tabaksblei wird erhalten durch Auswalzen von mit geschmolzenem Zinn und Colophonium verriebenen Platten.

Mit Bleiüberzug versehene eiserne Geräthe (Kessel, Pfannen), Bleche zc. liefert nach Graham's Patent in vorzüglicher Qualität die Firma C. Heckmann in Berlin; das von Dryd befreite Eisen wird erhitzt, mit Chlorzinklösung überzogen, bis über den Schmelzpunkt des Bleies erhitzt, Blei darüber gegossen, bis Chlorverbindungen nicht mehr nach oben strömen, dann abgekühlt²⁾. Hohlgegoßene eiserne Schwungräder von kleinen Dimensionen werden entweder mit Blei ausgegossen oder besser Bleiplatten auf dem massiven Kreuze des Rades angebracht.

d) Bleidraht erhält man durch Ausziehen von Bleistreifen oder gegossenen Stäben im Ziehisen oder durch Kaltpressen³⁾, indem man Blei mittelst Pressfolbens durch eine starke eiserne Schraubenspindel oder eine hydraulische Presse bewegt, durch eine 4 bis 5 mm weite Oeffnung der Pressform drückt, und alsdann den Draht durch Ausziehen verdünnt. Solcher Draht, unter Andern zum Anbinden von Gartengewächsen und als Dichtungsmittel bei zusammenzuschraubenden Flantschen angewandt, hat nur geringe Festigkeit und verlängert sich vor dem Zerreißen sehr beträchtlich, z. B. von 0,4215 m Länge und 0,0016 m Dicke auf 2,131 m. Bleidraht von 0,0003 m Dicke reißt bei 14,75 kg Be-

lastung, nach Baudrimont Draht von 0,0018755 m bei 6,5 kg, nach Berthier solcher von 0,0002 m bei 9 kg, wobei viel auf die Zeitdauer der Belastung ankommt.

e) Bleiröhren¹⁾. Dieselben können dargestellt werden durch Gießen und Ausziehen, durch Kalt- und Heißpressen. Nach ersterem Verfahren, welches schon um die Mitte des 18. Jahrhunderts in England bekannt war, werden Röhren, welche 0,012 bis 0,080 m inneren Durchmesser erhalten sollen, mit dickerer Wand in zweitheiligen Gußeisenformen mit Eisenkern gegossen und über einen Dorn und durch stählerne Ziehisen auf einer horizontalen Ziehbank gestreckt und zwar in Längen von 0,75 bis 0,9 m auf 6,9 bis 12 m bei bis 6 mm Weite, wenn man sich den Dorn nebst dem Rohre durch Ziehisen bewegen läßt. Unbeschränkt wird die Länge der Röhren, wenn der 0,15 m lange Dorn, nach einem 1833 zu Clausthal angewandten Verfahren, mitten in der Oeffnung des Ziehisens stehen bleibt, während die Röhre über ihn hingezogen wird. Eggert liefert Bleirohre mit drei Mundlöchern und Lepain solche mit zwei und drei Abtheilungen und mit drei ovalen Mundlöchern. Zum Verzinnen der gegossenen und demnachst auszuziehenden Röhren, welche für gleichen Widerstand eine dünnere Wandstärke haben können, als bleierne Röhren, sind verschiedene Methoden in Anwendung. Für eine dünnere Verzinnung genügt ein Reiben der Außen- und Innenfläche der noch heißen Röhre mit Berg, Colophonium und flüssigem Zinn. Behuf Erzielung einer dickeren Verzinnung (1804 ließ sich der Engländer Alderson ein Patent auf das Ausgießen der Bleiröhren vor dem Ziehen mit Zinn geben) wird die in eben angegebener Weise verzinnte oder eine bloße Bleiröhre in eine etwas weitere Gießform gelegt, in das Bleirohr ein Kern von etwas geringerem Durchmesser eingesetzt und dann um das Bleirohr herum Zinn gegossen, worauf das Ausziehen der Röhren erfolgt. Hamon und Stroof versehen auf diese Weise die Bleirohre nur innen mit einem Zinnüberzug. Die durchschnittliche Cohäsionsfestigkeit betrug für gewöhnliche Bleiröhren 1420, für Bleizinnröhren 3241 kg. Der Meter eines Hamon'schen Rohres wiegt 4,589 kg, der Meter von Blei 7,110 kg. Diese Röhren gewähren das Vollkommenste, was bisher auf diesem Gebiete geleistet ist und haben allgemeine Anerkennung gefunden.

Nach neuerem Verfahren gießt Hamon dickwandige Hohlcyliner aus Blei und Zinn und drückt diese mittelst einer hydraulischen Presse unter Zuhilfenahme passender Pressformen auf die gewünschte Weite und Wandstärke.

Grand gießt in eine horizontale, mit großer Geschwindigkeit rotirende Stangengießform durch deren hohlen Zapfen erst Blei, dann Zinn ein. Das Blei

¹⁾ Polyt. Journ. 221, 86; Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1887, S. 33.

²⁾ Polyt. Journ. 251, 70.

³⁾ Edmund's Pumpe zum Pressen von Draht und Röhren in Polyt. Journ. 250, 199.

¹⁾ Bode, Verbind. v. Bleiröhren in Polyt. Journ. 239, 434; Rothe und Lip's Presse für gekrümmte Bleiröhren in Polyt. Journ. 223, 50; 248, 20; Uhlig's Röhrenpresse in Polyt. Journ. 258, 438; Geschichtliches in Karmarsh's Gesch. d. Technol. 1872, S. 332; Ledebur, Verarb. d. Metalle auf mech. Wege 1877, S. 818; Karmarsh u. Heeren, Techn. Wörterb., 3. Aufl., von Kid und Gintl 7, 394; Karmarsh, mechan. Technologie S. 129, 232, 236.

als schwereres Metall bildet dann die äußere Schicht und mit demselben vereinigt sich innen das Zinn innig.

Das Gießen und Ziehen der Röhren, sowie auch das schon 1728 von Fayolle empfohlene Walzen der Bleiröhren¹⁾ ist meist (seit 1828 von Burr) durch ein Pressen derselben ersetzt, weil gepresste Röhren dichter, glatter und rascher anzufertigen sind.

Das Kaltpressen geschieht in der Weise, daß man eine gegossene Bleiröhre von 0,05 bis 0,08 m Wandstärke und variabler Weite in eine 0,45 bis 0,9 m lange und 6 bis 250 mm weite gußeiserne Pressform schiebt und diese mittelst des durch eine hydraulische Presse getriebenen Preßkolbens und daran befindlichen langen Dornes durch die verengerte Mundöffnung auspreßt. Das Heißpressen (im Jahre 1822 von Hague angewandt) erfordert eine geringere Preßkraft und läßt bei Anwendung eines kurzen, nicht mit dem Preßkolben verbundenen Dornes, welcher mittelst eines Steges in den Preßring eingesetzt ist, sowie bei Nachgießen von Blei die Herstellung beliebig langer Röhren zu, welche aber nicht so dicht sind, als diejenigen vom Kaltpressen. Man erhält die eiserne Pressform auf einer Temperatur von 290 bis 300° C., bei welcher das Blei eben noch geschmolzen bleibt; bei höherer Temperatur spritzt das Blei und macht das Pressen gefährlich. Beim Auspressen, in Folge hydraulischen Druckes, aus der Oeffnung, in welcher die Rohrbildung stattfindet, erstarrt das Blei, was wohl noch durch eine Kühlvorrichtung befördert wird. Das Rohr wird dann auf eine Trommel aufgewickelt.

Auf französischen Werken werden Röhren von größerem Durchmesser, welche sich durch Compression nicht mehr darstellen lassen, in rotirenden Hohlformen erzeugt, in welche flüssiges Blei aus dem Schmelzofen läuft. Durch Centrifugalkraft wird das Blei an die Innenseite der mit Graphit ausgefischenen Form angetrieben und nach Wegnahme derselben erfolgt die Röhre.

Telegraphenkabel werden häufig mittelst Pressen²⁾ mit Blei überzogen.

Zum äußerlichen und innerlichen Verzinnen³⁾ solcher Röhren im Momente ihrer Entstehung sind verschiedene Methoden angegeben. Bei Sebille's Vorrichtung ist der Dorn hohl, mit Zinn gefüllt und mit seitlichen Oeffnungen versehen. Sobald nach Beginn der Operation die Bleiröhre ein kurzes Stück über die Preßform hinaus fertig ist, fließt durch die Dornöffnungen Zinn aus und dieses wird an der Innenwand aufgestrichen. Zu Chester wirken die hydraulischen Pressen von unten nach oben, zu Ballycorus von oben nach unten, indem der Preßkolben sich zwar ebenfalls nach oben be-

wegt, aber die Pressung von oben nach unten stattfindet, indem ein hängender Körper in die Höhlung am Kopfe des Preßkolbens eintritt. In Chester ist der Preßkolben massiv und tritt in einen starken, mit Widerlagen versehenen Hohlzylinder ein, in welchen das Blei eingegossen wird; am oberen Ende befindet sich die Form und der Dorn für das Bleirohr. Sollte das Blei schon im Zylinder fest werden, so wird dasselbe durch glühende Kohlen in einem Blechmantel am Obertheil wieder flüssig gemacht. Vor der Verzinnung gießt man etwas Zinn, etwa $\frac{1}{10}$ Proc. vom Blei, aus einem Köffel gerade da auf die Form, wo das Rohr hinaustritt. Beim abwärts wirkenden Pressen ist dieses nicht nöthig.

Chandler, welcher in mit Blei in Berührung gewesenem Wasser dieses Metall in mehr oder weniger großen Mengen fand, hat nachgewiesen, daß Wasser in gut verzinneten Bleiröhren nichts aufnimmt, nur muß, falls die Leitung in einen Wasserbehälter einmündet, der in letzterem lagernde Theil aus Röhren von reinem Zinn bestehen. Bei schlecht verzinneten Röhren kann durch galvanische Thätigkeit das Blei stärker angegriffen werden als ohne Zinn.

Nach Schweger sind Bleirohre mit Zinnfutter (Mantelrohre) aus sanitären Rücksichten Bleirohren vorzuziehen, aber um 40 Proc. theurer. Es wenden wohl 90 Proc. aller Wasserwerke die gewöhnlichen Bleirohren zu Hausleitungen an, ohne daß ihre Schädlichkeit erwiesen ist, indem Wasser, welche merkliche Mengen Blei aufzulösen vermögen, wenig häufig sind (S. 1635).

Towle versilbert Bleiröhren im Inneren dadurch, daß er die geneigte, unten geschlossene Röhre mit dem negativen Pol einer elektrischen Batterie verbindet und in die mit Cyanfärbung gefüllte Röhre einen Silberstab steckt, der als Anode mit dem positiven Pol in Verbindung steht. Nach Schwarz widerstehen durch Behandlung mit Schwefelnatrium innen mit Schwefelblei überzogene Röhren der Einwirkung des Wassers besser, als Bleiröhren allein.

f) Zum Löthen¹⁾ von Blei bedient man sich einer Legirung von 2 Blei und 1 Zinn (billiges Weich- oder Schnellloth) mit dem Schmelzpunkte circa 240° C., oder 1 Blei, 1 Zinn (feines Weichloth) mit 200° Schmelzpunkt, oder 0,4 bis 0,6 Blei und 1 Zinn (schwaches Schnellloth) mit 185 bis 190° Schmelzpunkt. Am besten eignet sich ohne alles Loth eine durch einen Luftstrom angefachte Wasserstoffflamme, welche man auf die zu verbindenden blank geschabten Stellen richtet und gleichzeitig eine Bleistange in die Flamme hält, von welcher das Blei auf die Lötstellen abtropft. Das Gas muß frei von Arsenwasserstoff sein (S. 1205).

Schon bei den Alten dienten Legirungen von Blei und Zinn zum Löthen. Plinius unterscheidet zwei Arten, stannum tertiarium, aus 2 Blei und 1 Zinn

¹⁾ Walzen für Röhren zum Ueberziehen elektr. Leitungen in Polyt. Journ. 246, 484.

²⁾ Presse von Kothe in Polyt. Journ. 250, 343; von Siemens ebenda. 250, 344; von Berthoud ebenda. 238, 129.

³⁾ Literatur über Verzinnung der Bleiröhren: Polyt. Journ. 152, 428; 165, 422; 196, 582; 203, 432; Deutsche Industr.-Ztg. 1867, S. 138; 1870, S. 321, 342; 1874, S. 266; Berggeist 1870, Nr. 60; Industr. Gew.-Ztg. 1869, S. 375, 407; Polyt. Centralbl. 1868, S. 76. Verzinnung in Polyt. Journ. 200, 29.

¹⁾ Löthen von Blei in Mittheil. des Hannov. Gew.-Vereins 1853, S. 251; Polyt. Journ. 77, 33; Polyt. Centralbl. 1871, S. 684; Industr. Gew.-Ztg. 1869, S. 287. Lötapparate, zu beziehen durch Jung und Lindig in Freiberg zu 150 Mark, zu füllen mit 8 Liter Wasser, 5 Pfd. Schwefelsäure von 66° und 2 Pfd. arsenfreiem Zinn (S. 1205). Lötapparate ohne Luftgläser in Chem. Ztg. 1886, S. 1868.

zum Löthen von Bleiröhren, und stannum argentarium aus 1:1 als Loth für Bronze und Silber.

2) Auf chemischem Wege zu Legirungen bei hüttenmännischen Processen, z. B. zur Extraction von Silber und Gold, zu Präparaten (kohlenfaures, essigsaures, chromsaures Bleioryd, Mennige u.), wobei dessen verschiedene Grade der Reinheit häufig von besonderem Einflusse sind (S. 1622).

Bleilegirungen 1). Das Blei macht Metalle im Allgemeinen leichtflüssiger, während demselben andere Metalle größere Härte ertheilen. Es sind besonders die Verbindungen des Bleies mit Antimon, Arsen und Zinn, welche wegen größerer Härte, als das Blei, technische Wichtigkeit haben. Zu Zink und Eisen hat das Blei wenig Verwandtschaft (Lepain in Velle fertigt Eisenbleidraht für die Telegraphie), zu Kupfer eine um so größere, je höher die Temperatur. Ein gewisser Kupfergehalt macht das Blei etwas härter, ohne dessen Walzfähigkeit zu beeinträchtigen. Erhitzt man Bleilegirungen langsam, so kann Blei ausfaigern und eine strengflüssigere Legirung zurückbleiben (Kupferblei); wird die Legirung eingeschmolzen und langsam abgekühlt, so scheiden sich Metalle (Antimon, Arsen) oberflächlich als Krägen ab oder es krystallisirt reines Blei aus und im Rückstande bleibt eine bleiärmere Legirung zurück (Silberblei).

1. Antimon und Blei 2). Beide schmelzen leicht zusammen, die Legirung wird leichtflüssiger, härter und spröder als Blei und zeigt einen körnigen Bruch. Blei mit 1/4 Antimon ist noch dehnbar, aber hart. Nach v. d. Planitz 3) wird, während reines Blei in kalter concentrirter Salzsäure nur schwach Gas entwickelt, eine Antimonbleilegirung um so stärker angegriffen, je größer der Antimongehalt, und es entwickelt sich dabei Antimonwasserstoff. Nach Jussieu 4) sind Legirungen mit 14 bis 25 Proc. Antimon wenig beständig, geben aber beim Erhitzen bis zur Rothgluth noch keine Dämpfe ab; in der Wärme sondern sich antimonreichere Verbindungen aus. Riche 5) und Matthiessen 6), Calvert und Johnson haben die Größe der Volumänderung bestimmt, welche bei der Bildung der Antimonlegirungen stattfindet. Zu solchen gehört das Lettern- oder Schriftgießmetall, welches aus Blei und Antimon zusammen geschmolzen oder aus dem Hartblei der Hütten unter Hinzufügung des nöthigen Metallzusatzes hergestellt wird. Beim Legiren der Metalle findet nach Matthiessen, Calvert und Johnson Ausdehnung statt, nach Riche nur bei Legirungen mit mehr als 22 Proc. Antimon, darunter Zusammenziehung. Bleiantimonlegirungen mit 11 bis 17 Proc. Antimon

sind etwa viermal so hart als reines Blei, mit 23,5 Proc. Antimon etwa fünfmal so hart. Noch härtere Legirungen, z. B. zwölfmal so harte, sind (bei über 25 Proc. Antimon) wegen ihrer Sprödigkeit unbrauchbar. Eine Legirung von 90 Blei und 10 Antimon schmilzt bei 240°, von resp. 82 und 18 bei 260° C. Man verlangt von Letternmetall Leichtschmelzbarkeit, gutes Ausfüllen der Gießform und solche Härte, daß es dem Drucke der Presse widersteht, ohne jedoch das Papier zu durchschneiden. Am häufigsten besteht das Letternmetall aus Blei mit 1/16 bis 1/4 Antimon, je nach der Stärke der Lettern, z. B. zu den größten auf 1 Antimon 6 bis 7, zu den feinsten 3, zu den gewöhnlichen 4 bis 5 und zu den Stegen u. bis 10 Th. Blei. Ein geringer Wismuthgehalt (1/12 bis 1/10) macht die Legirung leichtflüssiger und rascher erstarrbar (10 Blei, 2 Antimon, 1 Wismuth). Durch einen Zusatz von Kupfer und Eisen (bis 5 Proc.) sucht man Härte und Widerstandsfähigkeit der Typen zu erhöhen. 1/3 Kupfer z. B. macht die Lettern, ohne daß sie an Härte verlieren, etwas geschmeidiger, so daß sie durch den Druck der Presse weniger zerstört werden. Colson's mit Gußeisenseilspänen versetztes Schriftmetall (matière ferrugineuse) hat eine dreifache Dauer im Vergleich mit gewöhnlichen Lettern, die Lettern daraus sind aber theurer, weil sie beim Gießen einen höheren Hitzeegrad erfordern, und um 10 Proc. leichter. Zu Stereotypplatten nimmt man wohl 1/2 bis 2 Proc. Zinn, doch findet sich in englischen und französischen Lettern von ausgezeichneter Beschaffenheit auch ein größerer Zinngehalt, wie nachstehende Analysen erweisen:

	Englische Lettern	Franz. Lettern
Blei	69,2	61,3
Antimon	19,5	18,8
Zinn	9,1	20,2
Kupfer	1,7	—
	99,5	100,3

Nach Ledebur enthält gewöhnliches Schriftmetall für Lettern 75 Blei, 23 Antimon und 2 Zinn, besseres resp. 60, 25, 15, solches zu Stegen 80 Blei und 20 Antimon, Metall zu Stereotypplatten 82 Blei, 14,8 Antimon und 3,2 Zinn.

Besley vermeidet das Antimon wegen seiner Verdampfbarkeit und ersetzt dasselbe, um die Legirung mit Blei härter zu machen, durch Kobalt und Nickel; ein Zusatz von Kupfer und Zinn soll die Legirung zäher und gleichmäßiger, Wismuth leichtflüssiger machen. Als beste Mischung wird von demselben empfohlen: 100 Pb, 30 Sb, 20 Sn, 8 Ni, 5 Co, 8 Cu, 2 Bi = 173. Man schmilzt Kupfer mit Nickel, Kobalt (?) und Wismuth zusammen und setzt zur Schmelze die vorher angefertigte Legirung von Blei, Zinn und Antimon. Ein leicht schmelzbares Metallcement zur Ausfüllung von Fugen und Löchern in Metall besteht aus 9 Blei, 2 Antimon und 1 Zinn.

Ehrhardt in Stuttgart empfiehlt als harte und gleichzeitig geschmeidige Mischungen 89 bis 93 Zinn, 3 bis 6 Zinn, 2 bis 4 Blei und 2 bis 4 Kupfer. Zu dem geschmolzenen Zinn fügt man nach einander das Blei, Zinn und zuletzt das Kupfer. Nach Cambrieu giebt Kupferaluminium ein ausgezeichnetes, wenig nutzbares Letternmetall.

1) Ledebur, die Metallverarbeitung auf chem. physy. Wege, 1882, S. 100.

2) Antimonbestimmung: Dingl. Journ. 218, 270 (Barlley); Fresen. Zeitschr. 23, 348 (Weil); Chem. Ztg. Reper. 1887, Nr. 15 (Fauncke). Berl. Suppl. z. Probirkunst 1887, S. 62. Verhalten zu Salzsäure in Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1875, S. 83.

3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1874, S. 1665.

4) Dingl. Journ. 234, 339.

5) Compt. rend. 55, 143.

6) Pogg. Ann. 110, 21.

Zur Erhöhung der Schärfe der Lettern werden dieselben von Petit und Lefebvre aus Kupfer oder Zink mittelst eigener Maschinen kalt geprägt. Dieselben sind indeß sehr theuer, erfordern ein großes Anlagecapital und diejenigen aus Kupfer verlieren bei manchen Farben des Buntdrucks, z. B. Zinnober, bald ihre schöne Farbe.

Zur Erhöhung der Dauer der Typen werden dieselben wohl galvanisch verkupfert; solche Schrift verändert sich bei der Aufbewahrung nicht, die Kanten der feinsten Lettern behalten ihre Schärfe viel länger, und da die Schwärze an dem Kupfer weniger stark haftet, als an Antimonblei, so kann man zu ihrer Reinigung statt Aetzalkalilauge Seifenwasser anwenden. Der Niederschlag aus einer Cyankaliumkupferlösung muß mittelst einer sehr schwachen Batterie langsam erfolgen, damit das sehr dünne Kupferhäutchen die erforderliche Cohärenz erhält. Solche Lettern sind um $\frac{1}{6}$ bis $\frac{1}{5}$ theurer als gewöhnliche.

Nach Karmarsch hat eine Legirung von 80 Blei und 20 Antimon 9,854, eine solche aus resp. 78 und 22 Blei 9,54 spec. Gew.; eine solche aus 1 Antimon und 16 Blei, viel härter als Blei und beim Biegen brechend, schmilzt bei 264° C., läßt sich zu Draht ziehen und wird dadurch nach und nach biegsam.

Bei längerem Aufbewahren oxydiren sich die Lettern und werden dadurch unbrauchbar. Die Erscheinungen, daß von zwei Schriftproben derselben Composition die eine sich nach einer bestimmten Zeit oxydirt hat, die andere gar nicht, sucht Heeren einmal in dem unvollkommenen geschenehen Abwaschen der Schriften, nachdem sie durch heiße Kalilauge und Seife gereinigt worden, verbunden mit einer unvollkommenen Trocknung, dann in dem Ueberhitzen und Krystallinischwerden des Metalls beim Gießen, wodurch dasselbe oxydirbarer wird, namentlich bei nicht vollständigem Abtrocknen nach dem Waschen. Zur Beseitigung der Drydation stellt man die Schriften aufgesetzt und ausgebanden auf einem Zinkblech in zehnfach verdünnte Schwefelsäure, nachdem sie sorgfältig von allem Schmutz gereinigt sind. Von $\frac{1}{4}$ zu $\frac{1}{4}$ Stunde nimmt man sie heraus, spült sie gut in reinem Wasser ab und entfernt mit einer scharfen Bürste das Dryd. Nach drei- bis viermaliger Wiederholung sind die Typen brauchbar und bedürfen nur noch einer recht sorgfältigen Abtrocknung.

Nach Wagner empfiehlt sich das Einölen der Lettern mit Olivenöl zum Schutz gegen die Drydation weniger als Glycerin, weil letzteres die feinen Züge der Typen nicht verschmiert.

Das Gießen des Antimonbleies zu Klempnerartikeln, z. B. zu Füßen von Lampen, zu Leuchtern, Zapfenlagern etc. geschieht theils in Sand, theils in Formen aus Zink oder Messing, ähnlich wie beim Zinn- und Kupferguss; die Buchdruckerchriften (Typen, Lettern) erfordern zum Handguss ein aus messingenen, eisernen und hölzernen Theilen zusammengesetztes Gießinstrument, in welches ein parallelopipedisch zugerichtetes Stück Kupfer (Matrize), mit dem vertieften Abdruck des zu gießenden Buchstabens etc. versehen, eingelegt wird. Die künstliche Zusammenfügung dieses Instruments ist dadurch bedingt, daß je nach den Arten und der Größe der zu gießenden Buchstaben einzelne Bestandtheile, namentlich die Matrize, theils ausgewechselt, theils ver-

schoben werden müssen. Die metallenen Bestandtheile sind in zwei hölzerne, rasch zu trennende und zu schließende Schalen eingeschlossen und werden in der linken Hand gehalten, während die rechte mittelst eines kleinen Löffels Metall aus einem gußeisernen Schmelzgefäß entnimmt und dasselbe in den hohen trichterartigen Einguss gießt, welcher auf dem, beim Guss nach oben gefehrten Fußende der Type mündet. Durch eine eigenthümlich schwingende Erschütterung wird das Metall in die feinsten Vertiefungen der Form getrieben, das Instrument geöffnet und die Letter herausgeworfen. Nach dem Abbrechen der Angüsse erfolgt das Abschleifen der Gußnaht auf Sandstein, das Hobeln (Bestoßen) einer Auskehlung auf der Fußfläche der auf dem Winkelhaken geordneten Lettern und das Schräghobeln der Kante, welche sich auf dem Auge (dem Buchstabenende) an der Signaturseite befindet, mit dem Eckhobel. Das Trockenschleifen der Typen mit Hand ist wegen des entstehenden Staubes sehr gesundheitschädlich; die Maschine von Reitsch in der Buchdruckerei von Breitkopf und Härtel in Leipzig bewirkt das Schleifen gefahrlos. — Modificationen dieser Gußmethode bestehen darin, daß man das flüssige Metall statt Eingießens mit einem Löffel durch ein Rohr nach Deffnung eines Hahnes vermöge seines eigenen Druckes in die Form eintreibt, oder das in einen Nebenbehälter geschüttete Metall aus diesem durch den Schlag eines fallenden Körpers in die Form treten läßt, oder das Metall durch eine mittelst Handhebels zu bewegende Druckpumpe in das Gießinstrument einspritzt. Lettern-gießmaschinen, 1815 von Didot in Paris eingeführt, werden angewendet, wenn man zahlreiche Mengen gleicher Lettern gießen will, wo dann eine Gießpumpe mit einem mechanisch bewegten Gießinstrumente combinirt ist. Letzteres legt sich in dem Augenblicke, wo die Pumpe den Metallstrahl ausspritzt, vor deren Ausgüßöffnung, entfernt sich nach der Füllung vom Kessel, wirft bei selbstthätiger Deffnung den Buchstaben aus, tritt nach stattgehabtem Schluß wieder vor die Ausgüßöffnung der Pumpe u. s. f. Man kann auf diese Weise täglich an 20 000 Stück Lettern gießen. Zuweilen sind Gießmaschinen noch mit Einrichtungen versehen, welche die Eingüsse abbrechen, die Lettern schleifen, behobeln, aufsetzen und fertig machen, (z. B. die Completmaschinen in den Schriftgießereien von Genzsch und Heyse in Hamburg, Flinsch in Frankfurt a. M. u. A.). Die Gießmaschinen sind zweckmäßig mit eigenen Rauchröhren und Schornsteinen zu versehen. Behufs Herstellung von Stereotypplatten verwendet man Gußformen aus Papier, dadurch erhalten, daß man eine Anzahl dünner Papierblättchen mit dünnem Stärkekleister aufeinanderlegt, dieselben noch feucht auf den Typensatz durch Aufschlagen drückt, dann die Form bei gelinder Wärme trocknet. Sehr große Lettern, z. B. für Placate, erhält man durch Abklatschen (Clichiren) dadurch, daß man die Matrize in eine breiige Legirung aus Blei und Zinn oder Blei, Zinn und Wismuth eindrückt und die entstandene Form mit Letternmetall ausgießt. Statt des Abklatschens mit Hand verwendet man auch Clichirmaschinen¹⁾.

¹⁾ Literatur über Schriftgießerei: Pechtl, techn. Encyclop. 16, 17 u. 18, Artikel Schriftgießerei und

2. Arsen und Blei. Durch einen Arsengehalt wird das Blei leichtflüssig, härter und spröder bei krystallinischem Bruche und erhält die Fähigkeit, Tropfen zu bilden, welche nach dem Erstarren rund sind, während z. B. zinnhaltiges Blei ebenfalls viel härter wird, aber länglich eirunde oder nadelförmige Körperchen giebt. Hierauf beruht die Darstellung des Flintenschrots (Schrot, Hagel¹) ohne eigentliche Gießform. Antimonhaltiges Blei kann mit einem geringeren Arsenzusatz verarbeitet werden, als reines Blei. Geringe Mengen anderer Metalle, wie Kupfer, Eisen u. kommen durch die Rohstoffe in das Product. Man schmilzt zuerst das Blei in einem gußeisernen bedeckten Kessel ein, streut auf die Oberfläche des Metallbades rings um den Rand eine Schicht Holzkohlenpulver oder Asche, wirft auch wohl ohne solche mitten auf die Oberfläche die arsenhaltige Substanz (arsenige Säure in Papier gewickelt, Fliegenstein, arsenhaltigen Flugstaub, Realgar), rührt das Ganze kräftig mit einem eisernen Spatel um, bedeckt den Kessel, lutirt den Deckel mit Thon, hält das Metallbad in ziemlich starker Hitze 2 bis 3 Stunden in Fluß und gießt dasselbe nach dem Abköhlen in Sand zu Blatten aus, welche mit reinem Blei zu der gewünschten Composition zusammen geschmolzen werden, insofern man nicht vorzieht, gleich die gehörigen Mengen Blei und arsenhaltiger Substanzen behuf des Hagelgusses zusammenzuschmelzen. Die Menge des Arsenzuschlages richtet sich hauptsächlich nach der Reinheit des Bleies und nach der zu erzielenden Korngröße des Schrotes, welches um so gröber wird, je mehr Arsen man nimmt, dessen Menge jedoch bei den größten Sorten selten bis $\frac{1}{2}$ Proc. beträgt. Man rechnet bei dem feinsten Schrote bis 0,2, bei mittel-feinem 0,3 und bei grobem 0,35 Proc. Arsen. Hartes Blei ist wohlfeiler als weiches. Auch taucht man wohl einen Drahtkorb, welcher das in grobes Papier gewickelte Arsen enthält, in das flüssige Blei. Man nimmt z. B. auf 500 kg Blei 10 kg Realgar (welcher unter Bildung von Schwefelblei Arsen an das Blei abgiebt) und schmilzt von dem erhaltenen Product 250 kg mit 250 kg reinem Blei zusammen. Sonst nimmt man auf 300 bis 350 kg weiches Blei 1,2 bis 1,5 kg arsenige Säure. Nach älteren Methoden rechnet man auf 1000 Blei 1 Realgar, in England nimmt man das Verhältniß 110:1, in

Frankreich 1000:3 bis 8. Da durch ungleichmäßiges Verdampfen des Arsens die Mischung in ihrer Zusammensetzung variabel ausfällt, so prüft man sie vorher dadurch auf ihre Brauchbarkeit, daß man eine geringe Menge durch ein Metallsieb in Wasser gießt. Bei richtiger Legirung sind die erfolgenden Körner bis zu $8\frac{1}{2}$ mm Durchmesser rund, bei zu viel Arsen linsenförmig abgeplattet, bei zu wenig länglich rund, an den Seiten abgeplattet oder auch hohl. Der Arsengehalt des Schrotes beträgt selten mehr als 0,3 Proc. Smith fand in Schrot Nr. 1 0,13 Proc. As und 0,03 Proc. Cu, in Nr. 6 resp. 0,1157 und 0,284 Proc.

Behuf Herstellung des Hagels schöpft man die abgeschäumte flüssige Bleilegirung mit einem eisernen Köffel in eine mit Lehmwasser bestrichene und dann ausgetrocknete, auf einem Dreifuß stehende Schrotform von Eisenblech, entweder oblong und 0,15 bis 0,35 m lang, 0,10 bis 0,25 m breit und 0,062 bis 0,075 m tief, oder rund von 0,25 bis 0,35 m Durchmesser. Der Boden derselben, mit sehr regelmäßigen runden und glattwandigen, wenigstens das Dreifache ihres Durchmessers von einander entfernten Löchern von verschiedenem Durchmesser, je nach der zu erzielenden Hagelkorngröße versehen, wird mit von dem Metallbade abgezogener Bleiasche unter Andrücken derselben bedeckt, welche das Blei nicht in Strömen, sondern allmählig in Tropfen durchsickern läßt. Für jede Hagelorte wendet man Formen mit bestimmtem Durchmesser der Löcher an und läßt bei den kleinsten die Bleikräze weg, damit sich die Löcher nicht verstopfen. Man bezeichnet die Größe der Körner entweder mit Nummern, gewöhnlich von 00 bis 16 gehend, wobei die feinste Sorte die höchste Nummer trägt, oder auch wohl mit Buchstaben, so z. B. in England 12 Größen mit A, AA, AAA; B, BB u. In Deutschland bedeuten P und PP noch größere Sorten als 00. Von Körnern von 6 mm Durchmesser gehen etwa 960 auf 1 kg, von den kleinsten (Vogelbunst) von 1 bis 0,6 mm etwa 205 200 bis 820 000 Stück. Die größten Körner nennt man Schwanenschrot oder Rehpösten, von welchen z. B. in Freiberg 13 Größen hergestellt werden. Von Nr. 1 gehen 112 Stück auf 1 kg, von Nr. 5 174, von Nr. 10 290 und von Nr. 13 384 Stück.

Wollte man die flüssigen Tropfen zu rasch in Wasser fallen lassen, so würden sie bei der plötzlichen Abkühlung ihre Kugelgestalt verlieren, birnenförmig und innen hohl werden. Man stellt deshalb die Schrotform nebst 2000 bis 3000 kg fassendem Bleikessel in einem von Watts 1782 zuerst angewandten Thurm (Schrotthurm) oder über einem Brunnen- oder Bergwerksschacht oder in einem mit Brunnen combinirten Thurm auf und läßt die Tropfen 30 bis 45 m (in Schächten bis 100 und mehr Meter) tief in einen etwa 2 m hoch mit häufig zu erneuerndem Wasser gefüllten Behälter fallen, wobei die Tropfen bereits in der Luft sich abkühlen und möglichst rund bleiben. Dieses soll noch sicherer der Fall sein, wenn man das Wasser 0,15 m hoch mit Del bedeckt oder statt des letzteren eine 0,3 m dicke Schicht flüssig erhaltenen Talges anwendet. Das Wasser enthält zweckmäßig 0,025 Proc. Schwefelnatrium gelöst, um durch Bildung einer dünnen Schicht von

Stereotypie; Suppl. dazu 1859, 2, 113; Karmarsch, mechan. Technol. 1886, 1, 133; Henze, Handb. d. Schriftgießerei, Weimar 1844; Hartmann, Handb. d. Metallgießerei, Weimar 1840, S. 638; Bachmann, die Schriftgießerei 1868; Ledebur, Verarbeit. d. Metalle auf mech. Wege 1877, S. 797; Analysen: Polyt. Journ. 175, 38; Galvanische Verkupferung der Typen: Polyt. Journ. 104, 420. Drydation der Typen: Mitth. d. Hannov. Gew.-Ver. 1835, S. 235; Lacroix, Etudes de l'Exposition de 1867, VIII. Sér. p. 497; Geschichtliches in Karmarsch, Geschichte der Technologie 1872, S. 303.

¹) Literatur über Schrotgießerei: Tuband, die englische Schrotgießerei, Heilbronn 1835. Karmarsch, mech. Technologie 1, 131. Schrotthurm in Polyt. Journ. 38, 357. Smith's Ventilationsröhre in Polyt. Journ. 116, 97. Centrifugalmaschine in Polyt. Journ. 121, 75. Meillet's Verbesserungen im Polyt. Centralbl. 1847, S. 966. — Durch Zeichnungen illustrierte Beschreibung von Walzblei-, Bleischrot- und Kugelfabrikation in Polyt. Review, Philadelphia 1877, Nr. 5 und 6. Ledebur, Verarb. d. Metalle auf mech. Wege 1877, S. 795.

Schwefelblei eine Drydation der Körner zu verhüten. Auch ist dann der bei der Aufbereitung des Schrotens entstehende Bleistaub weniger gesundheitschädlich, als der oxydische.

Bei einer Fettschicht soll sich die Fallhöhe vermindern lassen, sowie auch nach Smith bis ungefähr auf die Hälfte, wenn man statt des Thurmes eine eiserne Röhre anwendet und in dieser mittelst Ventilators, dessen Betriebskosten aber in Rücksicht zu bringen sind, einen Luftstrom empor treibt. Feinere Schrotorten erfordern mindere Höhe, etwa 30 m. Ein Schrotthurm von Moritzsch zu Villach in Kärnten ist 102 m hoch, und wird darin das größte Korn von $8\frac{1}{2}$ mm Durchmesser angefertigt, bei einem 103 m tiefen Schacht von 6 bis 7 mm.

Man hat auch Bleischrot mittelst einer Centrifugalmaschine erzeugt. Man gießt die Legirung auf eine Kosiaing'sche Scheibe (siehe Bleiweiß), welche etwa 314 m Randgeschwindigkeit (mehr als 300 Umdrehungen) per Minute hat und mit einer siebartig durchlöcherter Messingblechschleibewand versehen ist. Die durch dieselbe hindurchgegangenen Bleitheilchen werden durch den rapiden Luftzug zum schnellen Erstarren gebracht, auf einen um die Scheibe kreisförmig angebrachten Leinwandschirm geworfen und erfolgen in regulären, glänzenden, gleich großen Körnern.

Die Temperatur des Metallbades erfordert große Aufmerksamkeit; bei feinem Schrot muß die Hitze des Bades größer sein als bei grobem, weil dieses weniger leicht erstarrt; bei Darstellung des letzteren darf ein feiner Strohhalm beim raschen Eintauchen ins Metallbad nicht verkohlen, sondern nur eine deutlich braune Farbe annehmen. Durch umgelegte Kohlen wird das Blei in den Formen, deren man meist mehrere anwendet, flüssig erhalten. Je heißer das Bad, um so feiner fallen die Körner aus, weshalb aus dem mittleren Theil der Formen größeres Schrot erfolgt, als vom Rande weg, wo die Kohlen stärkere Hitze erzeugen.

Nach dem Trocknen der Körner an der Luft, auf eisernen Platten oder in eisernen Pfannen werden dieselben auf die unten angegebene Weise nach der Größe sortirt, dann die runden von den eckigen Körnern dadurch separirt, daß man das Schrot aus einem Behälter mit einer Oeffnung von 0,075 bis 0,10 m Weite, mit Schieber verschließbar, am Boden auf ein wenig schräg gestelltes, seitlich mit Leisten versehenes Brett (Ablaufbrett, Schrottsch) von etwa 0,75 m Länge und 0,30 m Breite — welches die Arbeiterinnen auch wohl schräg auf die Knie legen und Schrot portionenweise mit den Händen aufbringen — langsam laufen läßt, wobei die runden Körner gerade aus, die unvollkommenen aber seitwärts vom Brette ablaufen oder liegen bleiben und wieder umgeschmolzen werden. Auch werden zuweilen fehlerhafte Körner mittelst Pinzette ausgelesen. Auch bringt man wohl unten vor dem Schrottsch in einem, nach der Größe der Schrotkörner sich richtenden Zwischenraum zwei Behälter an, in deren dem Tische nächsten die unrunderen Körner fallen, während die runden den Zwischenraum überspringend in den weiter entfernten Kasten gelangen. Man setzt auch wohl einen Kasten, einen Zwischenraum von der Wand lassend, in einen anderen.

Zum Sortiren der verschieden großen Körner hat man verschiedene Vorrichtungen; für den kleineren Betrieb in einander gestellte, zu schüttelnde cylindrische Siebe mit den größten Oeffnungen nach oben, nach unten hin aber abnehmend. Bei maschinellen Vorrichtungen für den größeren Betrieb ordnet man die Siebe in einer Art Schlagrätter in einem geneigten Kasten unter einander an, oder die einzelnen Siebe mit verschieden großen Löchern werden in Gestalt oblonger Kästen von 0,6 m Länge, 0,3 m Breite und 0,22 bis 0,30 m Tiefe neben einander gestellt und durch eine Maschinerie hin und her geschüttelt. Auch hat man rotirende Cylindersiebe von Kupfer mit Löchern, deren Durchmesser von dem einen Ende nach dem anderen hin zunimmt. Nach jeder Umdrehung des Cylinders fällt ein hölzerner Schlägel gegen die äußere Wand. Eine Separir- und Sortirvorrichtung ist in der Weise combinirt, daß man das oben erwähnte schräge Brett mit Füttertrichter mit mehreren Unterbrechungen versehen, zwischen denen sich immer eine etwa 0,08 m breite Kluft befindet. Während die eckigen Körner seitwärts vom Brett ablaufen, rollen die runden gerade hinab mit verschiedener Geschwindigkeit, wobei die größten sämmtliche Klüfte überspringen, die weniger großen einige und die kleinsten schon in die erste Kluft gelangen.

Schließlich giebt man den Körnern noch Politur und Glätte durch Rotirenlassen in einer hölzernen oder gußeisernen Tonne mit etwa 4 bis 8 Hunderttausendstel feingemahlenem Graphit (z. B. auf 200 kg Körner 10 bis 15 g Graphit), wobei ein Product erfolgt, welches bei tadelloser Beschaffenheit aus kugelrunden, glatten und schwärzlich glänzenden Körnern von nahe gleicher Größe besteht. Der Graphitüberzug verbessert das Ansehen, wirkt aber auch einer Drydation des Bleies entgegen. Statt Graphit wendet man, um den Körnern eine weiße Farbe zu geben, in England theureres Quecksilber oder Zinnamalgalan an; durch Bronzepulver lassen sich verschiedene Färbungen hervorbringen. Der Bleiverlust beträgt etwa 2 Proc.

Auf englischen Werken wird bald das Blei direct mit Arsen versetzt (Chester), bald werden nur unreinere Sorten Blei mit unbestimmtem Arsen- und Antimongehalt ohne weiteren Zusatz verwendet (Ballycorus). An erstem Orte wird das Blei auf seinen Antimongehalt untersucht und dem entsprechend arsenige Säure in variablen Mengen ($\frac{1}{2}$ bis 5 Proc.) beim Schmelzen hinzugefügt. Da sich nicht alles Arsen mit dem Blei verbindet, so fügt man den arsenhaltigen Schaum zu einer neuen Bleimenge, wo dann das Arsen leichter von dem Blei aufgenommen wird. Man gießt in einen 53 m hohen Thurm durch eisenblechene Siebe in einen am Boden stehenden Wasserbottich (nicht in drei verschiedenen Höhen wie zu Ballycorus) 19 Sorten Hagel, außerdem noch 17 größere in Formen. Die Körner werden getrocknet, in einer Rolltrommel mit Graphit überzogen, durch Rollen über eine schiefe Ebene unregelmäßige Körner ausgeschieden und die genaue Sortirung zuletzt durch Cylindersiebe mit archimedischer Schraube in ihrem Inneren herbeigeführt. Während in Chester die Rolltafel nicht unterbrochen ist, ist zu Bally-

corus die schiefe Ebene vier Mal unterbrochen, was eine genauere Separirung der Körner zuläßt. Von den 17 gröberen Sorten werden je 40 Stück auf einmal in aus zwei Hälften bestehenden Formen derart gegossen, daß die Kugeln in zwei Reihen mit Stielen an einem Mittelstege sitzen. Nachdem die Formen geöffnet, wird jede der beiden Reihen Kugeln mittelst einer langen Kneipzange auf einmal abgeschnitten, worauf ein Abrunden der scharfkantigen Bruchstücke in Kolltrommeln bei Zusatz eines sehr feinen Sandsteines erfolgt. Chemann¹⁾ erzeugt Schrot auf kaltem Wege durch Zerschneiden von Bleiblöcken in Streifen, Auswalzen derselben, Ausziehen zu Drähten, Zerschneiden derselben durch auf und nieder gehende Messer in Stückchen und Rundschleifen derselben in hin und her bewegten eisernen Kästen.

Kommen Schrotkörner mit Essigsäure in Berührung, so ist weniger eine Auflösung von Arsen, als von Blei zu fürchten²⁾.

Von den Legirungen des Bleies mit Eisen, Kupfer, Zinn u. soll bei diesen Metallen die Rede sein.

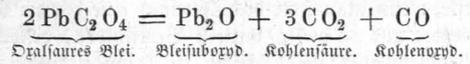
Verbindungen des Bleies. Für die Verbindungen des Bleies, eines zweierwerthigen Elementes, gilt dasselbe, was bei den Verbindungen des Baryums angeführt ist (S. 1248); es tritt 1 At. Blei an die Stelle von 2 At. Wasserstoff. Viele Salze des Bleies sind mit denen des Baryums isomorph und die Sulfate beider unlöslich. Die Drydverbindungen des Bleies zeigen eine entfernte Aehnlichkeit mit den Drydulverbindungen des Zinns. — Man erkennt die Bleiverbindungen vor dem Löthrohr daran, daß sie für sich oder mit Soda gemengt auf Kohle geschmeidige Kugeln und einen gelben Beschlag geben (S. 1628). Phosphorsaures Blei giebt für sich ein polyedrisches Korn beim Schmelzen auf Kohle.

Bleioxyde. Man kennt fünf Drydationsstufen des Bleies,

- Bleisuboxyd (Drydul), Pb_2O ,
- Bleioxyd, PbO ,
- Bleisesquioxid, Pb_2O_3 ,
- Bleisuperoxyd, PbO_2 ,
- Bleisuperoxyd=Dryd (Mennige), Pb_3O_4 oder Pb_4O_5 .

Bleisuboxyd, Pb_2O mit 96,27 Pb, entsteht, wenn man Blei an der Luft schmilzt; es bildet sich dabei auf dem Blei schwimmend eine graue Haut, die unter dem Namen Bleiasche bekannt ist. Sie ist ein Gemenge von Bleisuboxyd, Bleioxyd und metallischem Blei, welches letztere sich durch Quecksilber ausziehen läßt. Rein erhält man Suboxyd, wenn man oxalsaures Blei in einer am hinteren Ende geschlossenen Glasröhre, die nach dem Einbringen des Bleisalzes vorn zu einer feinen Spitze ausgezogen wird, gelinde (bei etwa 300°) glüht. Dieses Ende schneidet man so weit ab, daß nur eine kleine

Defnung bleibt, durch welche die sich bildenden Gase entweichen können. Erhitzt man nun gelinde, von hinten anfangend und nach vorn vorschreitend, so verwandelt sich das oxalsaure Blei in Suboxyd, Kohlenäure und Kohlenoxydgas:



Es bildet ein sammettschwarzes Pulver, welches beim gelindesten Erwärmen an der Luft zu Bleioxyd verglimmt; um dieses zu verhüten, muß man die feine Spitze der Röhre noch vor dem Erkalten mittelst eines Löthrohres zuschmelzen. Beim Glühen unter Luftschiuß zerlegt sich dasselbe in Bleioxyd und Blei; in Berührung mit Wasser geht dasselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur in Drydhydrat über und Sauerstoffsäuren geben unter Abscheidung von Blei Bleioxydsalze, Chlorwasserstoffsäure, Chlorblei und metallisches Blei, Kalilösung sich darin auflösendes Bleioxyd und metallisches Blei.

Bleioxyd, PbO mit 92,81 Pb.

Geschichtliches. Nach Plinius stellte man Glätte (Lithargyrum) durch Glühen von Bleiblech an der Luft her, oder erhielt sie als Nebenproduct beim Abtreiben von Werkblei als Spuma argenti (Silberschaum). Man unterschied Goldglätte (chrysitis), Silberglätte (argyritis) und Bleiglätte (molybditis). Ihre Giftigkeit war den Alten bekannt und benutzte man sie zum Bereiten von Salben für Geschwüre und bei der Glaserzeugung. Eine ähnliche ärztliche Verwendung fand die Molybdaena, der heutige von Bleioxyd durchdrungene Bleiherd.

Darstellung. Man stellt dasselbe im amorphen Zustande als Massicot und im krystallinischen als Bleiglätte dar. Ersteres erfolgt als gelblich rothes Pulver durch Erhitzen von Bleiweiß oder von salpetersaurem Blei im Platintiegel bis zum Verschwinden der rothen Dämpfe (oder in mit einem Brei von basischem Bleinitrat und Wasser ausgekleideten, dann ausgeglühten gewöhnlichen Tiegel), durch gelindes Glühen von Bleiweiß, durch Erhitzen von Mennige und durch Erhitzen des Bleies an der Luft weit über seinen Schmelzpunkt hinaus, ohne daß jedoch Schmelzung des Drydes eintritt. Zur Bereitung im Großen schmilzt man Blei auf der etwas vertieften Sohle eines Flammofens bei mäßiger Hitze ein, entfernt den Abstrich und regulirt dann die Temperatur so, daß ein stetes aber langsames Verbrennen des Bleies eintritt. Sobald die Oberfläche des Metallbades sich mit einer Schicht des Pulvers bedeckt, zieht man dieses mit einer eisernen Krücke an den kälteren Theil des Ofens, bewegt es dort eine Zeit lang an der Luft, um kleine Mengen metallischen Bleies, die es noch eingeschlossen enthält, auszusaigern oder zu verbrennen, nimmt es dann aus dem Ofen und wirft es in kaltes Wasser. Nach dem Schlämmen wird die getrocknete Masse nochmals calcinirt, abermals geschlämmt, getrocknet und behuf Anwendung zu Firnissen, zur Mennigebereitung, in der Töpferei u. zu röthlich gelbem Pulver gemahlen. Zum Umrühren des Bleies im

¹⁾ Polyt. Journ. 248, 136.

²⁾ Polyt. Centralbl. 1874, S. 69 (Gefährlichkeit der Bleischenreinigung mit Schrot).

Flammöfen werden wohl Maschinen in Gestalt von Rührstangen mit oscillirender Bewegung angewandt; ein Arbeiter schiebt dann nur von Zeit zu Zeit das Dryd in den Hintergrund. In Kärnthen (Klagenfurt, Villach) wird Blei in Bleiasche verwandelt und diese in einem besonderen Flammofen bei steigender Hitze unter Umrühren in ein gleichförmig röthlichgelbes Pulver verwandelt.

Steigert man die Temperatur bis zur lebhaften Glühhitze (950 bis 980° C.), so schmilzt das Dryd und es entsteht Bleiglätte; so auch im Großen beim Abtreiben des silberhaltigen Bleies. Die rothe Glätte wird unter hölzernen Stampfen zerkleinert und in Cylindersieben, z. B. von 1,15 m Länge und 0,31 m Weite bei 16 Maschen pro Quadratcentimeter, von gelber Glätte und eingemengten Bleiförnchen befreit. Seltener verwandelt man die dichtere gelbe Glätte durch Mahlen, Schlämmen, Trocknen, Walzen und Windseparation in Handelswaare.

Auf nassem Wege stellt man das Bleioxyd dar, indem man eine wässrige Lösung von essigsäurem oder salpetersäurem Blei mit so viel Kali oder Natron versetzt, bis die Flüssigkeit schwach alkalische Reaction zeigt. Es bildet sich zuerst ein basisches Salz, bei einem Ueberschuß an Alkali wird diesem der Rest der Säure entzogen und es entsteht weißes pulverförmiges Bleioxydhydrat oder Bleihydroxyd. Fügt man zu diesem mehr Alkali und erwärmt, so wird es gelöst und aus einer concentrirten Lösung scheidet sich beim Erkalten krystallisirtes wasserfreies Dryd aus. Je nach der Concentration der Lösung nimmt das Bleioxyd eine verschiedene Farbe an; nach Mitscherlich sind die Krystalle farblos, wenn die Lösung verdünnt war; aus einer concentrirteren Lösung erhält man nach Calvert rosenrothe Krystalle; kocht man endlich Bleioxydhydrat mit so viel starker Aetzlauge, daß nicht alles Hydrat gelöst wird, so verwandelt sich der Rückstand in wasserfreies, gelbes, krystallinisches Dryd.

Beim Schmelzen von Bleioxyd mit 4 bis 6 Th. Kalihydrat im Silbertiegel und Auslaugen bleibt krystallisirtes Bleioxyd zurück. Fügt man zu auf 80° C. erwärmtem Kaltwasser unter Schütteln so lange Bleizuckerlösung, bis sich Krystallschuppen zeigen, setzt dann noch ein wenig mehr zu und läßt erkalten, so scheiden sich gelblich weiße, silberglänzende Blättchen ab, dagegen der Glätte ähnliche gelbliche oder röthliche Blättchen, wenn schlammiges schwefelsaures Blei in siedende Natronlauge eingetragen wird. Als weißes Hydrat (Hydroxyd) erfolgt das Bleioxyd durch Fällen einer Bleizuckerlösung mit Alkalilauge und Digestion des Niederschlages mit etwas überschüssiger Lauge, als $2\text{PbO} + \text{H}_2\text{O}$, oder durch Eingießen einer Bleizuckerlösung in Ammoniakflüssigkeit ($3\text{PbO} + \text{H}_2\text{O}$). Blei überzieht sich an feuchter Luft mit Drydhydrat.

Eigenschaften. Reines Bleioxyd, amorph von 9,2 bis 9,3, geschmolzen von 9,5 spec. Gew., hat eine gelbe Farbe, oft mit Stich ins Röthliche, wird beim Erhitzen dunkelroth, unter der Abkühlung aber wieder gelb. Schmilzt in lebhafter Rothgluth, ist dann durchsichtig und orangefarbig, nimmt beim Erkalten je

nach der Schnelligkeit der Abkühlung bald eine mehr gelbe, bald mehr rothe Farbe an (Silber- und Goldglätte), durchläuft auch als Pulver, zum hellen Glühen erhitzt, verschiedene Nuancen von Roth und Purpur, wird aber nach der Abkühlung röthlich gelb. Unter schwarzer Glätte begreift man die in Abstrich noch übergehende unreine Glätte vom Anfange der Glätteperiode beim Abtreiben. Nach Geuther¹⁾ krystallisirt gelbe Glätte rhombisch, hat 9,29 spec. Gew. bei 15° und wird durch Drücken und Reiben gelbroth; das rothe Bleioxyd ist mennige- bis granatroth, hat 9,125 spec. Gew., bildet tetragonale Krystalle und geht, bis zum Schmelzpunkt erhitzt, in die gelbe Modification über. Das gelbe Dryd ist als Pb_3O_3 , das rothe als Pb_2O_3 zu betrachten und als Grund der Dimorphie die Polymerie der beiden Dryde anzusehen. Geschmolzene Bleiglätte erscheint bei passender Abkühlung krystallinisch oder in gelben Rhombenocetaedern oder sechsseitigen Tafeln krystallisirt, beim Abtreiben zuweilen in dünnen Blättchen entstehend. Die Form der Krystalle auf trockenem und nassem Wege ist dieselbe. Minder flüchtig als Blei, dehnt sich das geschmolzene Bleioxyd beim Erstarren aus. In der Schmelzhitze absorbirt dasselbe Sauerstoff, welcher, wenn man das geschmolzene Dryd z. B. beim Abtreiben sich zu dicken Klumpen ansammeln oder in einen Kasten fließen läßt, entweicht und in der bereits erstarrten Hülle viele Risse hervorbringt. Während die Kruste dann gelb, dicht, in Stücken erfolgt (gelbe oder Frischglätte), so sind die langsamer erkalteten inneren Partien krystallinisch schuppig und röthlich goldgelb gefärbt (rothe oder Kaufglätte). Beide Glättesorten sind, wie bemerkt, isomere Modificationen, die beim Mahlen ein gelblich rothes Pulver geben und durch Schmelzen, dann rasches oder langsames Abkühlen sich in einander überführen lassen. Geschmolzenes Bleioxyd leitet die Electricität. Beim Schmelzen im Thontiegel nimmt dasselbe aus dem Schmelzgefäß Kieselsäure und Metalloxyde auf, zerstört die Gefäße rasch und erstarrt dann zu einer glasigen, verschieden gefärbten Masse. Das Dryd reducirt sich leicht, schon bei Rothglühhitze durch Kohle, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Schwefel und Cyan, desgleichen beim Erhitzen mit gewissen Metallen, wie Sb, Fe, Zn, Sn, Cu. An der Luft zieht es nach längerer Zeit etwas Kohlensäure an, das Hydrat leichter. Nicht unauflöslich in reinem Wasser (nach Forke in 12 000 Th.), bläut die Lösung geröthetes Lackmuspapier, wird durch Papierfaser zersezt und durch Kohlensäure oder verdünnte Schwefelsäure trübe. Als beste Lösungsmittel dienen Salpetersäure, Essigsäure und Aetzalkalilauge. Es entstehen mit Säuren farblose oder farbige Salze, letztere wenn die Säure gefärbt war; ähnlich wie andere starke Basen verseift es Fette (Bleipflaster). Mit Ausnahme der salpetersäuren und essigsäuren Salze sind sie in Wasser sämmtlich schwer löslich, viele fast unlöslich, meist aber löslich in Salpetersäure. Sie sind theils neutral, theils basisch; die löslichen schmecken süßlich zusammenziehend, röthen Lackmuspapier und sind giftig. Bleioxydsalze mit flüchtigen Säuren werden beim Erhitzen zersezt und hinterlassen entweder Bleioxyd, oder, wenn die Säuren orga-

1) Ann. Chem. 219, 56; Polyt. Journ. 249, 530.

nische, solches im Gemenge mit metallischem Blei. Mit Piesel- und Vorfäure entstehen farblose Schmelzen, welche sich mit Alkalien und Erden zu farblosen Gläsern vereinigen. Bei hüttenmännischen Operationen sind die Eigenschaften des Bleioxydes von Wichtigkeit, viele andere Elemente (z. B. S, As, Sb, Cu, Fe, Sn, Zn, Bi zc.) zu oxydiren und mit deren Oxyden zusammenzuschmelzen, welche zuweilen für sich nicht schmelzbar sind (Abtreiben, Anstiedeproben, Kupferraffiniren zc.)¹⁾.

Das weiße Oxydhydrat (Hydroxyd), $Pb(OH)_2$, ist in Wasser theilweise, in Säuren (Eßig- und Salpetersäure), sowie in Aegalkalien leicht löslich und verzliert beim Trocknen bei 130° sein Wasser vollständig, reagirt alkalisch und nimmt leicht Kohlenäure auf.

Verhalten des Bleioxyds und der Bleisalze zu Reagentien.

Schwefelwasserstoff.	Schwarzer Niederschlag von Schwefelblei, der weder in Schwefelammonium, noch in kalten verdünnten Säuren und Aegkallilauge löslich ist, durch Salpetersäure von 1,85 spec. Gew. aber unter Abscheidung von Schwefel in der Wärme zerlegt wird (Unterschied von Schwefelquecksilber). Bei Gegenwart von viel Salzsäure entsteht ein rother Niederschlag von $3PbS, 2PbCl_2$, der bei längerer Behandlung mit Schwefelwasserstoff schwarz wird. 1 Th. Blei in 200 000 Th. Wasser noch nachzuweisen.
Kali- u. Natronlauge.	Weißes Hydroxyd, löst sich im Ueberfluß des Fällungsmittels (Unterschied von Cadmium und Wismuth).
Aegammoniak.	Bleioxydhydrat oder bas. Salz, unlöslich in Ammoniak; Fällung in Acetatlösung unvollständig.
Kohlenf. Natrium . .	Weißes kohlenäures Blei, in Eßigsäure und Salpetersäure, auch in Kali löslich; unlöslich in Cyankalium (Unterschied von Silber).
Phosphorf. Natrium	Weißes phosphoräures Blei, in Eßigsäure unlöslich, in Kalilauge und Salpetersäure leicht löslich.
Schwefelsäure und Schwefelsalze. . .	Weißes, in Säuren schwer lösliches schwefelsäures Blei, fast unlöslich in schwefelsäurehaltigem Wasser, unlöslich in Weingeist, leicht löslich in den Lösungen des unterschwefligsauren Natriums, der Aegalkalien u. des eßigsauren und weinsteinäuren Ammoniums (Unterschied von den schwefelsauren Salzen des Baryums und Strontiums).
	Chlorwasserstoffsäure und Chloride.

Ferrocyankalium . .	Weißes Ferrocyanblei ¹⁾ , in kalter Säure unlöslich.
Cyankalium	
Jodkalium	Weißes Cyanblei, in Säuren leicht löslich.
Chromsäures Kalium	Gelbes Jodblei, in kochendem Wasser etwas löslich, scheidet sich beim Erkalten der wasserhellen Flüssigkeit in goldgelben Krystallen ab. Wird von Säuren zerlegt.
Zinn	Scheidet aus Bleilösungen das Blei in metallischer Form als Blättchen (Bleibaum, Arbor Dianae) aus.

Die Bleioxydlösungen²⁾ sind durch ihr Verhalten zu verdünnter Schwefelsäure charakterisirt und unterscheiden sich von den Baryt-, Strontian- und Kalkerdelösungen durch ihr Verhalten zu Schwefelammonium und Ammoniak; auch ist das Löhrohrverhalten entscheidend.

Prüfung³⁾. Die Glätte kann metallisches Blei (bis 3 Proc.), Mennige (bis 5 Proc.), Oxyde des Kupfers, Eisens, Antimons, Zinns und Silbers, Kalkerde, kieseläures und kohlenäures Blei (bis 5 Proc.), als Verfälschungen Ocher, Gips⁴⁾ und Ziegelmehl enthalten. Für pharmaceutische Zwecke muß sie möglich frei von diesen Substanzen sein; die englische Glätte enthält meist starke Spuren von Antimon und Zinn. Massicot pflegt reiner zu sein als deutsche Glätte. Manche dieser Verunreinigungen können bei der technischen Verwendung störend wirken, z. B. ein Gehalt an kohlenäurem Blei bei Bereitung von Bleießig und Bleipflaster; ein Kupfer- und Eisengehalt bei Darstellung farbloser Glasflüsse, und ersterer auch bei Bereitung pharmaceutischer Präparate; ein Gehalt an Ziegelmehl in Mennige würde bei der Bleipflasterbereitung kein weißes Product liefern. Reines Bleioxyd löst sich in erwärmter, sechsfach verdünnter Salpetersäure vollständig (die reinste englische Glätte hinterläßt einen Rückstand von etwa 0,05 Proc., andere reine Glätte von 0,1 Proc.) ohne Brausen zu einer farblosen Flüssigkeit auf und beim Abdampfen der durch Schwefelsäure ausgefällten filtrirten Lösung darf kein oder ein nur ganz unbedeutender Rückstand bleiben; die Lösung darf mit Ammoniak nicht blau werden und würde eine bräunliche Fällung auf Eisen deuten; Schwefelwasserstoff und Blutlaugensalz dürfen in dem Filtrate

¹⁾ Berchmannsberg, Metallurgie des Bleies 1872, S. 12.

¹⁾ Ferrocyanblei in Verbindung mit chloräurem Kalium bildet eine Masse für Bündschüre. cf. Jahresber. d. chem. Technol. 1877, S. 399.

²⁾ Wirkung von Bleioxyd auf gelöste Chloride, in Chem. Ztg. Rep. 1887, S. 42 (André).

³⁾ Dommer, Lexicon der Verfälschungen 1887, S. 123 (v. Knorre).

⁴⁾ Ztschr. f. analyt. Chem. 21, 405.

keine Reaction hervorbringen. Ein Kupfergehalt wird beim Digeriren feingepulverter Glätte mit Ammoniak oder kohlensaurem Ammonium ausgezogen, oder man kann solches zur dann grünlich gefärbten salpetersauren Lösung setzen, nachdem das Blei durch Schwefelsäure ausgefällt worden. Aus der essigsauren Lösung läßt sich das Kupfer durch Digestion mit feinzerteiltem metallischen Blei abscheiden. Kohlenäure, welche, beim Uebergießen mit Säure entweichend, von kohlensaurem Blei oder kohlensaurem Calcium herrühren kann, bestimmt man in einem Kohlenäureapparat; einen Kalkgehalt auf die Weise, daß man die Glätte in verdünnter Salpetersäure löst, ohne einen Ueberschuß davon anzuwenden, die Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt und nach dem Filtriren mit Ammoniak und Oxalsäure auf einen Kalkgehalt prüft. Bleibt beim Auflösen ein brauner oder rother Rückstand (Ziegelmehl, Köthel, rother Oker, Mennige), und derselbe verschwindet beim Kochen mit Salpetersäure und wenig Oxalsäure, so ist nur Mennige anwesend. 2 g präparirte Glätte darf beim Lösen in 6 g verdünnter Essigsäure und 6 g Wasser einen Bodensatz von nicht über 0,13 g, und wenn derselbe aus metallischem Blei besteht, wo er dann grau ist, nicht über 0,2 g geben; ein stark bräunlicher Rückstand deutet auf Mennige.

Man hat Glätte mit bis zu 4 Proc. Gips unreinigt gefunden, dadurch zu erkennen, daß man dieselbe mit 5procentiger Ammoniakflüssigkeit digerirt, filtrirt, das Filtrat mit Essigsäure sättigt, dann mit Chlorbarium Schwefelsäure nachweist.

Anwendung. Man unterscheidet im Handel wohl englische Glätte, aus reinem Blei dargestellt und präparirt, lävigirt oder gemahlen besonders für pharmaceutischen Gebrauch geeignet, dann die unreinere deutsche Glätte für technische Zwecke. *Massicot*¹⁾, ein feines lebhaft gelbes oder röthlich gelbes Pulver erfolgt beim Erhitzen von kohlensaurem oder basisch salpetersaurem Blei. Geschmolzenes Bleioxyd bildet die nicht präparirte oder krystallinische Bleiglätte. Die Glätte verwendet man zur Glasur²⁾ von Töpferwaaren und Fayence, zu Glasflüssen für Porzellan- und Glasmalerei, zur Bereitung von Bleiglas (Krystall-, Flintglas, Straß), wobei ein oft nur geringer Gehalt an Metalloxyden störend wirken kann. Ein Gehalt von 0,0014 Proc. Kupfer, 0,005 Proc. Antimon und 0,005 bis 0,0075 Proc. Wismuth im Blei üben bei der Krystallglasbereitung noch keinen störenden Einfluß aus. Berühmt wegen ihrer Reinheit ist die kärnthner Glätte. — Zur Bereitung von Firnissen³⁾, indem man Lein- oder Mohnöl mit etwa $\frac{1}{40}$ Glätte stehen läßt, wobei letztere mit den fetten Oelen leicht trocknende Verbindungen eingeht. — Eine durch Kochen von Bleioxyd mit Kalkmilch oder Natronlauge erhaltene Lösung dient zum Schwarzfärben schwefelhaltiger Substanzen (Haare,

Nägel, Wolle, Horn, Erzeugung von künstlichem Schildpatt und Horn); zur Erzeugung von Regenbogenfarben auf Messing und Bronze; zu technisch wichtigen Präparaten (Bleweiß, Mennige, Bleizucker zc.); zu Ritten¹⁾: Kitt zwischen Glas und Metall: Verreiben von 10 präparirtem Bleioxyd, 15 Bleiweiß, 2 Tolu balsam und 1 Mastix und Vermischen mit 5 Copallack und so viel Leinölfirniß, daß ein zäher Brei entsteht, der möglichst bald nach der Bereitung mit einem erwärmten Spatel aufgetragen wird; oder 2 Bleiglätte und 1 Bleiweiß mit 3 gekochtem Leinöl und 1 Copallack zu zähem Teig vermischt. Kitt für Sandstein und Wasserleitungsröhren: Zusammenschmelzen von 1 Schwefel, 3 Glätte, 3 Glaspulver, 3 Harz und 1 Leinölfirniß und Auftragen heiß auf die trockene Steinmasse; oder 1 Schwefel, 1 Harz, 3 Glätte und 2 Glaspulver, oder wenn weiße Farbe erwünscht, statt Glätte und Glas Bleiweiß und Schwerpath zu nehmen; Kitt und Füllmittel für Stein: 100 Sand, 20 Glätte, 20 Aegfalk und Wasserglas; Kitt für eiserne Apparate, Dampfessel zc.: 100 Sand, 200 Portlandcement, 25 Glätte, 5 Glaspulver und Leinölfirniß; Kitt für Metall: gleiche Theile schwefelsaures Blei, Bleiglätte, Zinkoxyd, Braunstein, Eisenoxyd und Leinölfirniß; Steinkitt: 12 Infusorienerde, 5 Kalkerdehydrat, 10 Bleiglätte und Leinölfirniß; Kitt widerstandsfähig gegen Wasser, Säuren, Laugen, Alkohol, Aether, Benzol u. dgl. und eine Temperatur bis 270° C. vertragend: geschlämmte Glätte mit Glycerin innig zusammengeknetet und vorheriges Einreiben der sorgfältig gereinigten Flächen mit Glycerin; Diamantkitt: 10 Schlemmkreide, 15 Bleiglätte, 10 Graphit, 5 zerfallener Aegfalk und 20 Leinöl. — Die Glätte liefert verschiedene pharmaceutische Präparate²⁾, als: Bleieffig (s. Art. Essigsäure); Bleipflaster (Emplastrum lithargi simplex), durch Kochen von gleichen Theilen Olivenöl, Schweinefett und fein gepulverter Glätte bei mäßigem Feuer unter stetem Umrühren und bisweiligem Eintropfeln von etwas warmem Wasser bis zur Verseifung. — Bleioxyd mit Chlorzinklösung behandelt giebt Farben. Eine von Wöhler entdeckte Verbindung von Silberoxyd mit Bleioxyd ist lichtempfindlich; mit derselben getränktes Papier wird im Lichte braun wie Silberpapier, ohne daß die Bilder jedoch Vorzug vor Silberbildern besitzen.

Bleisesquioxyd, Pb_2O_3 mit 89,59 Pb. Löst man Bleioxydhydrat in siedendem Kali und fügt unterchlorigsaures Natrium hinzu, welches man erhält, wenn man Chlorgas so lange in eine Lösung von kohlensaurem Natrium leitet, bis diese eine Lösung von schwefelsaurem Magnesium nicht mehr fällt, so trübt sich nach kurzer Zeit die Flüssigkeit und scheidet ein gelbrothes Pulver aus, welches das Sesquioxyd ist. Dieses Oxyd hat keine basische Eigenschaften, es zerfällt bei der Behandlung mit Säuren, z. B. mit Salpetersäure, in Oxyd, welches sich auflöst, und sich abscheidendes Superoxyd. Behandelt man das Sesquioxyd mit verdünnter Salzsäure, so entsteht ein gelbes lösliches Chlorid ohne Chlorentwicklung,

¹⁾ Eisenzeitung 1886, Nr. 43.

²⁾ Hager, Handb. d. pharm. Praxis 2, 749. Ergänzungsabb. S. 1021.

³⁾ Unterscheidung von Leinöl und Leinölfirniß, in Mittheilungen d. Berlin. techn. Versuchsanstalt 1887, S. 85 (Finkener).

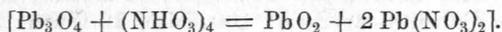
¹⁾ Karmarsh-Hartig, mech. Techn., 5. Auflage, S. 402.

²⁾ Hager, l. c., Ergänzungsbb. S. 1019. — Bleifarbe, in Pharm. Centr. Halle 1886, S. 516.

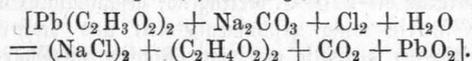
welches aber beim Erwärmen schnell in Chlorblei und freies Chlor zerfällt. Man betrachtet das Sesquioxyd, $Pb_2O_3 = PbO_3Pb$, wohl als Bleisalz der Metableisäure, $\frac{1}{2}PbO_3H_2$.

Bleisuperoxyd, Bleihyperoxyd (Bleibioxyd), PbO_2 mit 86,58 Pb, soll als Plattnerit zu Leadhills in Schottland in sechsseitigen Prismen krystallisirt vorkommen. Schon 1780 beobachtet, wurde dasselbe erst 1807 durch Bauquelin genauer untersucht.

Darstellung. Man erhält es entweder durch Digeriren von Bleisesequioxyd oder von 10 Th. Mennige mit 25 Th. Wasser und 13 Th. Salpetersäure von 1,180 spec. Gew. und Zusatz von 20 Th. Wasser; Bleioxyd löst sich dabei auf, Bleisuperoxyd scheidet sich als braunes Pulver ab:



Zweckmäßiger verfährt man nach Wöhler folgendermaßen: Man fällt eine Lösung von 4 essigsaurem Blei mit $3\frac{1}{4}$ krystallisirtem kohlensaurem Natrium und leitet in die dünne breiförmige Masse so lange Chlorgas, bis alles kohlenfreie Blei in dunkelbraunes Superoxyd verwandelt ist, welches nach Zusatz von Wasser decantirt, mit reiner Salpetersäure einige Stunden bei 50° digerirt, dann filtrirt, ausgewaschen und getrocknet wird:



Auf diese Weise wird alles Bleioxyd in Superoxyd verwandelt und es entsteht kein Chlorblei, sondern Chlor-natrium; Essigsäure und Kohlenäure werden frei. Man wägt die Salze im Verhältnisse ihrer Aequivalente ab, nämlich auf 4 Th. krystallisirtes essigsaures Blei 3 Th. krystallisirtes kohlensaures Natrium; doch thut man gut, von letzterem etwas mehr zu nehmen, um sicher die Bildung von Chlorblei zu verhüten. Von 4 Th. Bleizucker bekommt man $2\frac{1}{2}$ Th. Superoxyd, während man aus 4 Th. Mennige nicht ganz $1\frac{1}{2}$ Th. erhält. Auch durch Einwirkung von Chlor auf Schwefelblei in heißen, nicht zu wenig ätzendes Alkali enthaltenden Flüssigkeiten bildet sich Superoxyd.

Nach Böttger stellt man das Bleisuperoxyd am einfachsten auf folgende Weise dar: Man überschüttet sehr fein gepulverten Bleizucker in einer geräumigen Porzellanschale mit einem Ueberschuß von filtrirter, völlig wasserklarer Chlorkalklösung, erhitzt das Gemisch unter Umrühren bis zum heftigsten Sieden und fährt mit der Erhitzung so lange fort, bis die aufsteigenden Dämpfe nicht mehr nach Chlor, sondern nach freier Essigsäure riechen. Ist dieser Zeitpunkt eingetreten, so pflegt das essigsaure Blei schon vollständig in Superoxyd übergegangen zu sein. Man überzeugt sich hiervon sehr leicht, indem man zu einer kleinen abfiltrirten Probe der Flüssigkeit (die bei vollständig erfolgter Zersetzung lediglich aus essigsaurem Calcium und Chlorcalcium besteht) einige Tropfen Schwefelwasserstoffwasser setzt; tritt dabei eine Bräunung oder gar eine Fällung von schwarzem Schwefelblei ein, so wäre dies ein Zeichen, daß man zu dem Ansatze der Schale noch Chlorkalklösung hinzuzufügen und mit dem Erhitzen des Ganzen

noch einige Zeit lang fortzufahren haben würde. Ist dann der Zeitpunkt eingetreten, bei welchem eine abfiltrirte Probe der Flüssigkeit nicht mehr von Schwefelwasserstoff getrübt wird, so überläßt man die Schale eine kurze Zeit der Ruhe, schüttet die über dem schön braun gefärbten Niederschlag stehende Flüssigkeit vorsichtig ab, filtrirt und wäscht sie mit heißem Wasser anhaltend aus. Statt essigsauren Bleies kann man auch eine heiße Bleichloridlösung anwenden: $[2PbCl_2 + Ca(OCl)_2 + 2H_2O = 2PbO_2 + CaCl_2 + 4HCl]$.

Nach Pusch er erhält man Bleisuperoxyd für Zündhölzchenfabrikation durch Behandeln von kohlensaurem Blei (Bleimeiß), Glätte oder Mennige mit kochender Chlorkalklösung. Ferner durch Kochen von Bleioxydhydrat mit alkalischer Lösung von rothem Blutlaugensalz; bei vorsichtigem Schmelzen von Bleioxyd mit chlorsaurem Kalium und bei der Elektrolyse von salpetersaurem Blei am positiven Pol.

Zur Erzielung eines kalkfreien Präparates setzt Faßberg schwefelsaures Blei mit kohlensaurem Alkali um und kocht das erfolgende kohlenfreie Blei mit unterchlorigsaurem Natrium und Soda. Fehrmann behandelt eine concentrirte, 50 bis 60° warme Lösung von Chlorblei mit Chlorkalklösung. Lyte stellt das Präparat durch Einwirkung von Chlorkalk auf Chlorblei her, letzteres in heißer Chlorcalciumlauge gelöst und in ein Gemisch von Chlorkalk und Kalkmilch eingegossen.

Eigenschaften¹⁾. Das Superoxyd, ein dunkelbraunes Pulver von 8,90 bis 9,19 spec. Gew., enthält seinen Sauerstoff nur sehr lose gebunden, wird beim Glühen in niedrigere Oxydationsstufen und Sauerstoff zerlegt (nach Debray²⁾, bei 440° in Pb_2O_3 , bei 350° in Pb_2O_3 oder PbO , PbO_2 , ein grünlich braunes Pulver), ist im Lichte in Sauerstoff und Mennige zerlegbar und giebt erstere an alle leicht oxydirbaren Körper mit Leichtigkeit ab. Diese Eigenschaft hat man in neuerer Zeit benutzt und das Superoxyd zur Anfertigung der Zündmasse der Streichhölzer verwandt. Zucker, Gallussäure, Weinsäure zc. mit diesem Oxyd zusammengerieben, werden nach Böttger unter Feuererscheinung zerlegt. Mit Phosphor oder Schwefel zusammengerieben oder erhitzt, entsteht unter starker Feuererscheinung mit letzterem Schwefelblei, während sich Mangansuperoxyd ohne eine solche in Schwefelmangan umwandelt; setzt sich mit trockenem Schwefelwasserstoff unter Erhitzen um und das ausströmende Gas entzündet sich. Erhitzte Schwefelsäure zerlegt dasselbe in Sauerstoff und schwefelsaures Oxyd, wässrige unterchlorige Säure in Sauerstoff und Chlorblei. Ebenso wird schweflige Säure in gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erhitzen schneller oxydirt, es bildet sich unter Erglühen der ganzen Masse schwefelsaures Blei ($PbO_2 + SO_2 = PbSO_4$).

In kalter Salzsäure löst sich Bleisuperoxyd zu einer rothgelben Flüssigkeit von Bleitetrachlorid ($PbCl_4$), welche aber im freien Zustande sich nicht erhalten läßt, da sie leicht in $PbCl_2$ und Chlor zerfällt. Mit Ammoniakflüssigkeit entsteht Bleioxyd, salpetersaures

¹⁾ Polyt. Journ. 260, 191 (Gbell).

²⁾ Chem. Industr. 1878, Nr. 4.

Ammonium und Wasser. Jodkaliumkleister und Guajacinctur werden davon gebläut. In Sauerstoffsäuren direct unlöslich, entsteht eine Lösung von essigsaurem Bleisuperoxyd, wenn man die Lösung von Mennige in Essigsäure mit Schwefelsäure fällt. Die essigsaure Lösung wird durch Wasser und beim Erwärmen zerlegt und wirkt sehr stark oxydirend. Die entsprechende Lösung des Phosphates erweist sich beständiger. Salpetersäure löst für sich nicht, giebt aber damit bei Zusatz von organischen Substanzen (Zucker, Oxalsäure) salpetersaures Blei und Kohlensäure beim Erwärmen. Mit Diphenylamin färbt sich Bleisuperoxyd grünlich¹⁾.

Das Bleisuperoxyd verhält sich wie eine schwache Säure, indem es sich mit Kali, Natron, Kalk u. s. w. zu krystallisirenden Verbindungen vereinigt, welche mit den zinnsauren Salzen congruiren und die Fremde, der sich namentlich mit ihrer Untersuchung beschäftigte, bleisäure Salze (Plumbate) nennt. Seidel²⁾ zählt aus diesem Grunde das Blei zu der Gruppe des Zinns, Siliciums und Kohlenstoffs, also zu den vierwerthigen Elementen. Aus einer Lösung des Superoxydes in Kalilauge krystallisirt $K_2PbO_3 + 3H_2O$ (ähnlich dem $K_2SnO_3 + 3H_2O$) aus, durch Wasser in Superoxyd und Kalihydrat zerlegbar und aus Metallsalzen entsprechende Verbindungen fallend. Fügt man zu der Lösung des bleisäuren Kali eine Lösung von Bleioxyd in Kalilauge, so scheidet sich gelbes $Pb_3O_4 + H_2O$ aus, welches bei schwachem Erwärmen Wasser verliert und sich in rothe Mennige verwandelt. Man betrachtet deshalb wohl die Mennige, $Pb_3O_4 = PbO_4Pb_2$, als Bleisalz einer normalen Bleisäure $Pb(OH)_4$, welche der Zinnsäure $Sn(OH)_4$ und der Kieselsäure $Si(OH)_4$ entspricht. Auch beim Erhitzen von Bleioxyd mit Alkalihydrat an der Luft entstehen bleisäure Salze.

Das für chemisch-analytische und technische Zwecke, z. B. zur Reinigung von Spiritus, zu verwendende Präparat muß frei von Chlorblei sein, welches man, sowie auch einen etwaigen Kalk- und Natrongehalt, mit verdünnter Salpetersäure ausziehen kann.

Mennige, rothes Bleioxyd, Minium (Plumbum oxydatum rubrum).

Geschichtliches. Nach Vitruvius entsteht durch Glühen von Bleiweiß im Ofen Mennige (sandarach, minium). Vielsach wird dieselbe von den Alten mit Zinnober verwechselt und herrscht in dieser Beziehung auch bei Plinius und Dioscorides große Verwirrung. Dieselbe wurde weniger als Glätte und Bleiweiß in der Medicin angewandt, dafür aber häufig als Malerfarbe und Schminke, auch wohl als Zusatz zum Wein bei beginnender Verderbniß. Die rothen Farben in den Grabkammern der alten Aegypter bestehen aus Ocker, die weißen aus Gips und fein gepulvertem weißem Glasfluß.

Constitution³⁾. Außer den vier beschriebenen giebt es noch eine Verbindung des Bleies mit Sauer-

stoff, die zwischen den übrigen steht; erhitzt man das gelbe pulverförmige Bleioxyd (Massicot) längere Zeit bei etwa 300 bis 400° C. an der Luft, so absorbiert es Sauerstoff und verwandelt sich in ein schön roth gefärbtes Pulver, welches unter dem Namen Mennige bekannt ist. Je nach der Dauer der Einwirkung nimmt das Bleioxyd dabei mehr oder weniger Sauerstoff auf, dessen Menge zwischen 1,5 und 2,5 Proc. schwankt. Danach berechnet sich die empirische Formel Pb_3O_4 oder Pb_4O_5 . Diese Verbindung läßt sich auf verschiedene Weise betrachten. Pb_3O_4 kann sein nach Berzelius $PbO \cdot Pb_2O_3$, also eine Verbindung von Bleioxyd mit Bleisquioroxyd, oder nach Dumas, Debray u. A. $2PbO \cdot PbO_2$, also eine Verbindung von 2 Mol. Bleioxyd mit 1 Mol. Superoxyd, oder ein basisch bleisäures Blei. Ebenso kann das Oxyd Pb_4O_5 sein $2PbO \cdot Pb_2O_3$, oder $3PbO \cdot PbO_2$. Es lassen sich manche Gründe für die eine oder die andere Constitution anführen, es scheint aber am richtigsten, sie für eine Verbindung von Bleioxyd mit Superoxyd zu halten. Chemisch reine Mennige enthält 34,88 PbO_2 oder 100 Pb_3O_4 ; aus Massicot bereitete enthielt auch nach 8 Feuern nur 26 Proc. PbO_2 oder 74,8 Pb_3O_4 , aus Bleiweiß erzeugte nach 3 Feuern 33,2 Proc. PbO_2 oder 95,3 Proc. Pb_3O_4 . Willacher Mennige enthält 92 Proc. Pb_3O_4 , sonst gewöhnlich nur 80 Proc. Nach Hager enthält eine gute Mennige ca. 66,6 Proc. PbO und 33,4 Proc. PbO_2 , eine geringere Sorte nur etwa 20 Proc. PbO_2 . Da die Handelsmennige wohl immer unverbundenes Bleioxyd und selbst kohlen-säures Blei enthält, so ist es schwierig, durch Analysen die Frage der Zusammensetzung bestimmt zu entscheiden.

Die englische Mennige hat einen mehr orangefarbenen Ton (Drangemennige), welcher durch einen Gehalt an Carbonat bedingt wird, während das Pariserroth heller ist und aus Bleiweiß dargestellt wird. Oxydirte oder abgelöschte Mennige wird durch Befeuchten der Mennige mit Salpetersäure und Eintrocknen hergestellt. Sie enthält kleine Mengen salpetersaures Blei und etwas mehr Bleisuperoxyd, nicht geeignet für pharmaceutischen Gebrauch, wohl aber für Zündhölzer. Für ersteren eignet sich besonders wegen Reinheit die englische Mennige, welche kupfer- und eisenfrei ist.

Nachstehende Analysen von Lux zeigen, wie weit die verschiedenen Mennigesorten von der theoretischen Zusammensetzung Pb_3O_4 (34,89 $PbO_2 + 65,11 PbO$) abweichen:

PbO_2	33,6	26,7	26,5	24,7	24,7	24,3	23,5	23,4
PbO	65,0	70,3	71,9	69,9	73,4	69,0	70,9	69,4
Berunreinigungen	1,4	3,0	1,6	5,4	1,9	6,7	5,6	7,2
PbO_2	23,0	22,7	22,4	20,5	20,4	18,9	18,3	17,5
PbO	64,1	71,1	64,1	71,7	75,6	77,2	73,5	75,1
Berunreinigungen	12,9	6,2	13,5	7,8	4,0	3,9	8,2	7,4

Darstellung. Die Darstellung der Mennige durch eine anhaltende Oxydation von Blei, schon Plinius bekannt und von den alten Römern als Malerfarbe benutzt, kann geschehen:

1. aus Massicot. Man verwandelt reinstes Blei durch oxydirendes Schmelzen (drossing) in Calcinoöfen in Massicot, indem man das Blei unrührt und das

¹⁾ Jähr. f. analyt. Chem. 23, 212.

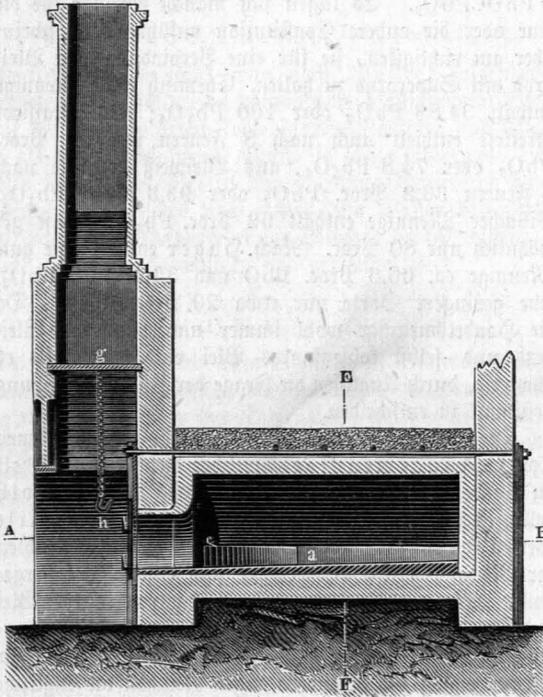
²⁾ Arch. f. Pharm. 1879, S. 438.

³⁾ Chem. Centralbl. 1878, S. 261 (Debray).

Dryd nach seiner Bildung immer auf der Oberfläche zurückschiebt, worauf es naß gemahlen und geschlämmt, in demselben oder in einem besonderen Ofen (Brenn- oder Färbeofen) durch höhere Drydation in Mennige umgewandelt wird (colouring), wobei das Massicot etwa 2 Proc. Sauerstoff aufnimmt. Bleiglätte muß fein gemahlen und geschlämmt werden.

Bei der Verwendung der Mennige zur Glasbereitung muß das Blei von Metallen (Kupfer, Eisen) möglichst frei sein, weil deren Dryde sonst das Glas färben (S. 1622). Ein geringer Antimon Gehalt beschleunigt die Drydation. Die Schwierigkeiten bei der Mennigebereitung liegen in der Erhaltung einer bestimmten gleichmäßigen Temperatur (300 bis 400° C.) bei der Umwandlung des Massicot in Mennige; die

Fig. 394.

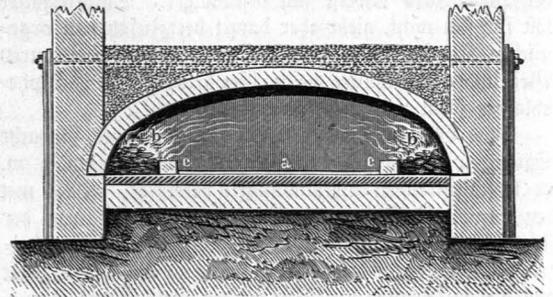


richtige Temperatur liegt nahe der dunkeln Rothgluth, ohne dieselbe jedoch zu erreichen. Wird diese zu hoch, so zersetzt sich die Mennige wieder in eine gelbe Masse, indem die Temperatur, bei welcher das Massicot Sauerstoff aufnimmt, und die Zersetzungstemperatur der Mennige sehr nahe bei einander liegen.

Von wesentlichem Einfluß auf den Erfolg der Arbeit ist die Construction der Ofen, als welche gewöhnlich Flamm- und zuweilen Muffelöfen zur Anwendung kommen. Erstere, die älteren und noch am häufigsten angewandten, lassen im Vergleich zu letzteren, von Mercier empfohlen, leichter Temperaturschwankungen zu und erfordern zur Drydation des Massicot viel längere Zeit, indem die reducirenden Flammengase der Mennigebildung ungünstig sind und letztere in erwünschter Weise, also unter Entstehung eines schönen Productes, hauptsächlich nur an Stellen stattfindet, wo das Material von der Feuerbrücke vor der directen Berührung mit der

Flamme geschützt wird. Muffelöfen erfordern kein Umwenden der Massen bei der Drydation. In Kärnthener dienen zum Mennigebrennen Defen, in welchen die Flamme mit dem Material nicht in Berührung kommt. Von Zeit zu Zeit genommene Proben geben Kenntniß von dem Fortschreiten des Processes. Zur Umwandlung

Fig. 395.

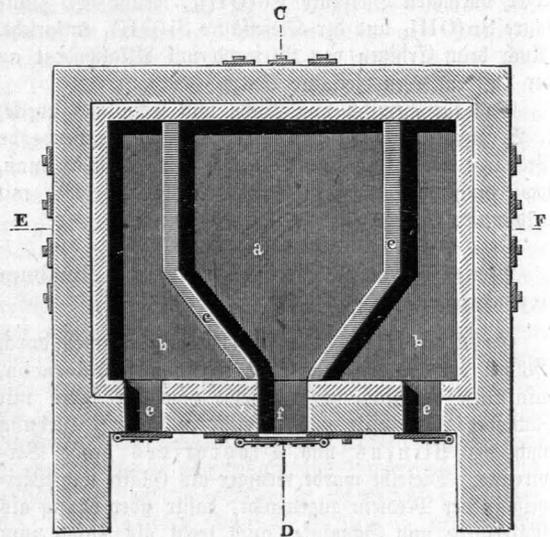


von unreinerem Massicot in ordinäre Mennige sind 20, in die reinste 15 bis 18 Stunden genügend. Die Defen sind mit Staubabsaugungen zu versehen.

a) Flammöfen. Wie bereits bemerkt, dient entweder ein und derselbe Ofen zum Calciniren und Brennen, oder beide sind etwas verschieden.

α) Die Calciniröfen sind entweder Handkrählöfen oder mechanische. Handkrählöfen haben nach Percy nachstehende Einrichtung (Fig. 394 und 395).

Fig. 396.

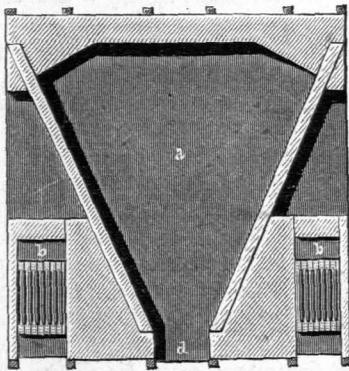


a Herd (auch wohl kreissectorförmig von 3 m Sehne und 3 m Tiefe an der Arbeitsthür), 2,4 m breit, 1,8 m lang bis zur Verengung, 0,6 m breit an der Arbeitsöffnung. Der gemauerte Herd ruht auf einer Eisenplatte und hat nach der Mitte zu etwas Neigung. b Feuerungen für Stückkohlen ohne Krost, 3,2 m lang, durch niedrige, 0,2 m breite Feuerbrücken c von 0,15 m Höhe vom Herde getrennt. Das Gewölbe ist 1,1 m über der Sohle und mit einer Sandschicht überdeckt. e Schüröffnungen, mit Thüren verschließbar, 0,4 m breit und

0,5 m hoch. *f* Arbeitsthür, 0,55 m breit und 0,6 m hoch, auch zum Auszug der Gase und Dämpfe in die Esse *g* dienend und durch einen Zwischenraum unterhalb den Luftzutritt gestattend. *h* Schurz zur Stützung des Gefäßes.

Nach einer anderen Construction befindet sich der mit Eisenplatten bedeckte etwas ansteigende Herd von etwa 2,5 m Länge und Breite über einem etwa 0,4 m hohen gewölbten Canal, welcher an seinem vorderen Ende einen circa 1 m langen und 0,75 m breiten Kofst hat. Die Feuergase durchstreichen den Canal, mitgerissene Asche absetzend, ziehen durch mehrere Canäle empur über eine Feuerbrücke hinten in den 1,30 bis 1,35 m hohen Herdraum und vorn im Gewölbe desselben durch zwei Oeffnungen unter, mit einem etwa 0,5 m hohen Gewölbe überdeckte, Eisenplatten, auf denen das geschlämmte Bleis oxyd (Massicot oder Glätte) getrocknet wird. Unter den Eisenplatten weg gelangen die Feuergase in eine Esse. Das zu trocknende Material wird durch eine Oeffnung im Gewölbe des Trockenraumes auf dessen Sohle eingebracht, während dessen der unter dieser Oeffnung befindliche, zum Brennraum führende verticale

Fig. 397.



Canal mit Deckel geschlossen ist. Beim Chargiren des Brennraumes wird ein Trichterrohr durch beide Oeffnungen eingeführt, nachdem die getrocknete Glätte nochmals gequetscht ist.

Ein mechanischer Calcinirosen zu Shrewsbury hat

einen elliptischen Herd von 4,25 und 3,35 m Länge und Breite, in der Mitte mit einem Bassin von 0,30 m Tiefe und 1,5 m Durchmesser, so daß der Raum um das Bassin an jedem Ende der großen Achse 1,37 m und 0,92 m an der kleinen beträgt. Ueber zwei 1,5 m lange Feuerbrücken treten die Feuergase gegen das Bassin. Zur Hervorbringung eines schwachen Zuges zieht sich ein offener Feuer canal unter jedem Schürloch hin. Die Länge der 0,60 m breiten Schürlöcher reicht bis dahin, wo die Brücken anfangen. Höhe des Gewölbes über dem Herd 2,45 m. Unter der 0,6 m hohen Arbeitsthür bleibt 0,076 und oben 0,178 m Zwischenraum behuf des Luftzutritts. Als mechanische Nährer dienen zwei eiserne, etwa 0,1 m hohe Krücken, kreuzweise auf einer verticalen Achse befestigt, welche durch die Haube des Ofens geht und außerhalb durch ein Vorlege mit einer Dampfmaschine verbunden ist. Man kann in 24 Stunden 1800 kg Blei verarbeiten. Drsat¹⁾ wendet einen Drehherd mit Gasfeuerung an, welcher einen continuirlichen Betrieb gestattet.

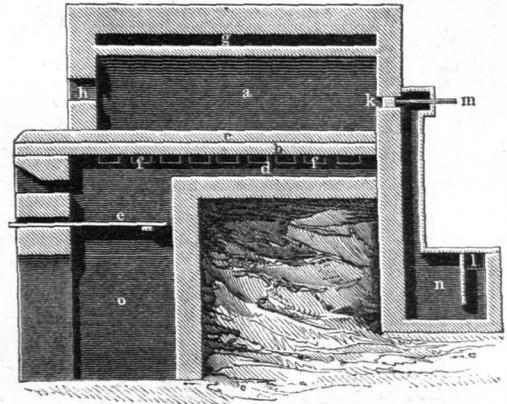
β) Brennösen ohne Kofst für Stückkohlen und

solche mit Kofst auch für Kleinkohlen anwendbar (Fig. 397). *a* Herd ohne eiserne Unterlagsplatte und von hinten nach vorn um 0,1 m geneigt, 4 m lang, hinten 2 m, am weitesten Theil 3,5 m und vorn 0,7 m weit. *b* Feuerungen, 1,5 m lang und 0,6 m breit. Gewölbe 0,9 m über dem Herd. *d* Arbeitsthür, 0,7 m breit, 0,7 m hoch und 0,45 m lang.

Man hat auch Oefen mit zwei Herden über einander; auf dem unteren wird Massicot, auf dem oberen Menzinge dargestellt.

β) Muffelöfen (Fig. 398). Dieselben haben die richtige Temperatur, wenn die Kanten der Muffel eben anfangen dunkelroth zu werden. Mercier empfiehlt Muffelöfen mit 2,5 m langer und 2 m breiter Muffel *a*, deren auf eine Eisenplatte *b* gelagerte Sohle *c* 0,6 m unterhalb des dünnen Ofengewölbes sich befindet. Unter der Muffel läuft ein durch eine 0,33 m breite Zunge getheilter Canal *d* von 0,2 m Höhe hin, welcher mit zwei Kofsten *e* in Verbindung steht, die 0,4 m unter der Canalsohle liegen bei 0,7 m Länge und Breite. Diese

Fig. 398.



Feuerungen befinden sich unterhalb des vorderen Drittels der Muffeln, die Feuergase ziehen aus den beiden Längscanälen in kleine, mit Registern versehene Seitencanäle *f*, welche die Muffel umkreisen, in einen gemeinschaftlichen Raum *g* oberhalb der Muffel münden und von hier durch einen mit Schieber versehenen Fuchs in die Esse ziehen. Die beiden 0,6 m langen und 0,2 m hohen Arbeitsthüren *h* werden lose vermauert und Züge *k* in der Hinterwand, welche durch den Canal mit dem Schornstein in Verbindung stehen und mit Registern *m* und einer Flugstaubkammer *n* versehen sind, reguliren den Luftzug zur Drydation des Massicot. *o* Aschenfall, 1,5 m hoch.

Eine Art Muffelofen bildet auch diejenige Vorrichtung, bei welcher in einem Ofenschacht von etwa 3,8 m Länge und 2,5 m Breite, nach unten zusammengezogen und mit einer Koksfeuerung versehen, über derselben auf Bögen und Schienen eine hin und her schiebbare Eisenplatte ruht, auf welcher mit Massicot gefüllte irdene Töpfe stehen. Jeder Topf enthält etwa 5,5 kg Material und es werden zwei Töpfe mit ihren breiten Flächen über einander gestülpt. Man feuert 48 Stunden und läßt den Ofen langsam erkalten, während dessen die

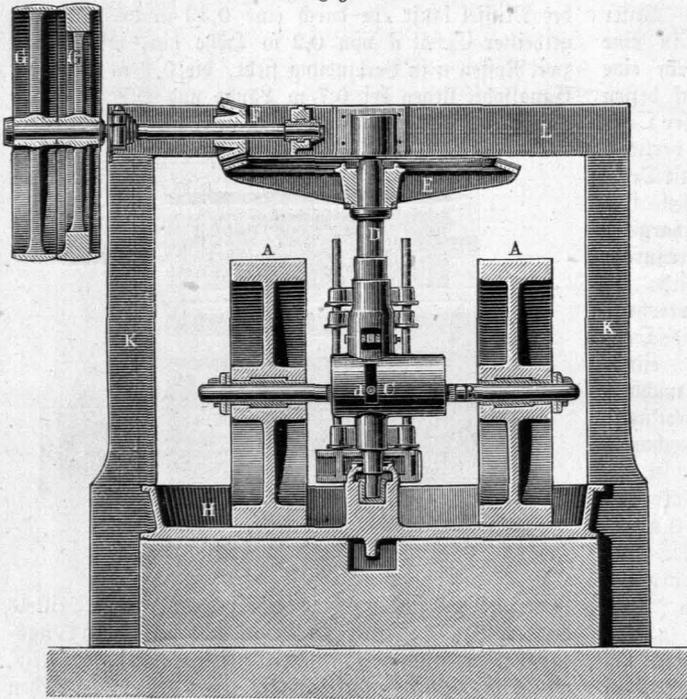
¹⁾ Bullet. de la soc. chim. 1874, Nr. 6 und 7.

Muspratt, Chemie, bearb. v. Stohmann u. Kerl. I.

Mennigebildung statt hat. Statt der irdenen Töpfe kommen auch Eisenblechgefäße zur Anwendung (Mureaux in Frankreich). Man hat auch Ruffelöfen mit mechanischem Rührer¹⁾.

Die Massicotmühlen enthalten terrassenförmig unter einander zwei Paar Mühlsteine. Das oberste Paar empfängt, indem ein schwacher Wasserstrahl einfließt, das angefeuchtete Massicot mittelst eines Paternosterwerkes oder eines Mühltrichters, der unten mit einer Theilschraube versehen ist. Nachdem der Brei die zweiten Mühlsteine passiert hat, gelangt derselbe in einen 1,2 m tiefen conischen Bottich, wird in demselben mit fließendem Wasser durch einen Rührer (stehende rotierende Welle mit Seitenarmen und daran hängenden Ketten) umgerührt und setzt hier metallische Bleitheilchen

Fig. 399.



und unvollkommen zerriebenes Massicot ab, während die Trübe in ein 6 m langes und 3 m breites Klärbassin abfließt, nachdem sie wohl noch zur Abscheidung größerer oder schwererer Partien einen 0,45 m breiten und 4,85 m langen Canal passiert hat. Die Klärwasser werden mittelst Hebers abgezogen.

Die Mennige wird auch in Desintegratoren oder unter Kollermühlen trocken gemahlen und in Beuteln gefüllt, wobei kräftige Ventilation vorhanden sein muß. In der Leyendecker'schen Fabrik in Köln sind drei Exhaustoren vorhanden, welche mit einer Saugkraft von 300 cbm pro Minute von den Defen, bei deren Entleerung große Staubmassen entstehen, den Sieb- und Beutelmashinen und dem Desintegrator den Staub wegfangen; desgleichen sind zum Verpacken der Mennige in Fässer Schüttelwerke mit Saugern vor-

handen. Das Sieben und Beuteln geschieht in doppelt verklebten Holzkästen; es gelangt die Mennige durch eine Zuführschnecke ins Innere einer mit feinem Messingdraht überspannten, schräg abfallenden und langsam rotirenden Trommel.

Die Kollermühlen haben nachstehende Einrichtungen (Fig. 399 bis 401). A verticale gußeiserne Walzen (Räufer), auf der horizontalen Achse B in ungleichen Abständen von der durch Getriebe EF und Riemenscheibe G in Umtrieb verletzten Spindel D. C Hülse an der Spindel zur Aufnahme der Achse B, welche erstere sich, wenn die Walzen über einen harten Körper hinweggehen, innerhalb des Schlitzes c heben kann, vor seitlicher Verschiebung aber durch den Bolzen d gesichert ist. H gußeiserne Sohlplatte mit angeschraubten gußeisernen Ständern K und Balken L darauf. J und J' an der Spindel befestigte Arme zur Führung der Schaufeln S S₁ S₂ und T, welche sich durch an der Couliße F feststellbare Hebel Z und Z₁ heben und senken lassen. Die Schaufeln dienen zur Zuführung des von den Walzen zerdrückten Materials wieder unter dieselben. Q Schieber zur Entleerung des Apparates bei Ausschaltung von S und Einschaltung von T.

Carr's Desintegrator (Fig. 402) hat zwei nach entgegengesetzter Richtung um ihre horizontale Achse laufende Wellen a und b mit unverrückbar darauf befestigten Scheiben fh und gi, auf deren jeder horizontale Stäbe mit Hütchen an den Enden befestigt sind, welche erstere abwechselnd von der einen Scheibe zur anderen reichen, ohne die Ebene derselben zu berühren. K Trichter zur Aufnahme des zu zerkleinernden Materials. cd Riemenscheiben. m und m₁ Schwungräder. Das Ganze ist von einem Mantel umgeben und das Material wird durch Schleudern gegen die Stäbe zerkleinert.

Durch folgende Beispiele mag die besonders in England und Holland, in Kärnten, Schlesiens und in der Rheinprovinz betriebene Mennigefabrikation näher erläutert werden.

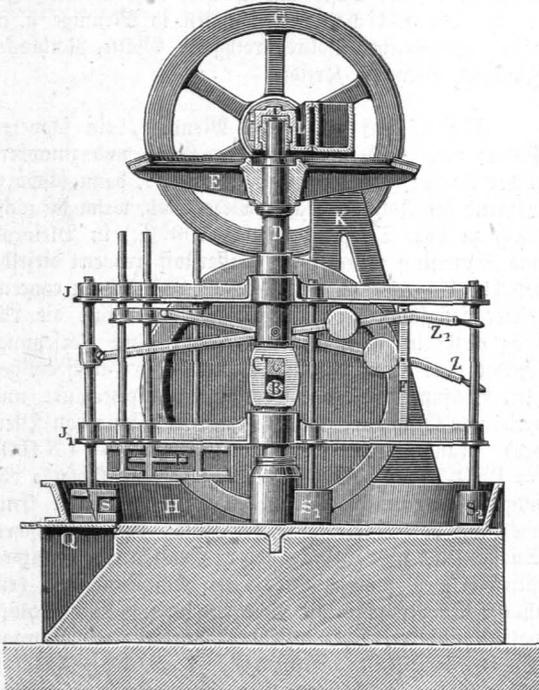
In Sheffield besetzt man einen krählosen Morgens 6 Uhr mit 1117,5 kg Blei und schmilzt ein, wobei das flüssige Blei durch einen mit einem platten Holzstück festgeschlagenen Damm von beim Mahlen und Schlämmen des Massicots zurückgebliebenen Dryd von der Arbeitsöffnung zurückgehalten wird. Man rührt fortwährend, schiebt nach zwei Stunden das gebildete Dryd auf einen Haufen gegen die Rückwand, spritzt das noch flüssige Blei, wodurch die Drydation beschleunigt wird, durch eine rasche stoßweise Bewegung der Schaufel über den Haufen hin und vereinigt alle halbe Stunde das neu gebildete Dryd mit dem Haufen. Ein öfterer Zusatz von antimonhaltigem Schlackenblei beschleunigt die Drydation, so das die Operation bei reinem Blei um einige Stunden länger dauert, als bei Zusatz von Schlackenblei.

Nach etwa 10 stündiger Calcinirzeit wird der Damm durchbrochen und das noch flüssige Blei in eine Form

¹⁾ Ann. d. mines 1871, Tome 19 (Chaudoir).

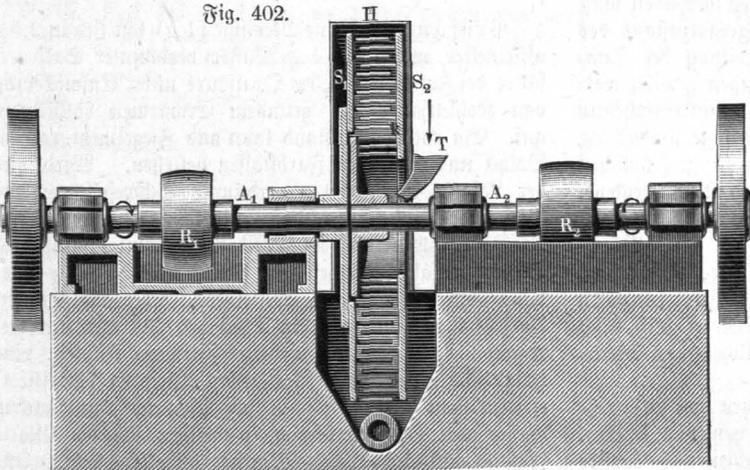
fließen gelassen, das Dryd noch bis 3 Uhr nächsten Morgens im Ofen zurückgehalten, dann herausgezogen, mit Wasser befeuchtet, gemahlen, geschlämmt, getrocknet, 48 Stunden im Brennofen bei der oben bezeichneten Temperatur unter häufigem Wenden mittelst eines eiser-

Fig. 400.



nen Spatels erhitzt, bis eine genommene Probe die gehörige Farbe zeigt, dann herausgezogen und nach dem Erkalten gesiebt.

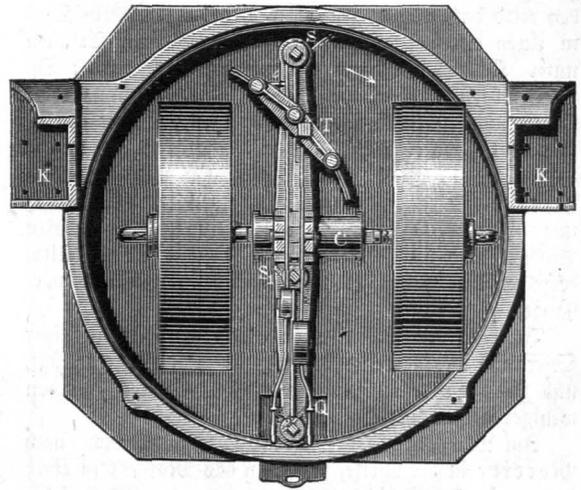
Fig. 402.



Bei Verarbeitung von Glätte, z. B. in dem S. 1666 beschriebenen Doppel-Flammofen mit Feuerung unter den Herdplatten wird dieselbe alle zwei Stunden gewendet und ein Posten von 5000 bis 5500 kg während 3 bis 4 Tagen in einer möglichst gleichmäßigen, bis zu anfangender Rothgluth gesteigerten Temperatur unter

Anwendung einer ruß- und staubfreien kurzflamigen Kohle erhalten, wobei erfahrungsmäßig Temperatur und Luftzutritt nach dem jeweiligen Aussehen der Mennige regulirt werden. Die fertige Mennige erscheint im Ofen rothschwarz und wird erst beim Erkalten roth.

Fig. 401.



Zu Shrewsbury werden in einem mechanischen Calcinirofen von oben (S. 1665) angegebenen Dimensionen in 24 Stunden 1750 kg Blei oxydirt. Man setzt einige Zaine Blei in den geheizten Ofen ein, bringt, sobald das geschmolzene Blei sich ins Bassin in der Mitte des Herdes begeben hat, den Kührer mit 40 bis 50 Umgängen pro Minute in Bewegung, welche das Blei in Tröpfchen auf die Herdsohle wirft, macht, sobald sich eine hinreichende Menge Dryd erzeugt hat, einen Damm davon um das Bassin, fügt allmählig immer Blei (bis 2000 kg) unter stetem Krählen zu, hört mit letzterem nach 12 Stunden auf, unterhält noch 12 Stunden das Feuer, zieht, indem etwa 250 kg Blei im Bassin zurückbleiben, das heiße Dryd aus in blecherne zweirädrige Wagen mit 750 kg Fassungsraum, feuchtet sie an und übergiebt das mit hellrothen Streifen durchgezogene blaßgelbe, wenig compacte Dryd der Mahl- und Schlämmarbeit. In 6 1/2 Stunden werden 3750 kg zerrieben; 3/4 davon sind zur Mennigebereitung nutzbar, 1/4 aus dem ersten Bottich wird 15 Stunden lang calcinirt, dann gemahlen. Man setzt 1500 kg angefeuchtetes Mafsicot in den Brennofen ein, dessen seitensförmiger Herd 3 m Sehne und

3 m Tiefe an der Arbeitstür hat und 0,9 m vom Gewölbe absteht, und erhitzt während 48 Stunden unter stetem Krücken, worauf das fertige Product trocken gemahlen wird.

Auf den Ballycorus-Works (Irland) werden Chargen von 1270 kg Blei während 5 bis 6 Stunden

bei schwacher Rothgluth unter stetem Krücken erhitzt, das gebildete Dryd zu beiden Seiten des Herdes aufgehäuft, die Temperatur gesteigert, die Masse alle zwei Stunden gewendet, herausgezogen, wenn fast alles Blei oxydirt ist, nach dem Erkalten gemahlen, geschlämmt und in den Brennofen in Chargen von 1778 bis 2032 kg eingetragen, worin die Masse bald trocknet. Nach 24 Stunden wird das fleißig gewendete Product aus dem Ofen in einen eisernen Wagen gezogen, nach dem Erkalten unter Kollermühlen gebracht und gestiebt. 100 Th. Blei sollten 110,36 Th. Mennige geben, man erhält wegen nicht zu vermeidenden Verlustes meist nur 107 bis 108 Proc. Das Product enthält 18,89 PbO₂, 80,54 PbO, 0,19 Fe₂O₃, Spur Cu und Ag. Da Mennige von der Zusammensetzung Pb₃O₄ 34,9 PbO₂ und 65,1 PbO enthält, so sind in dem analysirten Product nur 54,1 Mennige, aber, was die Qualität derselben herabzieht, 45,9 unverbundenes Bleioxyd vorhanden.

In einzelnen Fabriken (Venedig) wird in einer Operation Massicot und Mennige im Flammofen erzeugt, und zwar an dessen heißeren Stellen ersteres, an den weniger heißen Mennige.

Im Muffelofen (Fig. 398) arbeitet man nach Mercier in der Weise, daß man das Massicot in einer 0,2 m starken Schicht auf der erwärmten Muffelsohle ausbreitet, die Arbeitsöffnungen lose vermauert, die Register in den Muffelzügen und die Luftzüge öffnet, dagegen den Hauptschieber im Fuchse nur wenig. Dann heizt man bis zum Eintritt der oben erwähnten Temperatur, durch Schaulöcher zu beobachten und durch die Register in den kleinen Zügen zu modificiren. Ohne die Masse zu wenden, vollzieht sich die Mennigebildung, wenn man für Luftzuführung sorgt. Nach beendigter Charge schiebt man die Mennige in ein aufgemachtes Loch an der Hinterseite des Herdes, durch welches dieselbe in Blechwagen fällt. Ein Sieben derselben muß man vermeiden, weil dasselbe den Aggregatzustand des Productes aufhebt. Durch richtige Leitung der Temperatur muß einer Knotenbildung entgegen gewirkt werden. Man kann bei gutem Gange und ununterbrochenem Betriebe in 24 Stunden 4000 kg Mennige produciren, das ist 20mal so viel, als in einem gewöhnlichen Flammofen. Der Brennmaterialaufwand ist unbedeutend.

2. Darstellung der Mennige aus Bleisalzzen. Drangefarbene Mennige, welche noch Kohlen säure enthält und auch wohl Pariserroth (nicht mit Eisenoxyd zu verwechseln) genannt wird, auch theurer ist als rothe, erfolgt durch Glühen von kohlen saurem Blei.

Pichon stellt Mennige durch Erhitzen von salpetrig saurem Blei dar, welches durch Erhitzen von 1 Mol. salpetersaurem Blei mit 4 At. Kornblei und Wasser bis auf 60 bis 80° entsteht und nach etwa zwei Stunden sich als gelbe sandige Masse abscheidet. — Burton erhitzt kohlen saures Blei mit 20 Proc. Natronsalpeter bis zur dunklen Rothgluth und laugt die Masse aus. Bei Anwendung von schwefelsaurem, phosphorsaurem, arsensaurem, bor saurem, salpetersaurem Blei und Chlorblei muß noch auf jedes Molekül 1 Mol. kohlen saures

Alkali zugesetzt werden. — Johnson verwendet für Bleisalzze kohlen saures Natrium allein, ohne Salpeter. — Levöl schmilzt Bleioxyd mit 25 Proc. chlor saurem Kalium und 200 Proc. Salpeter, oder kocht Bleisuperoxyd mit einer alkalischen Bleilösung. Nach Demselben verwandelt sich Bleioxyd unter Einfluß des Lichtes bei Gegenwart einer Basis und feuchter Luft in Mennige.

Als Verfälschungen kommen in Mennige u. a. vor: Ziegelmehl, Bolus, rothgelbe Glätte, Rothlacke, Zinkoxyd, Bleiweiß, Kreide.

Eigenschaften. Die Mennige, ein schweres Pulver von 8,62 bis 9,19 spec. Gew. und zinn ober rother Farbe, wird beim Erhitzen violett, dann schwarz, während der Abkühlung aber wieder roth, wenn sie nicht durch zu hohe Temperatur (über 400° C.) in Bleioxyd und Sauerstoff zerlegt ist. Wasserstoff reducirt dieselbe bei 310 bis 315° C. zu Metall. Löst sich in concentrirter Essigsäure bei gelindem Erwärmen auf, die Lösung bleibt in geschlossenen Gefäßen ohne Zersetzung, scheidet aber beim Verdünnen mit Wasser nach einiger Zeit Bleisuperoxyd ab. Verdünnte Salpetersäure und verdünnte Essigsäure scheiden unter Auflösung von Bleioxyd braunes Superoxyd aus [Pb₃O₄ + 4NH₃ = PbO₂ + 2Pb(NO₃)₂ + 2H₂O]; vollständige Lösung in verdünnter Salpetersäure entsteht unter Entwicklung von Kohlen säure bei Zusatz von organischen Substanzen, z. B. Zucker oder Oxalsäure. Erhitztes Vitriolöl giebt schwefelsaures Dryd und Sauerstoff, verdünnte Schwefelsäure ist ohne Wirkung. Mit Chlorwasserstoffsäure erhitzt, entstehen Chlorblei und Chlorgas (Pb₃O₄ + 8HCl = 3PbCl₂ + 2Cl + 4H₂O), in der Kälte ein Gemenge von Superoxyd und Chlorblei. Eine Lösung von Kalihydrat verändert die Mennige nicht, schweflige Säure und Zinnsalz wirken reducirend.

Prüfung¹⁾. Reine Mennige (1 g) löst sich in 2,5 g officineller, mit 3 bis 4 g Wasser verdünnter Salpetersäure bei Zusatz von 0,5 g Oxalsäure unter Entwicklung von Kohlen säure bei gelindem Erwärmen vollständig auf. Ein rother Rückstand kann aus Ziegelmehl, rothem Bolus und ähnlichen Farbstoffen bestehen. Wird aus der Lösung durch 10 g verdünnte Schwefelsäure das Blei ausgefällt, filtrirt, das Filtrat mit gleicher Menge Wasser verdünnt und ein Theil mit Salmiaklösung und Blutlaugensalz behandelt, so deutet eine bläuliche Färbung auf Eisen, eine dunkelbraunrothe auf Kupfer. Versetzt man einen anderen Theil des Filtrates mit viel Ammoniak, so zeigt eine blaue Färbung Kupfer, eine bräunliche Eisen an. Rothgelbes Bleioxyd (Massicot) erkennt man beim Digeriren der Mennige mit Zuckerwasser oder Bleizuckerlösung, in welchen sich die Glätte reichlich auflöst, während Mennige ungelöst bleibt. In dem enthält auch reine Mennige leicht etwas Bleioxyd, ohne daß dasselbe als Verfälschung hinzugezogen ist. Ein größerer Massicotgehalt zeigt sich auch, wenn die Mennige bei längerem Reiben gelblich wird. Gute Sorten

1) Dammer, Lexicon der Verfälschungen 1887, S. 124 (v. Knorre).

verlieren beim Glühen 2,4 bis 2,6 Proc. Sauerstoff, schlechtere weniger, bis 1,3 Proc.

Zuweilen findet man als Drangemennige nur gewöhnliches basisch-chromsaures Blei im Handel.

Die Mennige läßt sich von anderen rothen Farben¹⁾ nach Bolley durch folgende Reactionen unterscheiden:

Rothe Maler- und Anstreichfarben.

	Verhalten			Besondere Eigentümlichkeiten
	gegen Salzsäure	gegen Natriatronlauge	vor dem Löthrohr	
1. Zinnober (Chinesisch, Vermillon-, Patent-, Parisferroth), Schwefelquecksilber.	Unveränderlich.	Zur Kochen gelblich.	Flüchtig, mit Geruch nach schwefeliger Säure.	Wird, mit salpetersaurer Silber-Ammoniumlösung betupft, braun bis schwarz.
2. Mennige (Minium, Bleiroth).	Wird unter Chlorentwicklung weiß.	Wenig veränderlich.	Giebt auf Kohle Bleikörner und gelben Beschlag.	Wird mit Salpetersäure braun. Giftig.
3. Chromroth (Chromzinnober), basisch-chromsaures Blei.	Grüne Lösung mit weißem Bodensatz.	Löslich mit gelber Farbe, oft weißer Rückstand.	Rothbraun, schmelzbar, mit Soda auf Kohle Bleikörner.	Giftig.
4. Englischroth, Eisenoxyd mit Thon gemengt, oft bräunlich (Rothe Erde, Caput mortuum, Blutstein, Polirroth, Nürnbergerroth, Neapelroth, gebrannter Oker, Steinroth, rother Bolus).	Langsam mit gelber Farbe löslich.	Unveränderlich.	Rothbraun bis schwarzbraun.	Nicht giftig.
5. Carmin, Cochenillerroth mit wenig Thonerde.	Löst sich gelblich.	Violette Lösung.	Verbrennt, giebt wenig weiße Asche.	Löst sich in Ammoniak vollständig. Nicht giftig.
6. Rothe Lackfarben, Abjud mit Maun veretzt und mit Soda gefällt oder umgekehrt (Kugels-, Wiener-, Florentiner-, Venetianerlack, Scharlach-, Carmoisin- und Neuroth): a) aus Cochenille. b) aus dem Farbstoff des Gummilacks. c) aus Krapp. d) aus Rothholz.	Gelbe trübe Lösung.	Violettrothe Lösung.	Hinterlassen ziemlich viel weiße Asche.	Lack-dye in Masse ziemlich hart und von Chloralkalilösung schwerer angreifbar als die anderen.

Anwendung. Man verwendet die Mennige statt der unreineren Glätte zur Fabrication von farblosen Gläsern, zu Glässen für die Porzellanmalerei, zu Fayenceglasuren, und steht für solche Anwendungen die kärnthner Mennige in der Qualität unerreicht da wegen ihrer Reinheit (Kainer zu Gurkisch bei Klagenfurt, Moritsch, Egger und Tschelig in Villach, in Kärnten jährlich 1 Mill. kg Production); mit dickem Leinölsirniß zu einer steifen Masse angerieben als Delfarbe, wobei mehrfach beobachtet ist, daß Mennigeanstrich (Bleimennig) auf eisernen Schiffstheilen unter Mitwirkung von Meerwasser auf diese zerstörend statt conservirend einwirkt, dagegen ist der Bleimennig bei Ausschluß des Seewassers als Eisenanstrich dauerhafter als Eisenmennig (Gemenge von Eisenoxyd mit wenig Thon und Leinöl). Während Mennige durch Sauerstoffabgabe aus Leinöl die oxydirte Leinölsäure zu einer sehr harten Verbindung

macht, giebt Eisenoxyd keinen Sauerstoff ab. Auch ist Eisenmennig von schwankender Zusammensetzung. Als Wasserfarbe, mit Leimwasser angerührt, läßt sich nur die aus kohlen-saurem Blei dargestellte Mennige mit Vortheil anwenden, während die gewöhnliche, mit Leimwasser angeriebene, eine zähe Masse giebt. Ferner zu Ritten für Glasröhren, Dampfleitungs-röhren u.; zu Schreibstiften für Glas (20 Stearinsäure, 15 Rindertalg und 10 gelbes Wachs geschmolzen mit einem feinzerriebenen Gemisch von 30 Mennige und 5 trockenem kohlen-saurem Kalium, unter wiederholtem Umrühren etwa eine Stunde an einem warmen Orte stehen gelassen und dann in Glas- oder Schilfröhren ausgegossen); zur

¹⁾ Bolley, Handb. d. techn. Chem. Untersuchungen, 4. Aufl. v. Köpp, 1874, S. 423 und 463; Post, Chem. techn. Analyse, 1881, S. 963.

Zündholzfabrikation; zur Darstellung von Bleisuperoxyd; in der Pharmacie zur Darstellung von schwarzem Mutterpflaster (Emplastrum fuscum) durch Kochen von 100 Th. höchst fein gepulverter Mennige und 200 Th. Olivenöl in einem kupfernen Kessel bis zum Eintritt einer schwarzbraunen Farbe, dann Zusatz von 50 Th. gelbem Wachs und Ausgießen in Papierkapfeln oder Blechformen zu dünnen Tafeln; Universal- oder Nürnbergerpflaster (Emplastrum fuscum camphoratum) erfolgt, wenn man 100 Th. geschmolzenem schwarzen Mutterpflaster 1 Th. Kampher, in Olivenöl aufgelöst, zusetzt und in Papierkapfeln ausgießt¹⁾.

Schwefelblei (Bleisulfid), PbS mit 86,57 Pb. Darstellung. Beim Zusammenschmelzen von Blei mit Schwefel in dem stöchiometrischen Verhältnisse entsteht dieses Sulfuret als eine dunkelbleigrane krystallinische Masse (nach Dioskorides schon in dieser Weise dargestellt und als Arzneimittel angewandt), welche octaedrisch krystallisirt als Bleiglanz in der Natur vorkommt, sich auch in Folge einer Verflüchtigung des letzteren in Ofenbrüchen als bunt angelaufene Würfel mit treppenförmig vertieften Flächen zeigt. Einfach-Schwefelblei entsteht auch durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in eine schwach saure Lösung eines Bleioxydsalzes als schwarzer Niederschlag. In stark sauren Lösungen findet die Fällung nur unvollständig statt. Enthält die Bleilösung Chlorwasserstoffsäure, so erfolgt beim Füllen mit Schwefelwasserstoff anfangs ein zinnoberrother Niederschlag von $3 PbS, PbCl_2$, welcher aber nach längerer Zeit schwarz wird, sogleich aber bei einem Ueberfluß von Schwefelwasserstoff. In Wasser suspendirte unlösliche Bleisalze (kohlen-saures und schwefel-saures Blei z.) geben mit Schwefelwasserstoff Schwefelblei.

Eigenschaften. Das Schwefelblei schmilzt schwerer als Blei, ist in höherer Temperatur sehr flüchtig und geht dann bei Luftzutritt leicht in Sulfat über. Der Gehalt an letzterem im Rauche von Bleisclammöfen rührt meist nicht von direct verflüchtigtem schwefel-sauren Blei, sondern von verflüchtigtem Schwefelblei her, welches sich als Dampf oxydirte. Geschmolzener Bleiglanz durchbohrt die Schmelztiegel sehr leicht. Das Schwefelblei hat große Neigung, sich mit isomorphen Schwefelmetallen (Ag_2S, Cu_2S, FeS, ZnS) zu verbinden und kommt in diesem Zustande in vielen Mineralien vor; auch schmilzt dasselbe mit metallischem Blei in allen Verhältnissen zu scheinbar homogenen Verbindungen zusammen, deren Eigenschaften von dem relativen Verhältniß der Bestandtheile abhängen. Man hat solche Compositionen wohl für chemische Verbindungen gehalten, z. B. Pb_2S, Pb_4S , während sie aber, in der Hitze homogen, bei der Abkühlung sich in eine weichere, geschmeidigere bleireiche und eine krystallinische spröde Masse sondern.

¹⁾ Literatur über Mennige: Pichon in Jahresb. d. chem. Technol. 1870, S. 247; Burton in Polyt. Journ. 167, 361; Lunge, ebend. 179, 448; Moijenet in Ann. d. min. 3 livr. de 1862 (Polyt. Journ. 171, 207). Mercier, Polyt. Journ. 203, 29; Percy, Metallurgy of Lead 1870, p. 508 (deutsch von Rammeisberg 1872, S. 341); L u g, Polyt. Journ. 236, 431.

Geschmolzen in Wasser gegossen, entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas, desgleichen beim Kochen mit Chlorwasserstoffsäure unter Bildung von Chlorblei. Salpetersäure übt eine verschiedene Wirkung aus, je nach ihrer Stärke. Concentrirte, namentlich rauchende Säure scheidet fast alles Blei als Sulfat ab; verdünnte Säure erzeugt unter Schwefelabscheidung viel lösliches salpetersaures Blei, eine mäßig starke Säure giebt Sulfat, Nitrat und Schwefel. Unterchlorige Säure und deren Salze verwandeln feingepulverten Bleiglanz in Bleisulfat, auf welchem Verhalten die Regeneration durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff vergilbter Bleifarbenaustriche und Delgemälde beruht.

Metalle¹⁾ zersetzen den Bleiglanz in der Hitze bald vollständiger (Eisen), bald unvollständiger (Kupfer, Zinn, Zinn), bald gar nicht (Antimon); derselbe setzt sich, mit Bleioxyd und Bleisulfat in gewissen Verhältnissen zusammen erhitzt, in Blei und schweflige Säure um (S. 1512), Alkalien scheiden daraus in Schmelzhitze unter Entstehung von Schwefelalkali und schwefel-saurem Alkali den größten Theil des Bleies ab, namentlich bei Zusatz von Kohle, Eisenoxyd und Kalk sind bei Luftabschluss ohne wesentliche Einwirkung; Eisenoxydsulfate (Schlacken vom Eisenschmelzen, vom Verschmelzen eisenreicher Kupfererze z.) zerlegen den Bleiglanz unter Bleiabscheidung mehr oder weniger je nach ihrem Silicierungsgrade. Während Halb- oder Singulosilicat, Fe_2SiO_4 , nur wenig Blei daraus anscheidet, ist die Zerlegung durch Viertelsilicat, Fe_4SiO_6 , weit vollständiger (Oberharzer Niederschlagsarbeit S. 1514). Wasserstoff scheint nur wenig auf Schwefelblei zu wirken, Wasserdampf giebt in dunkler Glühhitze nur wenig Schwefelwasserstoff, dann etwas schweflige Säure, indem sich das gebildete Bleioxyd mit Schwefelblei unter Absonderung geringer Mengen metallischen Bleies unsezt. Cyankalium zerlegt Bleiglanz bei wiederholter Schmelzung damit vollständig, noch energischer wirkt Blutlaugensalz, namentlich wenn man das Verhältniß $PbS:K_4FeCy_6$ anwendet.

Beim oxydirenden Rösten von Bleiglanz²⁾ entstehen $5 PbO$ und $2 PbSO_4$, welches Verhältniß namentlich durch Anwesenheit fremder Schwefelmetalle gestört werden kann; beim chlorirenden Rösten mit Kochsalz Chlorblei, Bleioxyd, schwefel-saures Natrium und schwefel-saures Blei.

Anwendung. Der Bleiglanz dient hauptsächlich zur Bleigewinnung, dann zu Löpferglasuren (Alquifour); das aus einer Bleizuckerlösung durch Schwefelnatrium gefällte Product ist als Entfärbungsmittel für Pflanzensäuren, z. B. Weinstein-säure, Bleizucker-mutter-laugen z., vorgeschlagen. Zur Darstellung von Zündhölzern mit sogenannten Silberköpfen, indem man die Köpfe mit einer verdünnten Bleilösung benetzt und sie einer Atmosphäre von Schwefelwasserstoff aussetzt, wo sich dann auf denselben eine dünne Schicht silberglänzenden Schwefelbleies bildet. Auch auf Glas³⁾ lassen sich glänzende Schwefelbleieiniederschläge herstellen.

¹⁾ Percy-Rammeisberg, Metallurgie des Bleies, 1872, S. 25, 32.

²⁾ Plattner, Metallurg. Röstprocesse, 1856, S. 145.

³⁾ Chem. Ztg. 1880, S. 39.

Chlorblei (Bleichlorid), PbCl_2 mit 74,40 Pb.

Vorkommen. Dasselbe findet sich in der Natur als Cotunnit, PbCl_2 (in Fumarolen), Mendipit, $\text{PbCl}_2 + 2 \text{PbO}$, Matlockit, $\text{PbCl}_2 + \text{PbO}$, Bleihornerz, $\text{PbCl}_2 + \text{PbCO}_3$, im Pyromorphit (S. 1491) u.

Geschichtliches. Dioskorides giebt an, daß Silberglätte durch Steinsalzwasser weiß wird. Glauber empfahl 1656 das aus salpetersaurer Lösung von Glätte mittelst Kochsalzes gefällte Product als Bleiweiß zu verwenden. Bauquelin zeigte 1799, daß sich Chlorblei mit Bleioxyd verbinden kann.

Darstellung. Dasselbe entsteht durch directe Verbindung von über seinen Schmelzpunkt erhitztem Blei und Chlor ohne Feuererscheinung; ferner, wenn man eine concentrirte wässrige Lösung eines Bleisalzes mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, z. B. 20 Th. Bleizucker in der dreifachen Menge heißen destillirten Wassers löst und 15 Th. Salzsäure von 25 Proc. Säuregehalt hinzusetzt, den Niederschlag mit möglichst wenig kaltem Wasser auswäscht und trocknet; wenn man Bleioxyd oder Bleiweiß mit Chlorwasserstoffsäure übergießt; wenn man feingepulverten Bleiglanz mit rauchender Salzsäure, oder schwefelsaures Blei mit Kochsalz und Salzsäure kocht. Im letzteren Falle bildet sich Chlorblei, schwefelsaures Natrium und freie Salzsäure; das Chlorblei läßt sich vom schwefelsauren Natrium durch Krystallisation trennen. Fischer ¹⁾ hat ein Tetrachlorid hergestellt.

Eigenschaften. Das Chlorblei, ein schweres, weißes, krystallinisches Pulver von 5,682 spec. Gew., schmilzt bei etwa 500°, erstarrt unter der Abkühlung zu einer hornartigen durchscheinenden Masse (Hornblei, Bleikerat), ist in Weißglühhitze flüchtig, giebt auf Kohle vor dem Löthrohr einen weißen Beschlag von Chlorblei, welcher im Reductionsfeuer mit azurblauem Scheine verschwindet und an den zum Glühen erhitzten Stellen der Kohle einen gelben Fleck von Bleioxyd zurückläßt. Soda giebt damit ein geschmeidiges Korn und gelben Beschlag. Bei mäßiger Glühhitze und Luftabschluß verdampft dasselbe nicht. Das Chlorblei absorbirt Ammoniak, entläßt dasselbe aber beim Erwärmen leicht und verbindet sich auch mit Schwefelblei.

Das Chlorblei löst sich wenig in kaltem Wasser, leichter in kochendem; man erhält es in schönen Krystallen, wenn man die gefällte Verbindung in Wasser kocht, sodann heiß filtrirt und erkalten läßt. Aus der wässrigen Lösung fällt Ammoniak basisches Chlorblei, sowie auch beim Uebergießen von Chlorblei mit Ammoniak eine solche Verbindung entsteht. In 135 Th. kaltem und in 30 Th. kochendem Wasser löst sich nach älteren Angaben 1 Th. Chlorblei; enthält das Wasser aber freie Salzsäure, so sind 1636 Th. zur Lösung erforderlich, ebenso erschwert die Gegenwart von Kochsalz oder Chlorcalcium die Löslichkeit.

Chlorblei löst sich nach Bell's neuesten Versuchen bei 15° C. in 121 Th. Wasser (nicht wie gewöhnlich

angegeben, in 135 oder 140 Th.), beim Erhitzen mit Wasser wird etwas Salzsäure frei. Reines Wasser löst von Chlorblei

mit 15 Proc. Salzsäure von 1,162 spec. Gew.	0,946 Proc.
20	0,090 "
40	0,111 "
70	0,216 "
80	0,933 "
90	1,498 "
100	2,117 "
	2,900 "

Nadelförmige Krystalle des Chlorbleies bilden sich nur, wenn eine gewisse begrenzte Menge Salzsäure vorhanden ist; sonst entstehen keilförmige oder pfeilförmige Büschel oder Farnkraut ähnliche Gebilde, dagegen hexagonale Tafeln, wenn die Salzsäure zunimmt.

Eßigsaures Natrium, namentlich aber unterschweflige saure Salze, lösen das Chlorblei mit Leichtigkeit, sowie eine Lösung von Kali- und Natronhydrat; es ist aber unlöslich in Weingeist von 94 Proc. (Trennung des Chlorbleies von Antimon- und Wismuthchlorid). In verdünnter Chlorwasserstoffsäure, wie bemerkt, schwerer löslich als in reinem Wasser, löst sich dasselbe in rauchender Chlorwasserstoffsäure auf. Eine salmiathaltige wässrige Lösung von Chlorblei bleibt zuweilen bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure ungerührt. Das Chlorblei muß bei der Prüfung sich in heißem Wasser völlig lösen und beim Digeriren mit Ammoniak ein Filtrat geben, welches beim Verdampfen und Erhitzen keinen Rückstand läßt.

Anwendung. Das Chlorblei vereinigt sich in verschiedenen Verhältnissen mit Bleioxyd und bildet Bleioxydchloride, von denen einige technische Anwendung finden, auch in der Natur vorkommen (Matlockit, PbCl_2 , PbO , und Mendipit, PbCl_2 , 2PbO).

Bleioxydchloride.

a) Einfach-Bleioxyd-Chlorblei, $\text{PbCl}_2 \cdot \text{PbO}$ (Pattinson'sches Bleiweiß), ist ein weißer Niederschlag, der sich bildet, wenn man eine Lösung von Chlorblei mit Kaltwasser fällt und dabei einen geringen Ueberschuß von Chlorblei läßt. Es hat große Aehnlichkeit mit dem Bleiweiß, zeichnet sich aber vor diesem dadurch aus, daß es dem Einfluß des Schwefelwasserstoffs besser widersteht. Das basische Chlorblei ist in Wasser bedeutend unlöslicher als das neutrale, und deckt wegen amorpher Beschaffenheit gut, während dieses das neutrale gar nicht thut. Tourmentin benutzte das basische Chlorblei zuerst zur Darstellung von Bleiweiß, während Pattinson dasselbe als Ersatzmittel desselben zuerst darstellte.

Der fabrikmäßigen Bereitung dieses Bleiweißes geht die Darstellung des Chlorbleies voran. Das Material dazu ist der Bleiglanz, welcher fein gepocht und gemahlen und dann in bleiernen Gefäßen mit rauchender Salzsäure gekocht wird, wobei sich Schwefelwasserstoff entwickelt und Chlorblei sich bildet. Ersterer wird in einen Ofen geleitet, in welchem Kiese zur Schwefelsäurefabrikation geröstet werden, und verbrennt darin zu schwefliger Säure. Das Chlorblei scheidet sich beim Erkalten der Lösung in Krystallen aus, welche erst mit kaltem Wasser gewaschen, um alle anhängende Säure zu entfernen, und dann in siedend heißem Wasser gelöst werden.

¹⁾ Chem. Znd. 1879, Nr. 6, S. 207.

Die Flüssigkeit wird in einen Behälter gebracht, dessen Capacität man genau kennt, um danach die Menge des Kaltwassers zu reguliren. Letzteres stellt Pattinson aus gebranntem Dolomit dar, indem er diesen in großen Eisternen mit Wasser löscht und das erste Wasser unbenutzt abfließen läßt, um damit alle im Dolomit enthaltenen löslichen Salze zu entfernen. Darauf wird das Hydrat von Neuem in Wasser aufgerührt und die Lösung, nachdem sie sich völlig geklärt hat, in ein Gefäß gebracht, welches so viel des gesättigten Kaltwassers fassen kann, daß auf je 2 Mol. Chlorblei gerade 1 Mol. Kalt kommt. Zur Hervorbringung einer schönen haltbar weißen Farbe ist es unbedingt erforderlich, daß beide Flüssigkeiten plötzlich mit einander vermischt werden. Zu diesem Zwecke wandte Pattinson früher zwei große Kippfässer an, welche ihren Inhalt gleichzeitig in ein darunter befindliches Reservoir entleerten. In neuerer Zeit leitet er die Flüssigkeit in zwei parallel neben einander liegende Röhren, welche beide ihrer Länge nach einen unter 45° gegen den Horizont geneigten feinen Einschnitt haben. Werden nun die beiden Hähne der Reservoirs geöffnet, so treffen beide Flüssigkeiten in einer feinen Schicht zusammen und die Zersetzung findet augenblicklich statt. Der Niederschlag und die Flüssigkeit gelangen durch eine Rinne, welche unter den beiden Röhren liegt, in ein großes Reservoir und darin lagert sich die weiße Farbe rasch ab. Die darüberstehende Flüssigkeit enthält außer Chlorcalcium noch eine geringe Menge Chlorblei, da dieses stets im Ueberschuß zugegen sein muß. Um dieses zu gewinnen, leitet man die Lösung in ein anderes Reservoir und vermischt sie darin bis zur deutlich alkalischen Reaction mit Kaltwasser. Es fällt dadurch Bleioxydhydrat nieder, welches wieder auf Chlorblei verarbeitet wird. Der Niederschlag des Bleioxychlorids wird in Wasser gewaschen, bis dieses nichts mehr aufnimmt, und dann in irdenen Gefäßen in einem stark geheizten Raume getrocknet. Das Product fällt zuweilen aus nicht näher gekannten Gründen gelblich aus.

Von Brumlen in Newyork ist folgende Methode zur Darstellung dieser Verbindung empfohlen. Man soll feingepulvertes Blei mit Essigsäure befeuchten, dann die Säure abfließen lassen, um durch die Berührung mit der Luft eine Oxydation des Bleies einzuleiten. Nach einiger Zeit giebt man die saure Flüssigkeit auf das Blei zurück, wodurch das gebildete Bleioxyd gelöst wird. Durch häufige Wiederholung dieser Behandlung kann man nach und nach eine Lösung von basisch-essigsaurem Blei erhalten. Diese Flüssigkeit wird mit Salzsäure zersetzt, wobei sich neutrales Chlorblei ausscheidet und wieder freie Essigsäure gebildet wird, die man sammt dem Wasser, welches man zum Auswaschen des Chlorbleies verwandt hat, wieder statt reiner Essigsäure benützt. Das Chlorblei wird dann mit basisch-essigsaurem Blei so lange digerirt, bis es so viel Bleioxyd aufgenommen hat, als erforderlich ist, um in basisches Chlorblei überzugehen. Dieses wird filtrirt und gewaschen. Die Flüssigkeit enthält neutrales essigsaures Blei, welches durch Behandlung mit oxydirtem Blei wieder basisch gemacht wird. Diese Methode bietet gegen die von Pattinson nicht den geringsten Vortheil, die anzuwendenden Rohmate-

rialken sind theurer und nie ohne Verlust wieder zu gewinnen.

Zu Durham (Washington, Chemical Company) wird nach Percy Bleiglanz mit Chlorwasserstoffsäure der Sodafabriken 30 bis 40 Stunden lang zusammengerieben, wobei der größte Theil unter Zurücklassung von Quarz, Bleisulfat etc. in Chlorblei verwandelt wird. Man läßt sich das Chlorid in einem hölzernen Gefäße mit Rührvorrichtung absetzen, zieht die saure Flüssigkeit ab, wäscht das Chlorid sechs- bis achtmal mit kaltem Wasser aus, bis das Waschwasser keine Eisenreaction mehr zeigt, löst das gereinigte Chlorblei in zugeleitetem heißen Wasser unter Umrühren auf (1000 kg Chlorblei in etwa 1115 cbm Wasser), läßt das Ungelöste absetzen und fügt zur klaren Lösung so viel Kaltwasser, daß die Flüssigkeit etwas bleihaltig bleibt, weil sonst das Präparat am Lichte gelb wird. Durch einen Zusatz von Soda wird dem Product etwas kohlensaures Blei beigegeben, wodurch beim Anreiben mit Del ein Hartwerden verhindert wird. Das abgeschiedene Drychlorid zeigt nach dem Trocknen im Trockenraume eine schön weiße Farbe und feine seidenglanzende Textur bei 7,04 spec. Gew.

b) Siebenfach-Bleioxyd-Chlorblei (Casseler-, Mineral- oder Veroneser Gelb), $PbCl_2 + 7 PbO$, eine gelbe Malerfarbe, die jetzt nur noch wenig angewandt wird, da sie durch das schönere Chromgelb verdrängt ist. Man bereitet dieselbe, indem man 10 Th. Mennige, Massicot oder Bleiweiß mit 1 Th. Salmiat schmilzt. Das frei werdende Ammoniak zersetzt dabei einen Theil des Bleioxyds, so daß man außer dem basischen Chlorblei eine gewisse Menge reducirtes Blei erhält. Das in eiserne Formen gegossene Bleioxychlorid bildet nach dem Erkalten eine schön gelbe, blätterigstrahlige kristallisirte Masse, welche entweder in Stücken (Casseler Gelb) in den Handel kommt, oder zuvor naß gemahlen, ohne Auswaschen getrocknet, zerrieben und gesiebt wird (gemahlenes Casseler Gelb oder Mineralgelb); dem Pulver giebt man wohl einen Zusatz von Schwefspath. Das Gelb ist ziemlich beständig, schwärzt sich aber in Schwefelwasserstoff und löst sich in verdünnter Salpetersäure; ist als Del-, Kalt- und Wasserfarbe anwendbar. Das Casseler Gelb wurde schon 1787 in England im Großen dargestellt. — Durch Zersetzung von Chlorzinklösung mittelst Bleioxydhydrat entstehen als Farben zu verwendende Drychloride.

c) Turner's Patentgelb (englisches Gelb), $PbCl_2 + 3 PbO$, erfolgt beim Zusammenschmelzen von 7 Th. feingemahlener Glätte mit 1 Th. Chlornatrium, Auslangen der Masse und Glühen des Rückstandes; oder Digeriren von Bleioxyd mit Kochsalz und Wasser, Abscheidung des weißen Drychlorids, Waschen, Trocknen und Schmelzen.

Jodblei (Bleijodid), PbJ_2 mit 44,83 Pb.

Darstellung. $1\frac{1}{3}$ Th. Bleiweiß, mit Wasser zu einer feinen Milch angerieben, wird mit $1\frac{1}{3}$ Th. officineller Salpetersäure und der doppelten Menge reinen Wassers eine Zeit lang in der Wärme digerirt, filtrirt und Kolben und Filter mit so viel heißem Wasser

ausgewaschen, daß das Gewicht des Filtrats etwa 20 Th. beträgt. Auch kann man direct 1 Th. krystallisiertes salpetersaures Blei in der 20fachen Menge heißen Wassers lösen. Zu der Flüssigkeit wird eine Lösung von 1 Th. Jodkalium in gleich viel oder mehr destillirtem Wasser gegossen, nach der Abkühlung der gelbe Niederschlag von Jodblei abfiltrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und auf einem Ziegelstein getrocknet. Bei Anwendung von essigsaurem Blei statt salpetersaurem wird dem Jodblei, wenn man vor dem Filtriren nicht etwas Essigsäure zusetzt, basisches Jodblei beigemischt und ein Theil des ersteren bleibt als Kaliumbleijodid in Lösung. Nach Pefort enthält das Jodblei eine Verbindung von diesem mit salpetersaurem Blei beigemischt und daher soll die größere Ausbeute, als mit essigsaurem Salz, rühren. — Nach Schlagdenhaufen entsteht blaues Jodblei, wenn man zu einer Bleisalz enthaltenden Jodkaliumlösung unterchlorigsaures Natrium mit überschüssigem Gehalt an kohlen-saurem Natrium setzt, dagegen braunes, wenn letzteres nicht im Ueberschusse vorhanden ist.

Eigenschaften. Das schön hellgelbe Jodblei wird beim Erhitzen dunkler und schmilzt zu einer rothbraunen, beim Erstarren wieder gelb werdenden Masse. Bei Luftzutritt entweicht in Schmelzhitze Jod und es bleibt citrongelbes basisches Jodblei zurück. Dasselbe ist in 200 Th. kochendem und 1300 Th. Wasser von 20° löslich und scheidet sich aus der heißen Lösung beim Erkalten zu $\frac{5}{6}$ in goldglänzenden, biegsamen, sechsseitigen Blättchen ab, welche bei 383° schmelzen. Im Filtrat davon bringt Schwefelsäure eine weißliche Trübung hervor, Chlorwasser anfangs eine bräunliche Färbung, die aber bei Zusatz von mehr davon verschwindet; Chloroform entzieht der bräunlich gefärbten Flüssigkeit Jod und giebt damit eine schön violettrothe Färbung. Jodblei löst sich in überschüssigem Jodkalium zu einem farblosen Doppelsalz, welches in concentrirter Lösung vorhanden beständig ist, beim Verdünnen oder Erwärmen aber zerfällt wird, indem sich reines Jodblei in glänzenden Krystallen ausscheidet. Aus einer sehr concentrirten Lösung schieben sich farblose nadelförmige Krystalle von $PbJ_2, KJ + H_2O$ ab. Ferner ist Jodblei löslich in Lösungen der essigsauren Alkalien, des Salmiaks, des unterschwefligsauren Natriums und in Aetzkalilauge, wird aber von Ammoniak in weißes basisches Jodblei verwandelt, absorbirt auch Ammoniak unter Bildung von weißem PbJ_2, H_3N . Mit Bleiorhd läßt sich dasselbe in verschiedenen Verhältnissen zu verschieden gefärbten Dryjodiden zusammenschmelzen. Schwefligsaures Natrium verwandelt dasselbe in schwefligsaures Blei und Jodnatrium. Zur Prüfung des Jodbleies auf einen Gehalt an Chromgelb reibt man 1 Th. davon mit 2 Th. Salmiak und 2 Th. Wasser zusammen, worauf alsbald Entfärbung eintritt, wenn Chromgelb abwesend.

Anwendung. Pucher empfiehlt die Verwendung des krystallisirten Jodbleies zu Bronzen, Decorationen, Verzierungen, Goldtinten, Mischelgold, Goldstiften, zum Drucken u. s. w. Vor fixirt das Jodblei

auf Geweben dadurch, daß dieselben mit essigsaurem Bleimordancirt, getrocknet und durch ein mit Essigsäure angeäuertes Bad von Jodkalium genommen werden. Bedruckt man ein Gewebe mit Quecksilberjodid und taucht dasselbe sodann in salpeter- oder essigsaures Blei, so entsteht eine rothgelbe Farbe. — Jodblei wird im Pichte unter Jodabscheidung zerlegt; ein damit präparirtes Papier unter einem Negativ beleuchtet, giebt mit Stärke, ein blaues Bild. — Selten als Arzneimittel, sowie Blei-quecksilberjodid als Arzneimittel ¹⁾ (gegen Syphilis), ferner als Pflaster (zum Zertheilen von Drüsengeschwülsten) und als Salbe (zum Verreiben gummiföhr Geschwülste) angewandt. Das Präparat vereinigt die Wirkung des Jods und Bleies. Stärkste Einzelgabe 0,6, stärkste Gesamtgabe für den Tag 2,5 g.

Kohlen-saures Blei (Bleicarbonat), $PbCO_3$ mit 83,49 PbO und 16,51 CO_2 . Vorkommen. Dasselbe findet sich in der Natur als Weißbleierz (S. 1489) und in einigen anderen Mineralien (Plumbocalcit, Zinkbleispath u. s. w.).

Darstellung. Das neutrale Salz entsteht beim Versetzen einer Auflösung von salpetersaurem Blei mit einer Auflösung von kohlen-saurem Ammonium; wendet man aber zum Fällen fire kohlen-saure Alkalien an, so entstehen basische Salze (Verbindungen von neutralem Salz mit Bleiorhdhydrat) von wechselnder Zusammensetzung je nach Concentration und Temperatur der Lösungen. So geben concentrirte kalte Lösungen gleicher Moleküle von salpetersaurem Blei und kohlen-saurem Natrium $6 PbCO_3 + Pb(OH)_2 + H_2O$; verdünnte, sowie auch concentrirte heiße Lösungen $5 PbCO_3 + Pb(OH)_2$; verdünnte heiße Lösungen $3 PbCO_3 + Pb(OH)_2$. Ein Ueberschuß von kohlen-saurem Natrium erzeugt $2 PbCO_3 + Pb(OH)_2$, etwas natronhaltig. Ein solches basisches Salz ist auch das Bleiweiß. — Reines neutrales, kohlen-saures Blei läßt sich dadurch erhalten, daß man in einem Bleikessel gelösten Bleizucker bei 40 bis 50° C. mit sehr dünnen Bleiblättchen digerirt, bis alle fällbaren Metalle (Silber, Kupfer u. s. w.) abgeschieden sind, die filtrirte Lösung in mit Schwefelsäure stark angeäuertes Wasser gießt, das ausgewaschene schwefelsaure Salz mit einem Gemenge von zwei Drittel kohlen-saurem Ammonium und Ammoniak digerirt und das entstandene kohlen-saure Blei auswäscht.

Eigenschaften. Das neutrale Salz (Plumbum carbonicum) erscheint heiß gefällt in kleinen sechsseitigen Tafeln, verliert beim Glühen seine Kohlen-säure, löst sich nur wenig in Wasser, in 23450 Th., etwas mehr bei Anwesenheit von Ammoniaksalzen, namentlich Salmiak. Durch Kochen mit Lösungen von schwefelsauren Alkalien wird dasselbe nicht verändert. Das basische Salz (Bleiweiß, Plumbum subcarbonicum) verliert bei 155° das Wasser und bei 164° schon Kohlen-säure. In wässriger Kohlen-säure ist kohlen-saures Blei nur wenig löslich, selbst unter Druck von 4 bis 6 Atmosphären.

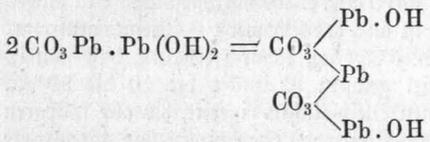
¹⁾ Dager, Handb. d. pharm. Praxis. Ergänzungsband, 1883, S. 1018.

¹⁾ Eigenzeitung 1886, Nr. 43 (Hödel).

Die Lösung des Bleiorxydes in Wasser wird durch wenig Kohlensäure getrübt, durch mehr Kohlensäure fast wieder ganz klar.

Bleiveiß. Geschichtliches¹⁾. Das Bleiveiß war schon den Alten bekannt. Dioskorides beschreibt im 4. Jahrhundert vor Christus die Bereitung desselben so, daß Blei Essigdämpfen ausgesetzt, die entstandene Kruste abgetragen und mit Wasser behandelt wurde, wo dann das *ψυφδιον* genannte Product sich absetzte; ähnlich beschreiben die Fabrikation Theophrastus, Plinius und Vitruvius und letztere nennen den Körper cerussa. Dasselbe hatte eine ähnliche therapeutische Verwendung, wie die Glätte, z. B. nach Galen in Essigsäure gelöst als Augenwasser; ferner mit Gips und flüssigem Pech gemengt als Anstrich für Eisentheile, als Schminke für sich oder mit verschiedenen Stoffen rosa gefärbt (Pflanzenaft gewöhnlich von Anchusa tinctoria) Basilius Valentinus machte bereits auf die Verfälschungen des Handelsbleiveißes aufmerksam, und nachdem dasselbe lange Zeit für essigsaures Blei gehalten worden, wies 1774 Bergmann seine wahre Zusammensetzung nach. Eine Zeit lang wurde die Fabrikation ausschließlich von den Venetianern und Holländern betrieben, dann aber in den verschiedensten Ländern nach zum Theil abweichenden Methoden. In Kärnten wurde die erste Herbert'sche Fabrik zu Klagenfurt 1759, eine zweite 1802 in Wolfsberg gegründet; die Production daselbst beträgt etwa 1 250 000 kg jährlich.

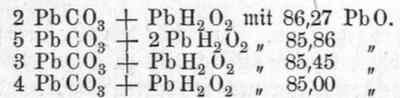
Constitution des Bleiveißes und Theorie seiner Bildung. Um ein gut deckendes Präparat zu erhalten, muß nach Hochstetter bei der Bleiveißfabrikation eine Verbindung von $2 \text{PbCO}_3 + \text{PbH}_2\text{O}_2$ oder



mit 86,32 PbO, 11,36 CO₂ und 2,32 H₂O, also ein basisches Salz erstrebt werden, da das neutrale Salz, PbCO₃ mit 83,46 PbO und 16,54 CO₂, zwar eine bessere Ausbeute dem Gewichte nach giebt, aber wegen krystallinischer Beschaffenheit weit ungünstigere Resultate hinsichtlich des Delverbrauchs und des Deckvermögens liefert, auch das Product hart macht. Die hauptsächlichsten Methoden der Bleiveißerzeugung beruhen deshalb darauf, dreibasisch essigsaures Blei durch in solcher Menge zugeführte Kohlensäure zu zerlegen, daß zweibasisch kohlenstoffsaures Blei und neutrales essigsaures Blei entsteht.

So lange basisch essigsaures Blei im Ueberschuß vorhanden ist, also die Lösung mit Curcuma alkalisch reagiert, kann neutrales kohlenstoffsaures Blei nicht bestehen, weil ersteres das letztere stets in basisches Salz umwandelt. Wird mehr Kohlensäure zugeführt, so zerlegt sich auch

das neutrale essigsaure Blei in kohlenstoffsaures Salz und freie Essigsäure, welche bei ihrer großen Verdünnung nicht auf das Carbonat einwirkt, in concentrirterem Zustande dasselbe aber zerlegt. Das aus Lösungen von basisch essigsaurem Blei anfangs durch Kohlensäure ausgefällte Bleiveiß ist reicher an Hydrat als das später präcipitirte und deckt besser, so daß man durch weniger vollständige Fällung die Güte des Productes erhöht. Im Allgemeinen nimmt die Güte des Bleiveißes innerhalb gewisser Grenzen mit dem Gehalt an Bleiorxydhydrat, somit mit dem Bleigehalt zu und mit dem an kohlenstoffsaurem Blei ab. Da es schwierig ist, hierbei eine genaue Grenze zu halten, so weichen die gewöhnlichen Bleiveißsorten in ihrer Zusammensetzung mehr oder weniger von der obigen Normalzusammensetzung durch Beimengung variabler Quanten von neutralem kohlenstoffsaurem Blei ab, wie Hochstetter dargethan hat, während Mulder aus einer großen Anzahl von Analysen den von Anderen mehrfach bestätigten Schluß zieht, das käufliche Product sei stets eine bestimmte Verbindung, entsprechend einer der nachstehenden Formeln:



Nach Wigner und Harland¹⁾ ist das Bleiveiß kein basisches Carbonat, sondern eine Mischung von neutralem Carbonat und Bleiorxydhydrat, in dem Verhältniß von 3 Mol. : 1 Mol. am besten deckend. Bleiorxydhydrat allein mit Del giebt einen nicht deckenden Firniß, kohlenstoffsaures Blei allein damit eine nur unvollständig deckende Emulsion.

Analysen von Bleiveiß:

	1.	2.	3.	4.	5.	
Bleiorxyd . . .	83,77	85,93	86,40	86,25	84,42	
Wasser . . .	1,01	2,01	2,13	2,21	1,36	
Kohlensäure . .	15,06	11,89	11,53	11,37	14,45	
Schwefelspath . .	—	—	—	—	—	
	99,84	99,83	100,06	99,83	100,23	
	6.	7.	8.	9.	10.	11.
Bleiorxyd . . .	86,72	86,5	86,34	87,58	85,03	80,49
Wasser . . .	2,00	2,2	2,32	3,52	1,46	19,42
Kohlensäure . .	11,28	11,3	11,34	9,36	12,60	
Schwefelspath . .	—	—	—	—	—	—
	100,00	100,0	100,00	100,46	99,44	99,91
	12.	13.	14.	15.	16.	
Bleiorxyd . . .	33,01	13,37	85,43	86,00	83,49	
Wasser . . .	1,85	4,12	1,99	—	—	
Kohlensäure . .	4,45		12,58	13,70	15,83	
Schwefelspath . .	60,75	83,39	—	—	—	
	100,06	100,88	100,00	99,70	99,32	
	17.	18.				
Bleiorxyd . . .	85,66	85,98	86,46	86,02	86,45	85,02
Wasser . . .	—	—	—	—	—	—
Kohlensäure . .	13,70	13,03	13,24	13,71	12,99	14,95
Schwefelspath . .	—	—	—	—	—	—
	99,36	95,01	99,70	99,73	99,44	99,97

1. bis 5. nach Hochstetter. 1. Kremser Weiß. 2. Gefälltes Bleiveiß aus Magdeburg. 3. Harzer Bleiveiß.

¹⁾ Polyt. Journ. 236, 71. Karmarsch, Gesch. d. Technologie, 1872, S. 815.

¹⁾ Polyt. Journ. 226, 83.

4. Kremser Weiß. 5. Bleiweiß nach dem holländischen Verfahren von Hochstetter selbst bereitet. 6. und 7. nach Link. 6. Offenbacher Bleiweiß. 7. Kremser-Weiß aus Klagenfurt. 8. Nach Grüneberg, nach dessen Methode dargestellt mit 0,12 Proc. neutralem kohlen-saurem Blei. 9. bis 13. Aus der Fabrik am Scheerenberg bei Osterode nach Streng (holländ. Verfahren). 14. Nach Drouf's Methode dargestellt, entsprechend $3 \text{ PbCO}_3 + \text{Pb(OH)}_2$. 15. bis 18. nach Richardson, und zwar 15. französisches Bleiweiß, 16. Kremser Bleiweiß. 17. Berliner Bleiweiß, nach dem neueren englischen Verfahren dargestellt. 18. Holländisches Bleiweiß von verschiedenen Fabrikanten.

Tissandier fand in französischen Bleiweißsorten:

Kohlen-saures Blei	85,25	73,17	44,43
Kohlen-saure Kalkerde	4,63	—	10,12
Zinnoxid	—	2,12	5,30
Schwerspath	10,12	19,50	40,25
Zinn	—	5,21	—

Die Niederschläge von kohlen-sauren Alkalien in Bleisalzen sind nach Rose ¹⁾ basische Salze von verschiedener Zusammensetzung, je nach dem Verdünnungsgrade und der angewandten Temperatur.

Darstellungsmethoden. Es giebt folgende hauptsächlichste Methoden, welchen sich verschiedene Modificationen anschließen:

a) Metallisches Blei wird dem Einfluß von Essig-dämpfen, feuchter Luft und Kohlen-säure in Töpfen ausgesetzt, welche letztere durch gleichzeitig Wärme erzeugende Gährung organischer Substanzen (Pferdemist, ausgezogene Lohc. etc.) entsteht (holländisches Verfahren, Vogen-oxydation), oder man bringt die Reaction in erwärmten Holzgefäßen oder Kammern hervor und erzeugt die Kohlen-säure seltener durch gährende Substanzen (Weinstrester), als aus Kohlen oder Kohls (deutsches, Kammer- oder österreichisches Verfahren). Die Wärme, am besten 40 bis 50° C., bewirkt ein Verdampfen von Essigsäure und Wasser, und die Oxidation des Bleies geschieht in beiden Fällen auf Kosten des Sauerstoffs der Luft, befördert durch die sauren Dämpfe, wird aber nicht, wie man früher annahm, durch die Essigsäure direct herbeigeführt. Sobald sich nur eine Spur von Bleioxid gebildet hat, wird dieses zu neutralem essig-saurem Blei gelöst, die Oxidation geht rasch weiter, es bildet sich mehr Bleioxidhydrat, dieses giebt mit dem neutralen Salz ein basisches und auf dieses wirkt die Kohlen-säure in obiger Weise (S. 1683); es scheiden sich bei richtiger Kohlen-säuremenge, wie oben bemerkt, zwei Moleküle des Drydes als basisches Carbonat ab, während das dritte als neutrales Salz zurückbleibt. Dieses löst wieder Bleioxid auf, sobald letzteres sich gebildet hat; auf die Verbindung wirkt wieder Kohlen-säure und diese Reactionen treten so lange ein, als noch metallisches Blei vorhanden ist. Es kann danach eine beträchtliche Menge Bleiweiß durch eine verhältnißmäßig geringe Menge von neutralem essig-saurem Blei erzeugt werden und es würde die Bleiweißbildung ohne Grenzen sein, wenn nicht Essigsäure verloren ginge und das Bleiweiß nicht eine gewisse

Menge Bleizucker einschloße. Zur Hervorbringung der Reactionen, namentlich auch zu der Verdampfung der Essigsäure und der Oxidation des Bleies, ist eine gewisse Temperatur erforderlich, welche beim holländischen Verfahren durch die Gährung der organischen Substanzen, beim österreichischen oder deutschen durch die Wasser- und Essigdämpfe und die heiße Kohlen-säure aus dem Verbrennungsraum hergebracht wird. Nach beiden Methoden erfolgt das hinsichtlich der Deckkraft ausgezeichnetste Product, und zwar ist die jetzt allgemeiner angewandte deutsche Methode im Vergleich zur holländischen bequemer und minder kostspielig, die Corrosion des Bleies findet vollständiger statt, die Temperatur, Luft- und Gaszuströmung ist leichter zu reguliren, die Zerbrechlichkeit der Töpfe fällt weg und es entsteht dabei nicht, wie bei der Mistgährung, Schwefelwasserstoff, welcher das Product färbt etc., indem die aus Holz-kohlen oder Kohls erzeugte Kohlen-säure durch Waschen gereinigt wird. Es ist ein Vorurtheil, daß das mit Mist dargestellte Bleiweiß das beste sei. Dasselbe zeigt, wie es die Methode mit sich bringt, eine wechselnde Qualität, indem die influirenden Umstände des Processes nicht mit genügender Sicherheit zu beherrschen sind. Die Temperatur im Inneren der Haufen steigt sehr hoch, während sie äußerlich bedeutend niedriger ist. Da sich bei der deutschen Methode die Zuführung von Luft, Wasserdampf, Essig- und Kohlen-säure besser reguliren läßt, so erfolgt ein Product von mehr gleich bleibender Güte. Während bei der holländischen Methode alle Essigsäure verloren geht, so läßt sich bei der deutschen wenigstens ein Theil durch zweckmäßige Einrichtung wieder gewinnen. Auf 1 Th. Blei pflügen 3 Th. Essig verloren zu gehen. Zur Erzeugung des 8- bis 10 procentigen Essigs dient Bier, dem Verderben entgegengehende Rosinen, Obst, Obstmost, Syrup und am billigsten hinreichend gereinigter Holzeßig; einmal destillirter Holzeßig giebt schlechte Resultate, indem das Emphyreuma der Oxidation des Bleies entgegen wirkt.

b) In eine Lösung von basisch essig-saurem Bleioxid, durch Digestion von geglähter Glätte (um kohlen-saures Blei zu zerlegen) mit Essigsäure oder essig-saurem Blei erzeugt, wird, nach dem französischen Niederschlagsverfahren, Kohlen-säure geleitet, wobei ein zwar weißeres, aber weniger deckendes Product (Niederschlags-Bleiweiß) erfolgt, als nach der holländischen Methode. Man führte als Grund dafür früher an, daß das holländische Bleiweiß amorph, das französische aber krystallinisch sei und aus neutralem kohlen-saurem Blei bestehe. Nach darüber angestellten Versuchen können beide Sorten Bleiweiß dieselbe Zusammensetzung haben und beide sind amorph; mikroskopische Untersuchungen haben ergeben, daß beide aus höchst kleinen Körnern oder Kügelchen bestehen, welche mehr oder weniger hartnäckig an einander haften und bei dem französischen Bleiweiß etwas größer und durchscheinender zu sein scheinen, als bei dem holländischen. Es scheint die geringere Deckkraft des französischen Productes wohl in einer eigenthümlichen Form, Größe und Zusammensetzung seiner kleinsten Moleküle oder nach Anderen in der Verschiedenheit der Dichten zu liegen, indem das weniger dichte französische Product mehr Del

¹⁾ Poggend. Ann. 84, 59.

absorbirt, als das feinkörnigere, dichtere holländische. Ob dieses Verhalten im innigen Zusammenhange mit der Zusammenfassung steht oder nur eine Folge der verschiedenen Bereitungsweise ist, hat man zur Zeit noch nicht endgültig feststellen können. Durch Fällen einer warmen Lösung von Bleiessig durch Kohlensäure soll ein besser deckendes Product erfolgen. Neutrales kohlen-saures Blei bildet sich nur bei einem Ueberschuß von Kohlensäure. Dasselbe hat, wie bemerkt, die Eigenschaft, aus einer Lösung von basisch essigsaurem Blei Bleiorxydhydrat aufzunehmen, und sich in das basische Salz zu verwandeln, so lange als noch basisch essigsaures Blei vorhanden ist. Da man den Moment, wo noch eine geringe Menge von letzterem vorhanden, durch Prüfung der alkalischen Beschaffenheit der Flüssigkeit einigermaßen treffen kann, so läßt sich der Bildung des neutralen Salzes durch Abstellung des Kohlensäurezutritts entgegen wirken. Durch einen Ueberschuß an Kohlensäure entsteht erst neutrales, dann lösliches saures Salz. So lange die Flüssigkeit basisch bleibt, färbt dieselbe Curcumapapier braun. Dieses, sowie auch das englische Verfahren hat vor der unter a) aufgeführten holländischen und deutschen Methode den Vorzug, daß die Essigsäure weit vollständiger ausgenutzt wird, es nicht der lästigen und gefährlichen Absonderung des Bleiweißes vom Metall bedarf und die weitere nasse Verarbeitung des Productes weniger Gefahr für die Arbeiter bringt.

c) Bleiglätte, mit $\frac{1}{100}$ ihres Gewichts Bleizucker in Lösung befeuchtet, wird der Einwirkung von Kohlensäure ausgesetzt (englisches Verfahren), wobei ein besser, als das französische, deckendes Product erfolgt. In Deutschland sind das holländische und französische Verfahren fast ganz durch das Kammerverfahren verdrängt, ersteres, wie bemerkt, wegen höherer Kosten, das französische wegen minderer Deckkraft des Productes.

Von den Verunreinigungen des Bleies wird am meisten Kupfer, weniger Antimon gefürchtet; ein Gehalt an 0,0014 Proc. Kupfer, 0,005 Proc. Antimon und 0,0075 Proc. Wismuth wirkt nach Hampe¹⁾ bei der Bleiweißdarstellung nicht schädlich. Nach Landsberg ist Blei für die Bleiweißfabrikation geeignet, wenn dasselbe in 1000 Th. nicht mehr als 30 Zink, 30 Eisen, 50 Antimon, Spuren von Kupfer und 6 bis 8 Th. Silber enthält. Erfolgt daraus kein Bleiweiß erster Qualität, so ist daran nicht das Blei, sondern das Fabrikationsverfahren schuld. Um einen geringen Gehalt an solchen Metallen im Blei nachzuweisen, müssen zur quantitativen Analyse bis zu 400 g genommen werden. Neujean bestimmt den Kupfer- und Eisengehalt colorimetrisch; es werden je nach der Reinheit 10 bis 40 g Blei in verdünnter Salpetersäure gelöst; das Blei fällt man durch Schwefelsäure, decantirt oder filtrirt, dampft zur Bestimmung des Eisens die Lösung auf ein kleines Volum ab, setzt einige Tropfen Schwefelcyanaliumlösung hinzu, bringt das Volum der rothen Flüssigkeit auf ein constantes Niveau und vergleicht dieselbe mit Musterflüssigkeiten. In ähnlicher Weise wird der Kupfergehalt in blauer

ammoniakalischer Lösung bestimmt. In Blei für Bleiweiß geeignet wurden so 0,0010 bis 0,0080 Eisen und 0,0007 bis 0,0020 Proc. Kupfer gefunden. Nach Jenner können sich die Unreinigkeiten in den verschiedenen Lagen des nach holländischer Methode dargestellten Bleiweißes in verschiedener Quantität finden, namentlich aber sich in dem unangegriffen gebliebenen Blei concentriren, wie nachstehende Analysen zeigen:

	a.	b.	c.	d.
Kupfer	0,0047	0,0035	0,0086	0,0079
Eisen	0,0027	0,0018	0,0076	0,0050
Nickel und Zink . .	0,0005	0,004	—	0,0008

a. Ursprünglich angewandtes Blei. b. Äußere dicke Bleiweißschicht. c. Innere dünne Bleiweißlage. d. Unangegriffenes Blei.

Nach Endemann begünstigt Wismuth beim holländischen Proceß die Bleiorxydation, und giebt ein schön weißes und stark deckendes Product; zuweilen concentrirt sich dasselbe als schwarzer Kern an einzelnen Stellen, was daher kommen soll, daß beim Gießen der Bleiplatten Wismuth wegen leichteren Erstarrens sich in der Mitte concentrirt.

Einen Kupfergehalt entfernt man aus Glätte wohl durch kohlen-saures Ammonium oder Reduction durch Umschmelzen mit Schwefelkieszuschlag und nochmalige Drydation. In einer Bleiweißfabrik am Laacher See wird Kupfer dadurch aus essigsaurer Bleilösung entfernt, daß man in einer Bütte ein Zahnrad, an dessen Zähnen Bleiplatten aufgehängt sind, fortwährend eine halbe Kreisumdrehung machen läßt, wobei das Kupfer durch das Blei metallisch ausgeschieden wird.

Bei der Bleiweißfabrikation wird nicht selten ein mehr oder minder roth gefärbtes Product erhalten. Man hat die Färbung dem Vorhandensein einer höheren Drydationsstufe (Mennige), der Bildung von rothem Bleiorxydsulfid, einem Kupferoxydul-, Eisen- oder Silbergehalt u. A. zugeschrieben; nach den neueren Untersuchungen von Hampe, Bouhy, Lorscheid, Bannow und Krämer liegt der Grund nicht in Verunreinigung des Bleies durch fremde Substanzen, sondern in einem mangelhaft ausgeführten Proceß. Bei einem schlechten Gährproceß, wie er in den Bleibeeten durch mangelhaften Luftzutritt leicht stattfinden kann, wird die völlige Drydation des Bleies behindert, es entsteht nach Bannow und Krämer Bleisuboxyd, welches dem erzeugten Carbonat in stärkerem oder geringerem Grade beigemengt, dasselbe mehr oder minder rosa färbt. Das Gelb des Bleiorxydes und das Braun des Suboxydes (sowie auch des Hyperoxydes) geben in molekularer Mischung Roth. Stein hat in seiner Theorie der Körperfarben auf derartige Erscheinungen aufmerksam gemacht. Lorscheid fand in den rothen Partien Bleisuperoxyd und sie erzeugten sich bei in Folge nicht günstiger Gährung entstehendem Mangel an Kohlensäure, wo dann das essigsaurer Blei nicht in Bleiweiß übergeführt wird, sondern die Drydation bis zu einem bestimmten Punkte fortschreitet und ein Theil der Essigsäure bei der hohen Temperatur in den Lagen, die auf 70° steigen kann, sich verflüchtigt. Auch bei der deutschen Methode zeigt das Bleiweiß rothe Färbung, wenn nicht genug Kohlensäure in die

¹⁾ Preuß. Ztschr. Bd. 21, Lief. 5 (Hampe); Ztschr. d. Ver. deutsch. Ingen. 18, 409 (Landsberg); Amer. Chem. 1876, p. 457; Jahresber. d. chem. Technol. 1877, S. 422 (Endemann).

Kammern tritt. Setzt man eine mit rother Schicht versehene Bleiplatte der Einwirkung von Essigdämpfen und Kohlenäure aus, so wird sie weiß. Die Verschiedenheit des Essigs scheint keinen Einfluß auf die Färbung zu haben.

Von der Tauglichkeit einer Bleisorte für die Bleiweißfabrikation überzeugt man sich durch eine den gewöhnlichen Manipulationen derselben unterworfenen Bleiprobe.

Man vermengt das Bleiweiß häufig mit durch seine weiße Farbe und hohes specifisches Gewicht sich auszeichnendem Schwerspath, um ein billigeres Product zu erzeugen und oft in bestimmten Verhältnissen, welche für gewisse mit besonderen Namen oder Nummern belegte Sorten unveränderlich und bekannt sind. Mit Kremserweiß bezeichnet man das reine unvermischte Bleiweiß, welches aus den österreichischen Fabriken in Kärnthen (Klagenfurth, Wolfsberg, St. Veit, Villach), Steiermark (Graz, Rottenmann), Prag und Fiume stammt. Dasselbe kommt in Stücken oder in kleinen abgestumpften Kegeln, in Folge eines Gehaltes an essigsaurem Blei sehr hart, schwer zu zerkleinern und mit muschligem Bruche brechend, in den Handel. Venetianisches Weiß besteht aus gleichen Theilen Bleiweiß und Schwerspath; Hamburger Weiß aus $\frac{2}{3}$ Schwerspath und $\frac{1}{3}$ Bleiweiß; holländisches Weiß hält bis zu 75 Proc. Schwerspath. Sonst hat man wohl fünf Nummern Bleiweiß, reines, solches mit $\frac{1}{5}$, $\frac{2}{5}$, $\frac{3}{5}$ und $\frac{4}{5}$ Schwerspath. Bleiweiß mit gelbem Ton erhält zur Beseitigung desselben wohl einen Zusatz von Berlinerblau, Indigo oder Kienruß. Bei unvermischten Proben sieht der Glühverlust in directem Verhältnisse zur Menge des kohlen-sauren Bleies und beträgt 13 bis 16, durchschnittlich 14,5 Proc. Ein Gemenge von Kremserweiß mit Cadmiumgelb kommt unter dem Namen Jaune brillant in den Handel, nicht zu verwechseln mit dem mit gleichem Namen belegten Neapelgelb.

Als Surrogate für Bleiweiß sind in Anwendung gekommen: ein Gemisch aus Schwefelzink und schwefelsaurem Baryt (Lithopone); schwefelsaures Blei zum Weißmachen beschmutzter Stellen zc. in der Spitzenindustrie; Antimonoxyd (durch Calciniren des Weißspießglanzerzes, Pulvern und Trocknen dargestellt; im Gemenge von 8 Th. Antimonoxyd mit 3 Glätte oder Mennige und 1 Th. Zinkoxyd entsteht eine gelbe Farbe); basisches Chlorblei (S. 1678); Zinkweiß (s. Zink, desgl.). Als wirkliche Concurrenten des Bleiweißes sind neuerdings mit Erfolg besonders schwefelsaurer Baryt (Blanc fixe, Permanentweiß) und Zinkweiß aufgetreten. Schwefelsaurer Baryt hat dem Bleiweiß, weil er sich nicht durch Schwefelwasserstoff schwärzt, bedeutenden Abbruch gethan und wird besonders zu Tapeten und Kartenpapier verwandt. Gemenge von Blei- und Zinkweiß kommen aus Frankreich unter dem Namen Céruse Saint-Cyr in den Handel, von größerer Dichte als letzteres und den atmosphärischen Einflüssen gut widerstehend. Nach den Versuchen von Fink besitzt aber keine andere weiße Farbe eine solche Deckkraft, wie gutes Bleiweiß; demselben kann ohne wesentlichen Verlust an Deckkraft eine ziemlich beträchtliche Menge von fein gemahlenem

Schwerspath beigefügt werden. Reiner Schwerspath mit Oelfirnif angerieben, deckt nur wenig. Schwefelsaures Blei deckt sehr mittelmäßig und steht dem Schwerspath als Zusatzmittel zum Bleiweiß nach, desgl. Gips, Kreide, kohlen-saures Baryum. Als Verunreinigungen fand Hallöck im Bleiweiß Kreide, Schwerspath, Witherit, Spuren Kieselsäure und Zinnoxid.

Das Gelbwerden von Bleiweißanstrichen hat weniger seinen Grund in fremden Beimengungen (Kupferoxyd soll durch das Terpentinöl reducirt werden und ein Eisengehalt auch bei Luftzutritt die Farbe immer gelber machen), als in einer Veränderung des Oels¹⁾, welches bei Luftabschluß allmählig verfarbt.

Nach Weil und Jean soll das Gelbwerden von Bleiweißanstrich in einem Gehalte an Bleioxyd, nach Anderen in der Bildung einer Bleiseife oder von Schwefelblei an der äußersten Schicht zu suchen sein. Hampe²⁾ fand, daß das Vergelben bei Luftabschluß nicht abhängt von den geringen Mengen dem Blei beigemischter Stoffe (Cu, Sb, Ag, Cd, Zn, Fe, Ni, Bi), sondern von der Natur des Firnisses, indem ein Gelbwerden durch Ersetzen des Oelöls durch eine Lösung von Sandarach in Terpentinöl und Weingeist nicht eintritt, sowie von der Basicität des Bleiweißes. Ein Gehalt an Bleioxydhydrat, wenn er über eine gewisse Grenze hinausgeht, trägt viel zum Gelbwerden bei, indem die Fettsäure mit demselben eine Oelfeife giebt, die aber bei längerer Einwirkung des Sonnenlichtes und der Kohlenäure der Luft unter Abscheidung der Fettsäure in Bleiweiß verwandelt und wieder weiß wird.

Zur Erhaltung eines schönen Weißes trägt besonders der Zutritt von Licht und Luft beim Trocknen des Anstriches bei, sowie ein größerer Zusatz von Terpentinöl. Besonders erhalten sich blendend weiß die mit einer Auflösung von Harzen in Terpentinöl oder, wie bemerkt, mit Auflösung von Sandarach in Weingeist (4 venet. Terpentin, 48 Weingeist von 90 bis 92 Tr. und 16 Sandarach) hergestellten Anstriche, namentlich wenn sie noch lackirt werden. Pettenkofer hat ein Verfahren kennen gelehrt, Gemälde vor einer Bräunung zu schützen und alte Gemälde dadurch zu restauriren, daß die durch das Alter getrennten Moleküle in einer mit Alkohol gesättigten Atmosphäre wieder vereinigt werden. In einer Atmosphäre von Schwefelwasserstoff laufen Bleiweißanstriche im Gegensatz zu Zinkweißanstrichen braun oder schwarz an. Schwefelblei mit Wasser angerührt wird unter dem Einflusse des Lichtes allmählig oxydirt und weiß, rascher unter dem Einflusse trocknender Oele. Sonnenlicht wirkt in Bildergalerien auf die Bilder in dieser Beziehung günstig ein.

Für die Gesundheit der mit der Bleiweißfabrikation beschäftigten Arbeiter, welche in früherer Zeit häufig ein Opfer der Bleikolik (S. 1633) wurden, ist in neuerer Zeit in Bleiweißfabriken viel gethan³⁾. Man hat für solche Vorrichtungen, welche der Gesundheit besonders

¹⁾ Polyt. Centralbl. 1874, S. 424.

²⁾ Preuß. Zeitschr. 1872, S. 200 (Hampe); Jahresber. d. chem. Technol. 1873, S. 425 (Weil u. Jean). Polyt. Centralbl. 1860, S. 1404 (Grüneberg).

³⁾ Amtl. Mittheil. der Gewerberäthe 1885, S. 186 (Concessionsbedingungen).

schädlich sind, z. B. zum Trennen des Bleiweißes von dem noch uncorrodirtten Blei, Maschinen, statt des früheren Klopens und Pochens des trockenen Bleiweißes Walzwerke und rotierende Trommeln mit Wasserzusatz angewandt; man stellt Waschtische mit schwarzer Seife auf und richtet Anstalten für Schwefelbäder her, hat doppelte Kleiderkammern, von denen die eine für die Arbeitsanzüge, die andere für die zum Tragen außerhalb der Fabrik bestimmten Kleidungsstücke dient; man läßt die eine Hälfte der Arbeiter abwechselnd eine Woche in der Fabrik, dann eine Woche im Freien; ventilirt die Räume gut, verreibt das feuchte Bleiweiß mit Del u. dgl.

A. Darstellung von Bleiweiß aus metallischem Blei.

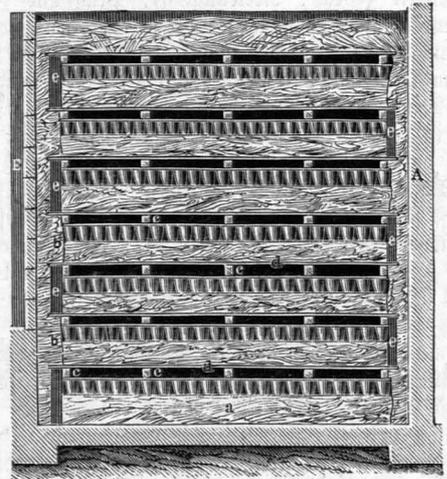
1. Holländisches Verfahren (Mistlogencalcination¹⁾). Es kommen dabei folgende Operationen vor: das Gießen der Tafeln, die Schichtung der Töpfe in dem Haufen (Mistloge, Bleibeet), das Auseinandernehmen des Haufens, das Abblättern des Bleiweißes, das Mahlen, das Waschen in Wasser, das Trocknen, das Mahlen des getrockneten Bleiweißes entweder für sich oder mit Del, und endlich das Verpacken.

Zum Gießen der Tafeln wird eine hinreichende Menge vom besten Blei in einem eisernen Kessel von etwa 0,94 m Weite und Tiefe geschmolzen, an der Mündung ganz mit einem Mantel von Eisenblech umgeben, dessen obere Oeffnung durch ein Rohr mit einem kräftig ziehenden Schornsteine in Verbindung steht. Auf diese Weise leitet man alle sich bildenden Bleidämpfe aus dem Raume ab. An der Seite des Mantels ist ein Schieber angebracht, der jedesmal in die Höhe gezogen wird, wenn von dem Metall gebraucht werden soll, der sich aber vermöge seiner Schwere von selbst wieder schließt. Sobald das Metall nur einige Grade über seinen Schmelzpunkt gekommen ist, gießt man es aus etwa 7,5 kg fassenden Töpfeln auf kalte eiserne Platten, die man, sobald das Blei zu erstarren anfängt, gegen den Schmelzkessel neigt, so daß alles noch flüssige Blei in letzteren zurückfließt. Die dünne Bleitafel von etwa 1 bis 2 mm Dicke wird abgenommen, in 0,40 bis 0,94 m lange und etwa 0,05 m breite Streifen geschnitten und die Eisenplatte in Wasser gekühlt, um eine neue Tafel darauf zu verfertigen. Man gießt jetzt meist das Blei in flachen mit Stiel versehenen Gußeisen- oder Blechformen zu 0,40 bis 0,60 m langen, 0,10 m breiten und 1 bis 3 mm dicken Tafeln, welche der Länge nach durchgeschnitten werden, wobei man darauf zu achten hat, daß sie recht dünn werden, damit sie dem Einflusse des Sauerstoffs eine möglichst große Fläche darbieten. Gewalzte Platten werden von den Säuren zu schwierig angegriffen. Die Bleistreifen werden dann spiralförmig aufgewickelt und in irdene Calcinirtöpfe gebracht, worin ungefähr 26 mm vom Boden drei hervorspringende Nasen angebracht sind, auf welche die Bleirollen gestellt werden. Später haben namentlich englische Fabrikanten angefangen, statt das Blei in dünne Tafeln zu gießen, Gitterbleiroste daraus darzustellen, welche mit geringerer Mühe angefertigt

werden. Man bedient sich dazu einer mit einem Rande umgebenen eisernen Platte, in welche in geringen Abständen von einander, der Länge und Breite nach, also sich kreuzende Rinnen eingelassen sind. Nach dem Erstarren hebt man das gitterförmige Bleiblech heraus. Da man diese Gitter nicht in die Töpfe, sondern sie in mehrfachen Lagen über dieselben legt, so können die Töpfe niedriger sein und man spart an Platz, so daß statt 15 Schichten jetzt 18 in einer Loge Raum finden (6000 bis 8000 Töpfe mit 9000 bis 11 000 kg Blei). Die Gießformen stehen zweckmäßig auf einer Drehscheibe, welche der Gießer dreht, sobald eine Form gefüllt ist, während ein anderer Arbeiter die Formen ausleert.

Bei Errichtung des Haufens (Fig. 403) normirt man die Größe desselben wesentlich nach der Ausdehnung des Geschäftes, doch richtet man ihn zweck-

Fig. 403.



mäßig so ein, daß er 3,77 bis 5 m lang, 3,77 bis 4,7 m breit und ungefähr 6,3 m hoch ist. Der Bequemlichkeit halber versenkt man den unteren Theil desselben durch Anlage einer Grube in die Erde. An drei Seiten umgiebt man ihn mit einem soliden Mauerwerk A, um dem Ganzen Festigkeit zu ertheilen. Die vierte Seite E bleibt frei, um von hier aus die Füllung vornehmen zu können. Auf den Boden bringt man eine 0,40 m starke Lage Mist a, der schon früher gedient hat; an den Wänden entlang breitet man dann eine Schicht frischen Mist b von 0,32 bis 0,47 m Breite aus und füllt den ganzen frei bleibenden Raum mit irdenen Töpfen von 1 Liter Inhalt, deren Höhe 0,20 m und deren oberer Durchmesser 0,10 m beträgt. In jeden Topf, innen bis zur Hälfte glasirt, außen ganz unglasirt, der untere Theil etwas eingeschnürt, bringt man etwa 1/4 Liter Essig und eine Bleirolle, welche so auf den drei hervorspringenden Nasen steht, daß sie weder den Essig berührt, noch über den Rand des Topfes hervorragt. In die Mitte der Schicht und in die Ecken stellt man einige größere Calcinirtöpfe, welche fast ganz mit Essig gefüllt sind, in denen kein Blei vorhanden ist. Jede Schicht hält 1000 bis 1200 Töpfe. Ueber die Bleirolle legt man gewöhnlich noch drei bis vier Bleiplatten in horizontaler Richtung, so daß die oberste der-

¹⁾ Lunge, Verfahren in England, Polyt. Journ. 180, 46.

selben den Deckel des Topfes bildet. Die ganze Schicht wird dann mit starken hölzernen Bohlen *c* und Brettern *d* darauf belegt und wieder eine 0,33 bis 0,40 m starke Lage frischer Mist darüber geschichtet. Ueber diese legt man dann wieder an den Seiten eine Lage Mist, welcher nicht zu wenig Stroh enthalten darf, und füllt den dazwischen verbleibenden Raum wie vorher mit Töpfen an und so fort, bis der ganze Haufen gefüllt ist. Die oberste Misttschicht ist 0,50 m dick. In jeden Haufen bringt man gewöhnlich sieben, manchmal aber auch zehn Reihen Töpfe. Bei der Construction gebraucht man die Vorsichtsmaßregel, daß durch einen freien Raum *e* an den einzelnen Reihen eine Verbindung bleibt, damit die für die Drydation erforderliche Luft im Haufen circuliren kann. Vier Arbeiter können an einem Tage zwei Schichten anfüllen, so daß sie in vier Tagen den ganzen Haufen vollenden. In großen Fabriken wird man daher so viele Haufen errichten, daß diese Arbeiter stets beschäftigt bleiben und mit dem Entleeren des einen Haufens beginnen, sobald der neue gefüllt ist. Die Vorderwände der Haufen, deren gewöhnlich mehrere in Reihen neben einander liegen und mit einem Dache versehen sind, werden mit Brettern zugesezt und neben jeder Reihe läuft wohl eine Eisenbahn hin.

Nach vier bis sechs Wochen ist das Blei in Bleiweiß verwandelt; bei Lohe dauert es etwas länger. Bei einer Kammergröße von 5 m Länge, 4 m Breite und 6 m Höhe erhielt man von 12 000 kg Blei mit Einschluß der auf die Töpfe gelegten Platten 10 000 kg Bleiweiß und 4000 kg unverändertes Blei. Nach anderen Angaben enthielt eine Schicht des Haufens etwa 35 kg Essig und 1200 bis 1500 kg Blei, was bei acht Schichten 280 kg Essig und 9600 bis 12 000 kg Blei macht. Gewöhnlich bleiben 10 bis 15 Proc. Blei unangegriffen. 100 Blei geben 112 Bleiweiß.

Obgleich die Gesundheit der Arbeiter durch die Ausdünstungen der großen Menge von Pferdemist nicht zu leiden scheint, so hat man namentlich in englischen Fabriken doch vorgezogen, statt des Mistes gebrauchte ausgezogene Gerberlohe zu verwenden; denn wenngleich die zur Umwandlung erforderliche Zeit etwas länger dauert, so hat die Lohe doch den großen Vortheil, daß sich bei ihrer Gährung nicht, wie beim Dünger, Schwefelwasserstoff bilden kann, der das Bleiweiß so leicht färbt. Die Einrichtung der Haufen bleibt dabei unverändert. Die Gährung der Lohe ist zwar nicht so heftig, sie ist aber hinreichend, um den Essig allmählig bis zu dem erforderlichen Grade zu erwärmen, so daß nach acht bis neun Wochen das Bleiweiß fertig ist. Man combinirt Mist- und Loheanwendung wohl in der Weise, daß die zwei untersten Reihen Mist, die obersten Lohe erhalten; der Proceß geht dann etwas langsamer, als mit Mist allein, aber es erzeugt sich mehr Bleiweiß. Alles bereits corrodirt gewesene Blei, namentlich wenn dasselbe längere Zeit an der Luft gelegen hat, geht rascher in Bleiweiß über als frisches.

Ein großer Nachtheil der holländischen Methode besteht darin, daß man die Leitung der Gährung¹⁾

nicht in der Gewalt hat. Die Temperatur im Inneren des Haufens ist daher nie vollkommen gleichmäßig; anfangs steigt sie auf 90 bis 100°, wodurch eine viel zu rasche Verdampfung des Essigs eintritt, der sich dann entweder verflüchtigt oder sich an den äußeren kälteren Stellen verdichtet, ohne auf das Blei wirken zu können. Dieses kann aber nur im Anfange geschehen, denn wenn einmal die Essigsäure an Bleioxyd gebunden ist, so kann keine Verdampfung derselben mehr eintreten, es ist dann nur die ungleichmäßige Temperatur nachtheilig, indem diese in der Mitte häufig bedeutende Höhengrade erreicht, während an den Wänden die Wärme weit geringer bleibt, so daß dort die Drydation verzögert wird. Am besten wird die Operation gelingen wenn für eine Circulation der Luft im Haufen gesorgt ist und die Temperatur möglichst gleichmäßig zwischen 40 und 50° gehalten wird. Bei zu niedriger Temperatur wird das Blei unvollkommen corrodirt, bei zu hoher erhält das Bleiweiß leicht eine gelbe Farbe. Bei ungleichmäßiger Temperatur an verschiedenen Stellen der Loge treten die Essigdämpfe aus den wärmeren in die kälteren Theile, die Töpfe füllen sich hier mit Essig und das darin eintauchende Blei wird nicht in Bleiweiß verwandelt.

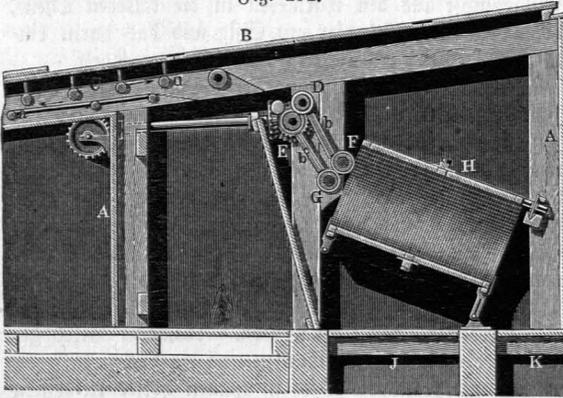
Nachdem die zur Bildung des Bleiweißes erforderliche Zeit verstrichen ist, wird der Haufen abgetragen. Zuerst entfernt man die oberste Schicht des Mistes, welcher nur gemeinschaftlich mit Urin als Dünger zu verwenden ist, oder der Lohe, und nimmt die Bretter, welche die Töpfe bedecken, nach vier- bis sechsmaligem Gebrauche zerstört und scharf getrocknet noch als Brennmaterial zu verbrauchen sind, ab, wodurch die zum größten Theil in Bleiweiß verwandelten Bleiplatten, welche die Töpfe bedecken, freigelegt werden. Nachdem dieses geschehen, nimmt man die Platten und die Rollen aus den Töpfen und transportirt sie in kleinen hölzernen Kisten in den Theil der Fabrik, wo die weitere Verarbeitung stattfindet. So fährt man fort, bis sämtliche Töpfe entleert sind. Die Trennung des Bleiweißes, welches wegen eines Rückhaltes an essigsaurem Blei in stark zusammenhängenden Massen erfolgt, von den Bleiplatten¹⁾ war früher eine Operation, welche den Arbeitern die größte Gefahr brachte, indem die Luft dabei mit einem unendlich feinen Staube von Bleiweiß beladen wurde, welcher, mit jedem Athemzuge verschluckt, die Gesundheit dieser Unglücklichen in kurzer Zeit zerstörte. Die Platten wurden dabei nach dem Aufrollen mit den bloßen Händen ergriffen und an einander geschlagen, um das daran haftende Bleiweiß (Bleifalk) abzulösen. Der größte Theil davon wurde auf diese Weise gewonnen, es blieb aber noch eine bedeutende Menge an den Platten hängen; um auch diese zu erhalten, schichtete man die Platten auf einem flachen Steine über einander und schlug so lange mit einem schweren Hammer darauf, bis nur noch das metallische Blei zurückblieb, oder entfernte das Bleiweiß mit Metallbürsten, worauf dasselbe unter Stampswerken zerkleinert, mit Wasser angefeuchtet gemahlen, feucht in Formen gethan und auf Trockenböden getrocknet wurde, welche an beiden Seiten

¹⁾ Wigner und Harland, Zusammensetzung der Gase im Stadium der Corrosion des Bleies, in The Analyst, London 1876, Nr. 7 (Polyt. Journ. 226, 82).

¹⁾ Kirberg's Abwafschorrichtung in Chem. Industr. 1884, S. 397.

mit Jalousien versehen waren. Ein etwas besseres Verfahren besteht darin, während des Abklopfens einen beständigen Zufluß von flüssigem Bleiweiß zu unterhalten, welches das trockene einhüllt und gemeinschaftlich damit zur Mühle gelangt. Glücklicher Weise ist das wahrhaft unmenschliche Verfahren des Abklopfens und Stampfens jetzt dahin abgeändert, daß das Ablättern des Bleiweißes durch Maschinen geschieht, welche so eingeschlossen sind, daß nichts von dem Staube in die Luft der Arbeitsräume gelangen kann¹⁾. In der Fabrik von Lefebvre in Lille wendet man folgende Methode an. Die Arbeiter, welche die Platten und Rollen aus den Töpfen nehmen, sind durch lange Handschuhe von Schafleder beschützt, so daß das Bleiweiß nicht durch die Haut aufgenommen werden kann. Die Platten werden in einem kleinen Wagen zu der Maschine gebracht, wo sie mittelst eines Taues ohne Ende, an welchem ein Eimer befestigt ist, in die Höhe gehoben und auf einen Tisch gebracht werden, wo die Rollen vorsichtig abgewickelt und

Fig. 404.

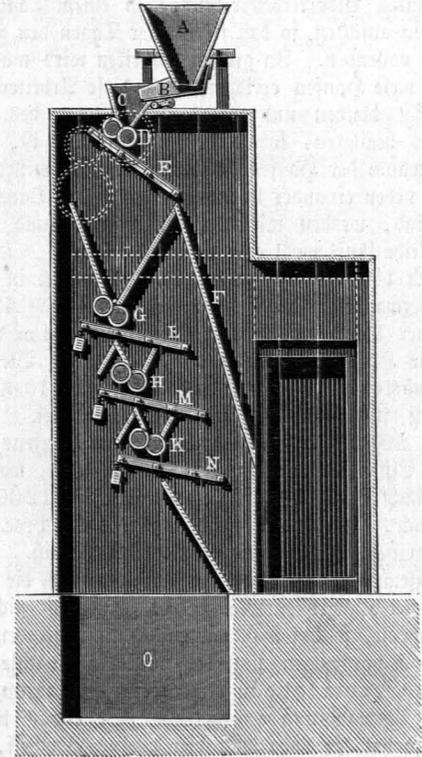


dann auf einem endlosen Leder zu einem Paar cannelirten hölzernen Walzen geführt werden, durch welche sie passiren. Durch den Druck dieser Walzen springt das Bleiweiß von den Platten ab, die größeren durch und durch in Bleiweiß verwandelten Stücke davon werden ausgelesen und unter dem Namen Schieferweiß in den Handel gebracht (man erzeugt solches Schieferweiß von eigenthümlich bläulichem Ansehen künstlich dadurch, daß man mit 8 bis 10 Proc. gelöstem Bleizucker versetztes oder mit Stärkewurmi zusammengeknetetes Bleiweiß zu Platten formt und diese auf Bleiplatten trocknet). Ein solches Walzwerk hat z. B. die durch Fig. 404 erläuterte Construction. *A* hölzerner, die Maschine umgebender Verschlag. *B* Deckplatte mit Deffnung, durch welche die aufgerollten Bleiplatten auf ein endloses Ledertuch *C* und über die Rollen *a* zwei cannelirten Walzen *D* und *E* zugeführt werden, dann nochmals dem Walzenpaare *F* *G* über die geneigte Fläche *b* hin. *H* Siebtrommel, welche der Hauptsache nach das Bleiweiß nach dem mit Wagen versehenen Erdgeschosse *J* hin entläßt, während das noch mit etwas Bleiweiß überzogene Blei

nach *K* hin gelangt. Um das noch auf dem Blei haftende Bleiweiß abzutrennen und letzteres zu zerleinern, wendet man die in Fig. 405 dargestellte Maschine an. *A* Kumpf zur Aufnahme des Materiales, welches in einen mittelst Krummzapfenbewegung hin- und hergehenden Schuh *B* fällt, der dasselbe durch den Kumpf *C* den cannelirten Walzen *D* zuführt. Das Sieb *E* läßt dann die Bleiweißstücke hindurchfallen, während das Blei über *F* rutscht. Das Bleiweiß passirt der Reihe nach die drei Walzenpaare *G*, *H* und *K*, sowie die drei Siebe *L*, *M* und *N* und gelangt in die Grube *O*.

Horn¹⁾ wendet eine etwas geneigt liegende Trommel mit Welle und deren Armen unter Wasser-

Fig. 405.



zufluß an. Das abgelöste Bleiweiß fließt mit dem Wasser durch einen mit Siebboden versehenen Hahn ab, während die allmähig nach dem tiefsten Punkte nach vorn gelangten Metalltheile von siebartig durchlöchernten Schaufeln gefaßt, emporgehoben und in ein Ausfallrohr entleert werden.

Die von dem Blei abgetrennten Bleiweißstücke, welche nicht als Schieferweiß benutzt werden, erleiden zuerst eine Zerkleinerung auf Kollermühlen (S. 1667), welche aus einem Paar Kollsteinen von Granit oder hartem Sandstein bestehen, die sich auf dem das Material enthaltenden Bodenstein umwälzen und dasselbe zerdrücken; letzteren umgiebt eine hölzerne Zarge mit zustellbarer Ablauföffnung. Man pulverisirt entweder trocken oder

¹⁾ Leob, Schutz der Athmungsorgane in Polyt. Journ. 237, 247; Prinz's Staubsammler in Chem. Ztg. 1885, Nr. 48.

¹⁾ Polyt. Journ. 247, 81; Chem. Ztg. 1882, S. 1267; 1886, S. 53. (Derartige Apparate liefert die Maschinenfabrik Kirberg und Hüls in Hilden bei Düsseldorf.)

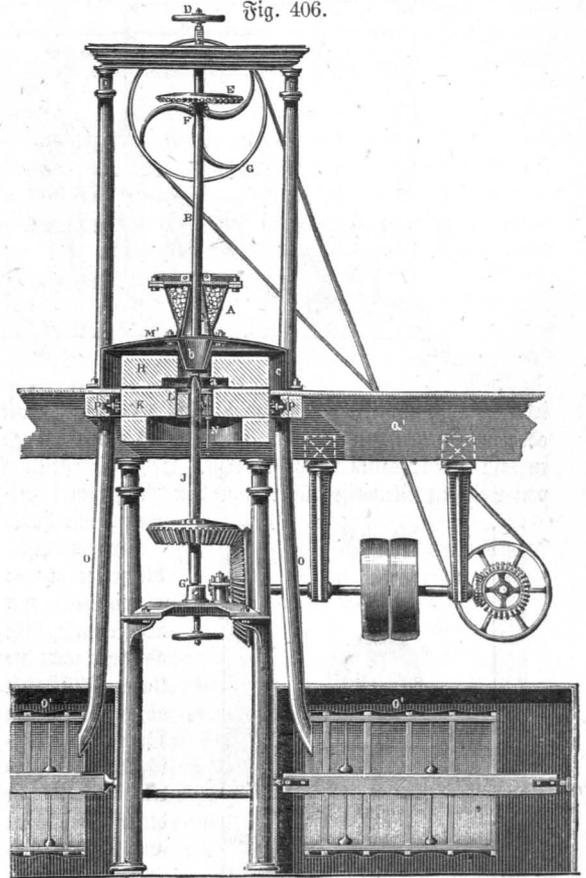
naß und läßt in ersterem Falle das Zerleinerte durch ein Schüttelsieb in einen Sammelkasten fallen, in letzterem den Brei durch ein Sieb mit weiten Maschen laufen, um Bleiblättchen zurückzuhalten. Zur Beseitigung des Staubes im Sammelkasten führt in einer Fabrik¹⁾ aus demselben eine 22 cm weite quadratische Zinklutte zuerst etwa 1,5 m in die Höhe, dann circa 40 m horizontal und zuletzt etwa 5 m senkrecht durchs Dach, und leitet man in den letzten stehenden Theil Wasserdampf. Die Zinklutte ist alle 3 m mit Reinigungsöffnungen, durch einen ovalen Deckel geschlossen, versehen, an welchem sich ein Schieber befindet, durch welchen man den Querschnitt der Lutte verändern kann. Ueber dem Aufgebetrichter der Mühle befindet sich ein 26 cm weites Rohr mit einem Exhaustor in Verbindung, der den Staub in einen Kellerraum bläst, welcher durch ein weites mit Hobelspänen und Kohls gefülltes Rohr mit dem Hofraum der Fabrik communicirt. Eine sehr zweckmäßige Trockenmahlvorrichtung ist von Neuerburger²⁾ construirt. Das Bleiweiß gelangt durch einen Trichter in eine ringsum geschlossene Kollermühle, von da durch eine geneigte Lutte in einen geschlossenen Bochtrog unter Stampfen. Aus diesem saugt ein Ventilator den Staub in einen oberhalb befindlichen geräumigen Sammelkasten, in welchem sich Vorhänge befinden, an denen der Staub hängen bleibt, während die Luft durchstreicht und von demselben Ventilator durch ein stehendes Rohr wieder in den Bochtrog geführt wird, so daß die mit Staub beladene Luft nicht aus dem Apparat gelangt. Zweckmäßiger als Trockenmühlen sind die Desintegratoren (S. 1668, Fig. 402).

In der Fabrik von Lefebvre u. Comp. zu Moulins-Pille wendet man eine Vorrichtung zum Trockenmahlen (Fig. 406) an, welche alle Gefahr für die Arbeiter beseitigt. A gußeiserner Trichter mit Bronzeausfütterung und schräg laufenden und zahnförmig geschärften Nisseln zur Aufnahme der Bleiweißstücke. M geriffelte Ruff, an der Achse B rotirend und mittelst des Rades D durch eine Schraube höher und tiefer zu stellen. G Scheibe zur Bewegung der Achse B mittelst der Räder F und E. b Trichter zur Aufnahme des zerleinerten Bleiweißes, welches durch den Marmorläufer H auf den Marmorbodenstein K der eigentlichen Mühle fällt, die auf dem Gerüste Q ruhend von einem kupfernen Mantel M' umschlossen ist. Der Läufer ist an seiner Unterseite, der Bodenstein an seiner Oberseite gekerbt und radiale Rippen in ersterem erleichtern den Austritt des gemahlten Bleiweißes. L eiserne Büchse, in einer viereckigen Höhlung des Bodensteins, mit sechs Abtheilungen, deren drei das Schmiermittel, drei andere aber Keile von Rothguß enthalten. Jeder Keil ist mit einem durch die Stange N verstellbaren Gegenkeil versehen und die inneren Flächen dieser Keile bilden das obere Lager des Mühleisens J, dessen unteres bei G' befindlich ist. P Schrauben zur Erhaltung des Bodensteins in seiner Lage. c Raum zur Aufnahme des austretenden Bleiweißes, welches durch die beiden Zinkröhren O in Beutelgeschirre O' O' und aus diesen in Wagen fällt.

Das obere Ende des Aufgebekastens für den Mahlgang ist zur Entfernung des Staubes durch ein Rohr mit einem Exhaustor zu verbinden und das Bleiweiß seitlich aufzugeben. Der über den Mahlgängen befindliche Exhaustor fördert den Bleiweißstaub in einen geschlossenen Kasten außerhalb des Locals.

Das nasse Mahlen¹⁾ des Bleiweißteiges oder des mit Wasser angerührten trockenen Pulvers geschieht auf Mühlen mit 0,27 bis 0,31 m dickem Bodenstein von

Fig. 406.



0,79 bis 0,94 m Durchmesser und 0,16 bis 0,31 m dickem Läufer, und zwar weicht das Verfahren ab, je nachdem man hartes oder weiches Bleiweiß fabriciren will. Ersteres verdankt seine Härte dem darin gelassenen essigsauren Blei, während zur Erzielung von weichem Bleiweiß dasselbe ausgewaschen wird. Das harte Product ist schwer zu zerbrechen, im Bruche glatt und glänzend und deshalb hauptsächlich beliebt, weil es bei einiger Vermischung mit Schwerspath keinen glatten Bruch mehr zeigt, also die Verunreinigung daran erkannt werden kann. Das weiche, als Pulver oder in losen zusammenhängenden Stücken in den Handel kommende Product läßt sich beim Zerreiben mit Del viel leichter zerleinern, als das harte und ist meistens weißer, aber

1) Bleiweißmühlen in Zeitschrift für Mühlenbau, 1864, S. 3; Gentile's Farbenfabrication, 1860, S. 153; Fischer in Wochenchr. d. Ber. deutsch. Ing. 1880, Nr. 26.

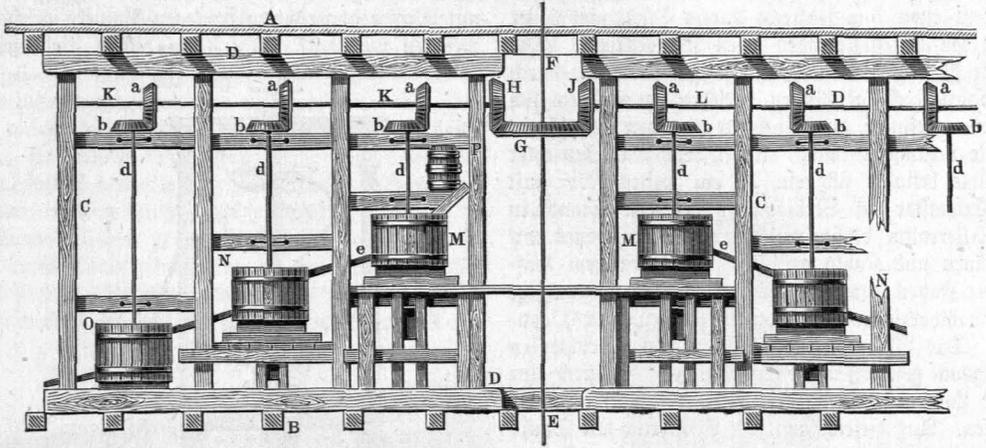
1) Berichte der Fabrikinspectoren, 1879, S. 234.

2) Polyt. Journ. 229, 33.

oft, ohne daß man es demselben ansehen kann, mit erdigen Substanzen versezt. Letzteres geschieht in der Art, daß man z. B. den Schwerspath für sich fein mahlt, in gewissem Verhältniß trocken oder naß dem Bleiweiß zusetzt und nochmals mahlt.

Zur Erzielung von hartem Bleiweiß wird der oben erwähnte Bleiweißbrei ohne weiteren Wasserzusatz mittelst eines langgestielten kupfernen Rößfels in die kleine Zarge des Läufers gegeben und dann aus der Mühle in eine Rinne getrieben, an deren Ende man ihn in

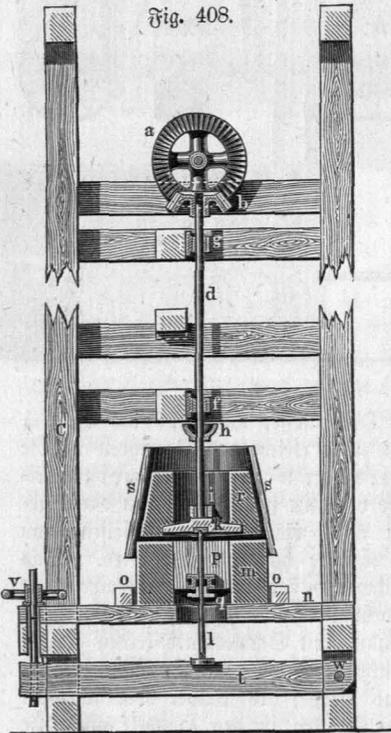
Fig. 407.



irdenen unglasirten Töpfen von $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Liter Inhalt oder in Formen von Gips auffängt und 10 bis 12 Tage in dem Trockenraum verweilen läßt. Behuf Darstellung von weichem Bleiweiß rührt man den Mühlenbrei entweder mit Hand

Eine von Richter zu Königssee in Thüringen erbaute nasse Mühle hat nachstehende Einrichtung (Fig. 407 und Fig. 408). FE stehende Welle, durch ein Wasserrad und das erforderliche Räderwerk bei 60 Umdrehungen pro Minute getrieben. G conisches Rad, welches mit Hilfe der Getriebe H und J die horizontal oben in den Gestellen CD liegenden Wellen K und L in Umdrehung versetzt und dadurch auch mittelst der conischen Räder a und b die Mühleisen d, so daß dieselben nebst den Läufersteinen der Mahlgänge M, N, O pro Minute 140 Umdrehungen machen. CD Gerüst zur Aufnahme der terrassenförmig gestellten Mahlgänge. f und g mit Pochholz ausgefütterte, an Niegel des Mühlenengerüstes geschraubte Lager zur Aufnahme des Mühleisen d. h gußeiserner Napf zum Aufnehmen des aus den Lagern ablaufenden Fettes. i Klaue, mit welcher das Mühleisen d die Haut k faßt, welche an der Spindel l steht. Letztere ist an ihrem oberen Ende verstaht und auf derselben läuft ein in die Haut eingesetztes Stahlstückchen. m Bodenstein, auf der 80 mm dicken Balkenlage n stehend und durch ein Geschlinge oo gegen seitliche Verrückung gehalten. p Holz im Auge von m mit Stopfbüchse q zur Verhinderung des Auslaufens des Bleiweißes und zur Dichtung der Stange l im Bodensteine m. r Läufer, von einem Bottich s umgeben, welcher auf dem Bodenstein befestigt und mit weißem Thon von innen und außen verkittet ist. t Hebel, um w drehbar, sowie Schraube u und Griffrad v zur Stellung des Läufers. Durchmesser der Steine 95 cm.

Fig. 408.



oder mittelst Nährwerken in Bottichen mit Wasser um, läßt absetzen, zieht die klare Flüssigkeit ab, wiederholt die Operation zu verschiedenen Malen, befreit den dicken Schlamm auf Filtern und unter Pressen von Wasser und trocknet die Masse in unregelmäßigen Stücken an der Luft oder in Trockenräumen. Man kann auch beim Vermahlen des Bleiweißes eine größere Menge Wasser zuführen. Die Waschwässer,

welche essigsaures Blei und Kupfer etc. enthalten, läßt man entweder weglassen, oder zersezt sie mittelst Soda, oder läßt sie in einen theilweise mit kohlen-saurem Kalk gefüllten Sumpf treten, wo sich dann nach einiger Zeit kohlen-saures Blei bildet.

30 kg des mit Wasser vermischten Bleiweißes, in den oberen, rechts gezeichneten Mahlgang gebracht, fließen durch die Rinnen e auf die tiefer stehenden Mahlgänge und gelangen in kleine Kästen, welche in das Füßchen P entleert werden, um aus diesem auf die linken Mahlgänge geschafft zu werden. Bleiweiß ohne Schwerspathzusatz ist nach dem Passiren der sechs Mahlgänge fertig; bei Zusatz von Schwerspath tritt das den Gang O an

der linken Seite verlassende Bleiweiß zum zweiten Male in das Fäßchen *P* und wird nochmals durch drei links stehende Gänge gelassen. In 24 Stunden werden 900 bis 1200 kg Bleiweiß gemahlen.

Befuß des Trocknens¹⁾ füllt man das Bleiweiß in Töpfe und stellt diese so lange in Trockenstuben, bis der gewünschte Grad der Trockenheit erreicht ist. Früher wurde das nasse Bleiweiß wohl gepreßt, dann in Töpfen in die Trockenstube gebracht, was man aber wegen Gesundheitschädlichkeit meist aufgegeben hat.

Der Trockenraum ist ein geräumiges Zimmer mit starken Wänden, an denen in gewissen Entfernungen über einander Borte angebracht sind; diese bestehen aus starken eisernen Stäben und werden von eisernen Pfeilern getragen. In der Mitte des Raumes befindet sich ein großer eiserner Ofen, der im Winter mit Steinkohlen geheizt wird, um die Temperatur so weit (auf 20 bis 30° C.) zu erhöhen, daß das Wasser verdampft. Im Sommer ist die Temperatur der Luft hinreichend, um das Trocknen zu bewirken. Die Circulation der Luft wird dadurch befördert, daß in der Decke eine Oeffnung angebracht ist, welche mit einem kräftig ziehenden Schornstein in Verbindung steht. Man darf die Temperatur nicht zu schnell steigern und es darf kein zu rascher Temperaturwechsel eintreten, weil sonst die Brote leicht reißen. Nach einigen Tagen ist das meiste Wasser verdunstet und das Bleiweiß läßt sich durch Umkehren der Formen herausnehmen; die Stücke enthalten dann aber noch zu viel Wasser. Um dieses zu entfernen, bringt man sie auf hölzernen Brettern in einen anderen Raum, der stärker geheizt ist (auf 40 bis 50° C.) und in dem die Austrocknung vollendet wird. Endlich werden die nicht zerbrochenen harten Brote oder Kegel von 1 bis 1½ kg Gewicht mit Messern abgeschabt, in Papier eingeschlagen und so zum Verkauf verpackt. Alle zerbrochenen werden zwischen marmornen Mühsteinen in einem hermetisch geschlossenen Raume trocken zu feinem Pulver gemahlen und dieses in Fässer gepreßt oder mit 8 bis 10 Proc. Del zu Farbe gerieben.

Zum Schutz der Arbeiter gegen Hitze und Staub kommen neuerdings verbesserte Trockenapparate in Anwendung. Ein sehr zweckmäßiger Canal-trockenofen, welcher gegen Bleistaub schützt ist von Büßing²⁾ construirt. In einen aus Bretterwänden gebildeten, 18 m langen, 1,2 m breiten und 1,4 m hohen Canal werden auf Wagen die Trockengerüste mit aus der Filterpresse kommendem Bleiweiß entlang geschoben, während auf dem Boden des Canals Wasserdampf in Röhren circulirt. Die Temperatur ist am Anfange des Canals 30 bis 50°, am Ende 75 bis 80°. Ist ein Wagen am Ende des Canals angekommen, so wird das trockene Bleiweiß von den Horden in einen seitlich angebrachten Schlot geschoben, durch welchen dasselbe in die darunter stehenden Fässer, mit dem Schlotte staubdicht verbunden, gelangt. Soll das Product im Fasse festgestampft werden, so geschieht dies mittelst eines im Schlotte angebrachten Stampfers ebenfalls unter Ver-

schluß. In der Bleiweißfabrik von Forst in Braunschweig liefert der Ofen in 24 Stunden 1600 kg trockenes Bleiweiß. Martin¹⁾ trocknet das Bleiweiß auf endlosen Bändern.

Beim Einfüllen und Packen des Bleiweißes in Fässer entsteht viel Staub, zu dessen Beseitigung verschiedene Vorrichtungen in Anwendung stehen. Bei einer solchen²⁾ läuft z. B. ein langes Exhaustrohr oben durch den Mahl- und Packraum, welches hängende Zweigröhren unten mit trichterförmiger Erweiterung trägt. Das Trichterrohr läßt sich auf- und abschieben und ist mittelst Schiebers verschließbar. Soll gepackt werden, so läßt man das Trichterrohr soweit als möglich auf das Packfaß herab, wo dann der Staub abgesaugt und in eine theilweise mit Wasser gefüllte Kammer entlassen wird, deren Quermauern einen Zickzacklauf des Staubstromes veranlassen, worauf derselbe durch ein mit Kohls gefülltes Rohr ins Freie gelangt. In Leyendecker's Fabrik werden die Fässer in eben angeführter Weise, auf einem Schütteltisch stehend, gefüllt, dann zwei Tücher mit Riemen darüber geschnallt und ein Hebel in Bewegung gesetzt, welcher den in Lagern ruhenden Kütteltisch nebst dem Fasse in die Höhe hebt. Der Tisch fällt dann durch seine eigene Schwere auf einen darunter befindlichen Ambos wieder nieder. Nachdem man einige Minuten à 80 Touren gemacht hat, wird der Staubsammler auf die in Ruhe gebrachte Schüttelvorrichtung niedergelassen, die Tücher abgeschnallt, der Staub abgesogen und das Füllen zc. so lange wiederholt, bis das Faß sein gehöriges Gewicht hat. Die Büßing'sche Faßpackmaschine³⁾ ist complicirter eingerichtet. Eine Packmaschine in der Herder'schen Bleiweißfabrik in Euskirchen enthält auf einer starken, etwa 3 m langen Holzfeder einen eisernen Teller, dem Boden gleich, befestigt, unter dessen Mitte sich ein Kammrad befindet, welches bei seinem Rundgange den Teller in der Minute etwa 1500 mal hebt und wieder fallen läßt. Auf dem Teller steht das Packfaß und es sind zum Absaugen des Staubes die erforderlichen Vorrichtungen vorhanden.

Das Anreiben des Bleiweißes mit Del, wie es gewöhnlich von den Malern geschieht, ist eine nahezu ebenso gefährliche Operation als die Anfertigung der Farbe selbst, und es giebt kaum ein Mittel, die dabei Beschäftigten vor der Einathmung des feinen Staubes zu schützen. Auch diese Arbeit wird jetzt häufig von den Fabrikanten übernommen und durch eine sehr einfache Maschine ausgeführt. Diese ist dem Knetapparat der Brotfabriken gleich und besteht aus einem Cylinder, in dem eine mit verschiedenen eisernen Armen versehene Achse rotirt. Letztere wird durch eine Scheibe und Treibriemen mit dem übrigen Theil der Maschine in Verbindung gebracht und diese in Drehung versetzt. Die Materialien, Bleiweiß und Del, werden durch eine im oberen Theile des Cylinders befindliche Oeffnung in diesen gebracht und auf demselben Wege, nachdem sie durch die Arme des Knetapparats hinreichend vermengt sind, als Farbbrei wieder entfernt. Zur noch innigeren Mischung

¹⁾ Büßing's Trockenapparat in Polyt. Journ. 224, 293.

²⁾ Deutsche Ind. Ztg. 1877, S. 337 (Stegemann); Polyt. Journ. 224, 293 (Fischer).

¹⁾ Polyt. Journ. 237, 246.

²⁾ Ber. d. Fabrikinspektoren 1879, S. 263; 1884, S. 185.

³⁾ Polyt. Journ. 237, 247.

pflegt man den Brei noch nachträglich auf einem Meißstein ebenfalls durch Maschinen bearbeiten zu lassen. Diese Vorsichtsmaßregeln haben den günstigsten Erfolg gehabt, denn seitdem sie eingeführt sind, hat man z. B. in der Lefebvre'schen Fabrik nicht oder nur äußerst selten von den lästigen Krankheitszufällen zu leiden gehabt. Bei der Rnetvorrichtung von Werner und Pfeleiderer drehen sich in einem geschlossenen Raume zwei Schnecken in entgegengesetzter Richtung. In vielen deutschen und französischen Fabriken wird das Bleiweiß im nassen Zustande mit dem Del vermischt, die Masse gestampft und dadurch das Wasser verdrängt, wobei die Arbeiter vom Staub also nicht zu leiden haben.

Ähnlich wie beschrieben ist das Fabrikationsverfahren in der Anstalt von Walkers, Parker u. Comp. am Dee im nördlichen England. Man wendet dort das Blei nicht in dünnen Tafeln, sondern in gitterförmigen Platten an und benutzt statt des Mistes Gerberlohe; die Platten werden nicht in die Töpfe hineingestellt, sondern mehrere, fünf bis sechs über einander, auf dem Essigbehälter, flache irdene Schalen, gelegt. Das Gewicht einer jeden solchen Platte beträgt ungefähr 1,5 kg; sie sind daher bedeutend schwerer als die dünnen Rollen, doch die Erfahrung hat erwiesen, daß sie in dieser Form dennoch leicht in Bleiweiß verwandelt werden. Auch legt man in die Töpfe über der Säure einen sechsstrahligen Bleistern, darüber ein zusammengerolltes Gitterwerk von Blei. Der Essig wird durch Destillation von Holz in der Anstalt selbst bereitet und man verdünnt ihn so weit, daß er nur 1° am Acetometer zeigt. Das befolgte Verfahren zur Trennung des Bleiweißes von den Platten weicht in einigen Punkten von dem oben beschriebenen ab, indem fast alle Manipulationen in den offenen Arbeitsräumen vorgenommen werden und statt das Bleiweiß mittelst in geschlossenen Kästen befindlicher Walzen zu zerdrücken, verwandelt man es hier durch Hinzufügung von Wasser in einen feinen Schlamm, der kein Verstäuben möglich macht. Die mit Bleiweiß bedeckten Sterne und Gitter werden in einem Bottich mit durchlöcherter Losboden von Kupferblech in Wasser mit eisernen Rührkrücken herumgetrieben und das Siebgrobe durch ein eisernes Walzenpaar getrieben. Das erfolgte Bleiweiß wird nach einander in drei Mühlen mit horizontalem Stein von 0,79 bis 0,95 m Durchmesser unter stetem Wasserzufluß dreimal gemahlen, in Absatztröge gelassen, das helle Wasser abgepumpt, der Bleiweißkuchen ausgestochen und in irdenen flachen Schüsseln von 0,47 m Durchmesser in einer Trockenstube rings an den Wänden herum (etwa 7,85 m hoch) auf Gerüsten aufgestellt, so daß in jedem Fach immer drei Schüsseln stehen; die Heizung wird durch einen hindurchgehenden Feuercanal bewirkt, dessen strahlende Wirkung durch einen großen domartigen Aufsatz von Eisen vergrößert und eine Temperatur von 49° C. erhalten wird. Das trockene Bleiweiß wird mit 8 bis 10 Proc. Del in Trögen mit Rührwelle angerieben und zwischen Steinen fein gemahlen.

Die Waschwässer, welche Bleiweißtheilchen, essigsaures Blei- und Kupferoxyd zc. enthalten, läßt man in Teiche ab und benutzt sie nach dem Abklären wieder zum Schlämmen, sonst zerfetzt man dieselben wohl durch

chromsaures Kalium oder fällt, um sie unschädlich zu machen, das Blei durch schwefelsaure Salze (Glaubersalz zc.) oder durch Kalk aus, oder Blei und Kupfer durch Eisen, dann letzteres durch Kalk. Durch Abfließenlassen derselben können für die Nachbarschaft große Gefahren entstehen.

Die Gerberlohe wird zu Chester nach dem Gebrauche durchgeseiht und noch einmal verwandt, nach dem zweiten Gebrauche aber als Dünger abgegeben, nachdem Blei- und Bleiweißtheilchen von einzelnen damit behafteten Partien abgeschlämmt worden. Man verarbeitet täglich 60000 kg Blei und hat 60 Kammern, jede von 7,8 bis 9,5 m Länge, Breite und Höhe; jede Charge bleibt incl. Füllung und Entleerung 10 bis 13 Wochen in einer Kammer.

2) Deutsches oder Kammer-Verfahren, auch süddeutsches, kärnthner, österreichisches Verfahren, Stuben- und Kammercalcination genannt. Bei diesem, unter Anderem in Kärnten zuerst angewandten und sogenannten Kremserweiß liefernden Verfahren der Stubencalcination werden wie bei dem holländischen Verfahren gegossene Bleitafeln, nachdem sie in der Mitte umgebogen und in den Falz ein hölzerner Stab gelegt worden, in eine hölzerne Kiste von etwa 1,41 bis 1,57 m Länge, 0,32 bis 0,37 m Breite und 0,24 bis 0,29 m Tiefe so eingehängt, daß sich die Bleiplatten weder unter einander, noch diese die Wände oder den Boden der Kiste berühren. Auf letzteren, der durch einen Ueberzug von Pech wasserdicht gemacht ist, gießt man eine Mischung von gleichen Theilen Bierssig und Weingeläger und legt den Deckel auf. In den Herbert'schen Fabriken in Kärnten hat man in die Kufen eine warme gährende Flüssigkeit mit schlechten Sorten Rosinen des Handels oder den Obstmost jener Gegend gethan. Nachdem eine Anzahl solcher Kisten vorgerichtet ist, bringt man sie in einen Raum, dessen Temperatur durch Heizung so weit erhöht wird, daß die Säure zu verdampfen beginnt. Die Räume sind so groß, daß sie 90 Kisten fassen; ihre Temperatur wird in der ersten Woche auf 25°, in der zweiten Woche auf 38°, in der dritten Woche auf 45° und in der vierten und fünften Woche auf 50° gebracht. Durch den Einfluß der Essigsäure und durch die, durch Gährung des Weingelägers entstandene Kohlenensäure ist nach dieser Zeit der größte Theil des Bleies in Bleiweiß verwandelt. Die Bleiplatten sind bis auf mehr als 6 mm geschwollen und enthalten nur noch ein dünnes Plättchen Blei. Der Raum wird dann geöffnet, die Kisten herausgenommen und das Bleiweiß von den Platten abgeklopft.

Dieses Verfahren ist als sogenannte Kammercalcination¹⁾ meist dahin modificirt, daß man die

1) Nach diesem Verfahren arbeitet u. A. die musterhaft eingerichtete Fabrik von W. Leyendecker u. Co. in Köln, siehe Abhandlung über die nachtheiligen Einwirkungen von Blei auf die Gesundheit der in der Bleiindustrie Beschäftigten zc. Für die allgemeine deutsche Berliner Hygieneausstellung verfaßt von W. Leyendecker u. Co. Köln, 1883 (Polyt. Journ. 223, 650); Sicherungsvorrichtungen für den Betrieb von Bleiweißfabriken. 1. Jahresber. d. mit Beaufsichtigung der Fabriken betrauten Beamten. 1883. Berlin, Kortkamp, S. 222, 250, 516, 555; Geingerling, Gefahren

0,11 m breiten und 0,79 bis 1,1 m langen Bleiplatten nicht mehr in Holzkisten, sondern in einer gemauerten, mit Cement verschmierten, etwa 5 bis 6 m hohen, breiten und langen Kammer mit gewölbter Decke auf Holzgestellen aufhängt. Der Arbeiter steht dabei zweckmäßig auf starken Bohlen, sein Gürtel ist durch einen Karabinerhaken mit einem etwa 1,5 m langen Nothseil verbunden, an dessen anderem Ende ein kräftiger eiserner Bügel angebracht ist, welchen der Arbeiter rechts und links von seinem Standpunkte über einen kräftigen Balken des Kammergerüstes hängt. Bei etwaigem Fallen wird er durch diese Vorrichtung in der Schwebe gehalten. Nach dem Aufhängen der Platten und dem sorgfältigen Verstopfen der Thüren und Lufen in der Decke werden Dämpfe von Essigsäure entweder aus einem mit directer Feuerung versehenen, mit verdünntem Essig gefüllten Kessel im Niveau des Kammerbodens oder im Souterrain oder durch ein Rohr aus einer außerhalb der Kammer liegenden Retorte in diese eingeleitet und, nachdem während 12 Stunden das Blei warm geworden und mit Tröpfchen bedeckt ist, Kohlensäure zuströmen gelassen, welche durch Verbrennen von Holzkohlen oder Kohls in einem Kohlenbecken oder Ofen erzeugt wird und behuf der Abkühlung ein langes eisernes Rohr passirt. Meylert empfiehlt, Kohlensäure mit oder ohne Luft durch die Essigsäure zu leiten. Bei Anwendung eines Kohlenbeckens steht dasselbe unter einem anschließenden Trichter (Helm) an dem zur Kammer führenden Roste. Während man früher die Erwärmung der Kammern durch Wasserdampf herbeiführte, so geschieht diese zur Zeit meist durch die Essigdämpfe selbst, nach Art der Warmwasserheizung bei folgender Vorrichtung: Den Fußboden bildet ein aus starken Bohlen construirter, mit Dielen überdeckter Kasten, dessen mittlere Diele zwei bis vier viereckige Löcher von 104 bis 156 mm im Quadrat hat, über welchen sich niedrige und mit einem Schutzdache versehene Essen erheben. Durch den Boden des Kastens gehen mehrere etwa 52 mm im Lichten weite Kupferrohre zu einem unter den Kammern befindlichen kupfernen Kessel, welcher sowie der Bodenkasten mit Essig von mittlerer Stärke versehen ist. Man erhält unter dem Kessel fortwährend ein schwaches Feuer und ersezt den verdampften Essig öfters.

Das Entleeren der Kammer¹⁾ nach beendigtem Proceß muß mit großer Vorsicht geschehen. Statt des früheren Abspritzens des Bleiweißes, welches beim Aufsalen auf den Boden doch stäubt, so daß Mundschwämme keinen hinreichenden Schutz gewähren, wird eine von der Decke ausgehende große Röhrenleitung in Verbindung mit einem Exhaustor angewandt, welcher, z. B. in Leyendecker's Fabrik, pro Minute 120 cbm Luft aus der Kammer saugt, so daß die staubgeschwängerte Luft in etwa drei Minuten durch frische ersetzt werden kann. Der die Bleiplatten herabwerfende Arbeiter trägt eine Art Taucheranzug, durch Schläuche mit einem Exhaustor verbunden. Auch wendet man beim Ausräumen der Kammern eine lebhaftere Ventilation durch Lufteinblasen

mittelfst des von Treutler und Schwarz in Berlin vertriebenen Aeraphors an, welcher durch den Druck einer Pumpe betrieben und mit einer Zerstäubungsvorrichtung versehen ist. Nachdem die Kammer in früher üblicher Weise mit Wasser ausgespritzt worden, sezt man, bevor der Arbeiter mit dem Entleeren beginnt, bei offener Thür den Apparat in Betrieb, wo sich dann die Kammer alsbald mit einem feinen nebelartigen Regenstaub füllt. Der Apparat bleibt auch während des späteren Wiederbehängens der Kammern in Betrieb und ist u. A. in der Fabrik von Herder in Euskirchen mit Erfolg in Anwendung, daneben noch ein nach Art des Segner'schen Wasserrades wirkender Wasserzerstäubungsapparat, welcher oben in die Kammer eingehängt wird und ein Anfeuchten derselben vor und während der Entleerung bewirkt. Das erhaltene Bleiweiß passirt zur Absonderung des noch vorhandenen metallischen Bleies¹⁾ durchlöcherter kupferne, in Wasser laufende Schlammtrömmeln, in denen ohne Staubbildung das Blei zurückbleibt. Das durchs Sieb gegangene Bleiweiß wird mittelst Pumpe nach dem Mahlwerk geschafft, dann unter Wasserzufluß geschlämmt und durch diesen der feine Schlamm in zahlreiche Gefäße auf mechanischem Wege vertheilt. Nachdem das überstehende, essigsaures Blei enthaltende Wasser durch ein Niederschlagsmittel bleifrei gemacht und geklärt ist, wird dasselbe durch einen Heber abgezogen, der Schlamm in Töpfe gethan und diese auf die Stellagen der Trockenstuben gebracht. Zum Packen der Bleiweißstücke in mit Packpapier ausgeklebte Fässer werden dieselben auf einen Schütteltisch gestellt, über welchen sich ein Staubfang mit Exhaustor befindet. Das Pulverisiren des getrockneten Bleiweißes geschieht bei Leyendecker staubfrei in einem Desintegrator²⁾ (z. B. von Brink und Hübner in Mannheim) und das Anreiben des Pulvers in Del in einem eisernen, mit rotirenden Armen versehenen Cylinder. Die Arbeiter tragen zweckmäßig kalblederne Däumlingshandschuhe (von Stiasny in Wien), welche wöchentlich ausgewechselt werden, sich mit Petroleum gut waschen lassen und etwa drei Wochen halten. Auch empfiehlt sich ein Einreiben der Hände mit Talg. Eine Kammer von obigen Dimensionen, welche etwa 12500 kg Blei faßt, in welcher täglich etwa 82 Liter mit 400 Liter Wasser versetzter Essig mit $4\frac{1}{2}$ Proc. Essigsäurehydrat verdampft werden und in welche die Kohlensäure von täglich verbrannten 15 bis 18 kg Kohlen eintritt, bleibt 5 bis 6 Wochen, bei größeren Kammern 8 bis 10 Wochen, im Betriebe und man erhält 10 bis 15 Proc. uncorrodirtes Blei, welche Zahlen je nach dem Gange des Proceßes sich erhöhen können, weil man bei der beschriebenen Einrichtung des Apparates kein Mittel hat, um die Mengen der zuzuführenden Essigsäure und Kohlensäure genau zu regeln. Legteres, und damit eine kürzere Dryadationsperiode, bessere Ausnutzung der Säuren, Verminderung des Rückstandes an uncorrodirtem Blei, Erzielung eines Productes von gleichbezeichneter Güte u. A. bezwecken folgende neuere Fabrikationsmethoden,

und Krankheiten etc., Heft 1, S. 70. Haylor in Chem. Ztg. 1887, Nr. 26 (automat. Betrieb).

¹⁾ Chem. Industr. 1884, S. 254 (Kirberg).

¹⁾ Chem. Industr. 1884, S. 397 (Kirberg).

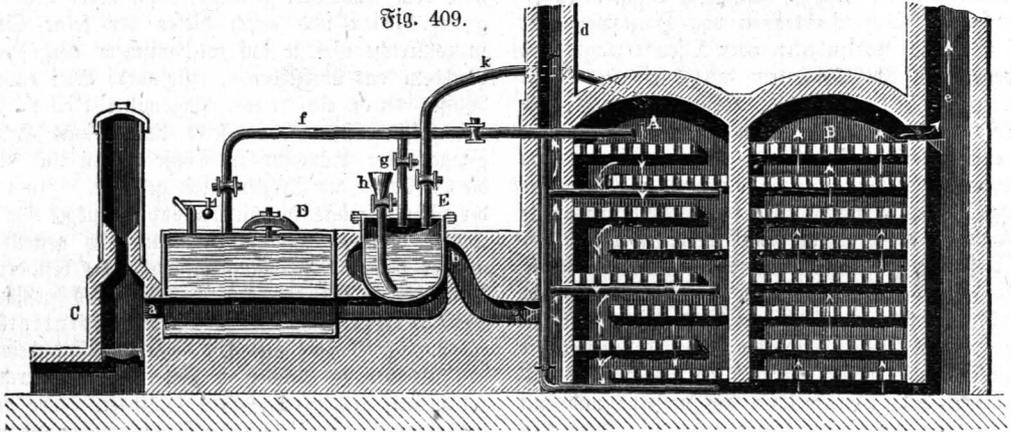
²⁾ Leyendecker l. c.; Heinzerling, Gefahren und Krankheiten in der chemischen Industrie, 1885, Heft 1, S. 59.

bei denen man die Kohlen säure messen, nach Bedürfnis Luft einpumpen, Essig und Wasser in genau bekannter Menge zur Verdampfung bringen und die Temperatur mit Hilfe eines von außen sichtbaren Thermometers messen kann. Trotzdem erfordert die Leitung des Processes viel Erfahrung und es treten zuweilen noch unten näher zu erwähnende Störungen ein, welche bald die Weiße und das Deckermögen des Productes beeinträchtigen, bald die Drydation des Bleies verzögern.

Brammer legt bei 7,5 m langen, 3,8 m breiten und 2,51 m hohen Kammern, welche der Länge und Höhe nach dreimal mit Gerüsten durchschnitten sind, Essigkessel mit doppeltem Boden in die Sohle und leitet in den Zwischenraum Wasserdämpfe durch ein mit Hahn versehenes Rohr, so daß man die Menge der Essigdämpfe reguliren kann. Der Kessel ist mit einem Standglas versehen und wird durch ein Rohr von einem Reservoir aus gespeist. Die Kohlen säure wird in einem abgestumpft pyramidalen Ofen von 1,88 m Höhe, 0,26 m oberer und 0,47 m unterer Weite, 0,63 m über dem

Boden mit einem Kofst versehen, erzeugt. In gleicher Höhe befindet sich in der vorderen Ofenwand eine Oeffnung von 0,26 m im Quadrat, mit einem aufrecht stehenden Kofst von innen versehen. Der Ofen ist von einem ringsum geschlossenen Mantel umgeben und in den Zwischenraum zwischen beiden führt eine Nöhre aus ersterem. Der Mantel hat einen helmartigen, gußeisernen, in eine gußeiserne Rohrleitung auslaufenden Aufsatz. Die Rohrleitung mündet in einen bis zu $\frac{2}{3}$ seiner Höhe mit Wasser gefüllten und mit einer Luftpumpe in Verbindung gesetzten Blechcylinder zum Kühlen des Gases. Nachdem der Ofen von oben bis zur Hälfte mit Holzfohlen gefüllt und angezündet, werden die gebildeten Gase durch die Luftpumpe in den Mantelraum zum Absatz von Asche zc. geführt, von da durch den Helm in die durch ein Kühleischiff gehende Rohrleitung und aus dieser in den mit Wasser gefüllten Cylinder. Von hier wird die gereinigte Kohlen säure durch die Luftpumpe in ein Reservoir getrieben, aus welchem mehrere mit Hähnen versehene Zweigrohre nach jeder Kam-

Fig. 409.



mer abgehen, welche neben dem Essigkessel im Boden der Kammer ausmünden. An genommenen Proben erkennt man, ob die Säuren im richtigen Verhältniß vorhanden sind, sonst läßt sich ihr Zutritt mittelst der Hähne verändern. Bei Erzielung eines gleichmäßigeren Productes und vollständigerer Ausnutzung der Säuren wird eine solche Kammer täglich dreimal in Zwischenräumen von drei bis vier Stunden je eine Stunde in Thätigkeit erhalten, wo dann nach 30 Tagen die Drydation des Bleies vollendet ist. Das Trocknen des Bleiweißes geschieht in einem Raume, durch welchen die Rohrleitung paßirt, bevor sie das Kühleischiff erreicht hat.

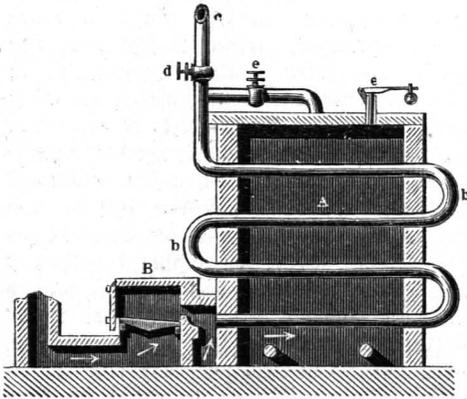
Eine etwas andere Anordnung hat der Apparat von Major, bei welchem noch Wasserdampf in die Kammern mit eigenthümlicher Bleiaufstellung geleitet wird und eine Reinigung des Bleiweißes von essigsäurem Bleioxyd stattfindet (Fig. 409). A und B Kammern mit rostarzig durchbrochenen Duerwänden, auf welchen das Blei liegt. C mit Holzfohlen gefüllter und mit Ventilatorwind gespeister Ofen, aus welchem die Verbrennungsproducte unter dem Dampfessel D hin strömen, durch ein Ventil a regulirbar, den mit Essig gefüllten Kessel E erhitzen und dann

durch den mit Ventil versehenen Canal b in die Kammern A und B gelangen, oder auch vor denselben in den Schornstein d entlassen werden können, während sie sonst nach Abgabe der Kohlen säure an das Bleioxyd zur Esse e ziehen. f Dampfrohr zur Zuführung von Dampf durch g in den Kessel E sowohl, als auch in die Kammern A und B behufs Heizung derselben und zur Beschaffung der nöthigen Feuchtigkeit. h Trichterrohr am Kessel E. k Rohr zur Abführung der Essigdämpfe in die Kammern. Nachdem die dünnen Bleiplatten in die Kammern gebracht, schließt man diese, bringt die Temperatur auf 49 bis 60°, leitet 10 bis 20 Stunden Wasserdampf und Essigsäure ein, um basisches Bleisalz zu bilden, dann die Gase aus dem Verbrennungsofen etwa bei einer Temperatur von 60°. Das auf diese Weise erhaltene Bleiweiß kann in gewöhnlicher Weise durch Waschen, Mahlen zc. weiter verarbeitet werden; besser aber wird ihm sein Gehalt an essigsäurem Blei dadurch entzogen, daß nach Vollendung der Bleiweißbildung in die Kammern A und B Ammoniakdämpfe geleitet werden, welche sich mit dem essigsäuren Blei umsetzen; nachdem durch stärkeres Erhitzen der Kammern mittelst heißer Luft oder überhitzten Wasserdampfes die gebildeten Ammoniaksalze

ausgetrieben worden, wird das Bleiweiß in gewöhnlicher Weise fertig gemacht. In 14 bis 28 Tagen soll der ganze Proceß auszuführen sein. Gartner, nach diesem Systeme mit einer 1,26 m hohen, 0,78 m tiefen und 0,78 m breiten Kammer mit 150 kg Blei operirend, erhielt nach 28 Tagen gutes Bleiweiß.

Der Proceß läßt sich noch beschleunigen, wenn man eine Kammer mit gepreßten Gasen (Fig. 410 und 411) anwendet. A Kammer. B Feuerung, aus

Fig. 410.



welcher die Feuergase durch ein System von Röhren b strömen, welche als Unterlagen für das Blei dienen und durch das Rohr c mit der Esse communiciren. d Ventil, durch welches die Kohlensäure enthaltenden Feuergase in die Kammer geführt werden können; Essigsäuredämpfe werden in gewöhnlicher Weise zugeführt. e Ventile zur Regulirung des Druckes. — Es lassen sich auch rotirende Kammern in Gestalt eines horizontal liegenden Cylinders, von einem Mantel umgeben, anwenden. Der innere rotirende Cylinder enthält radiale Roste zur Aufnahme des Bleies. Beide mit gasdichten Thüren versehene Cylinder werden durch die hohle Achse mit Gasen und Dämpfen versorgt.

Richard setzt in mit Dampf umgebenen Bleikammern aufgerollte Bleiplatten nach einander der Einwirkung von Dampf, Luft und Kohlensäure aus.

Thompson bringt gitterförmig gegossene, 3 bis 12 mm dicke Bleiplatten auf Horden mittelst Wagen in eine geschlossene Kammer, verdampft in Trögen am Boden befindliche Essigsäure mittelst Wasserdampfes und führt Luft und Kohlensäure unter geringem Druck zu, nachdem mittelst Dampfes die Temperatur in der Kammer auf 50° gebracht worden. Bei zu hoher Temperatur entsteht ein harter, die Wirkung aufs Blei beeinträchtigender Ueberzug, bei Zuführung von zu viel Essigsäure und zu wenig Kohlensäure löst sich derselbe zum Theil, er läuft über das Blei, überzieht es und schwächt die Reaction.

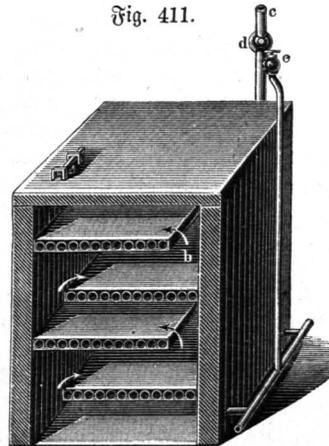
Büssing¹⁾ hat einen sehr zweckmäßigen Fällapparat construirt.

Als Störungen beim Kammerbetriebe nach deutscher Methode treten nach v. Weise hauptsächlich auf:

a) Die Bildung harter Bleiweiße mit geringer Deckkraft bei zu reichlicher Zuleitung von Kohlensäure, die Folge eines zu großen Gehaltes an kohlen-saurem Blei und Mangels an Bleioxydhydrat, wie nachfolgende Analysenreihe zeigt:

	a.	b.	c.	d.	e.
Bleioxyd . . .	86,80	86,24	86,03	84,69	83,47
Kohlensäure . .	11,16	11,68	12,28	14,10	16,15
Wasser	2,00	1,81	1,68	0,93	0,25

Fig. 411.



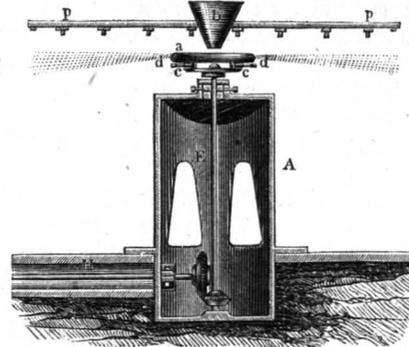
a. Bleiweiß bester Qualität, sogenannte Blume, unter möglichst gelindem Druck abgestiebt. b. Zweite Qualität noch sehr gut. c. Dritte Sorte noch vollkommen brauchbar. d. Trommelrückstände, beim Waschen und Schlämmen des Bleiweißes in der Siebtrommel zurückbleibend, sehr schlechtes Bleiweiß. e. Anormales Product der Kammern, krystallinisch und ganz unbrauchbar.

b) Die Entstehung von Färbungen und zwar eine graue in Folge der Anwesenheit von zu viel kohlen-saurem

Blei oder einer Beimengung von zart vertheiltem metallischen Blei; eine gelbliche oder röthliche durch einen Gehalt an freiem, nicht an Kohlensäure oder Wasser gebundenem Bleioxyd, bei Mangel an Essigsäure oder Wasserdampf in der Kammer entstehend. Ein intensiv gefärbtes Product dieser Art enthielt 93,70 Bleioxyd, 5,31 Kohlensäure und 0,90 Wasser, also 55,64 Proc. wasserfreies Bleioxyd.

3) Sonstige, ältere und neuere in Vorschlag gebrachte Methoden zur Umwandlung des

Fig. 412.



metallischen Bleies in Bleiweiß in abgekürzter Zeit oder zur Ersparung von Kosten für Essig zc. beruhen darauf, das Blei höchst fein zertheilt nur dem Einfluß der Luft, deren Sauerstoff- und Kohlensäuregehalt zur Wirkung kommen soll, auszusetzen, oder gleichzeitig Kohlensäure oder Essigsäuredämpfe zuzuführen.

Die Zertheilung des Bleies geschieht entweder durch Granuliren (Eingießen von Blei durch ein Sieb in

¹⁾ Polyt. Journ. 237, 245.

Wasser¹⁾, durch Erzeugung von Bleischwamm oder in Kofstaing's Apparat (Fig 412 a. v. S.) durch Centrifugalkraft. *a* gußeiserne Scheibe mit aufstehendem Rande und mit feuerfestem Material überzogen. *b* Trichter von Eisenblech, mit feuerfestem Material überzogen, zur Aufnahme des flüssigen Metalles. *c* gußeiserne Scheibe, mit *a* durch vier Schraubenbolzen verbunden, um *a* centriren zu können; *E* schmiedeeiserne Welle, welche sich in einer Pfanne am Boden des Eisencylinders *A* dreht. *H* liegende, mit einem Motor verbundene Welle. *p* schmiedeeiserner Fußboden. Marriott zerstäubt das Blei zu feinem Mehl durch Einleiten hocherhitzten Wasserdampfes in das geschmolzene Metall. Lyte fällt das Blei aus einer Lösung von schwefelsaurem Blei oder Chlorblei in Kochsalz durch Zink pulverförmig aus. Martin mengt dem fein zertheilten Blei Bleisuboxyd bei, welches bei Einwirkung der Kohlsäure ebenfalls in Carbonat übergeht und ein Product ergeben soll, welches die guten Eigenschaften des auf trockenem Wege erzeugten haben soll. Key läßt Essig unter Zuführung von Kohlsäure in Fässern über Bleischwamm rieseln. Richmond granulirt Blei in einem Rotircylinder, befestigt dasselbe auf Horden mit Essig und behandelt die Lösung mit Kohlsäure. — Bleischwamm erfolgt nach Chenot dadurch, daß durch Rosten von Bleiglantz erzeugtes Bleisulfat mit Eisen oder Zink und schwacher Säure 10 bis 12 Tage erwärmt wird, wobei sich Bleischwamm abscheidet, welcher noch mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und dann ausgewaschen, und in Schichten von 9 bis 17 mm Stärke an der Luft ausgebreitet wird, wo dann derselbe in zwei bis drei Wochen in Bleiweiß verwandelt sein soll.

Torassa setzt fein granulirtes Blei in einem rotirenden Fasse einer möglichst heftigen Bewegung aus, um dasselbe durch Reibung in Pulver zu verwandeln, und läßt dann Luft hinzu, deren Sauerstoff- und Kohlsäuregehalt Bleiweiß erzeugen soll. Das Verfahren hat sich in ökonomischer Hinsicht nicht bewährt.

Vor längerer Zeit ist von Pallu und Delaunay Bleiweiß mit Hilfe der Kohlsäure der Luft fabricirt und damit täglich 500 bis 600 kg Verkaufswaare gewonnen worden. Geschmolzenes Blei wurde durch ein Sieb in Wasser gegossen und dadurch sehr feine Granalien gewonnen. Diese wurden auf langen schiefen Ebenen ausgebreitet und mit Essigsäure befeuchtet. Nach etwa einer Stunde war das Blei mit essigsäurem und kohlsäurem Blei bedeckt. Man ließ dann oben auf die schiefe Ebene eine Lösung von Bleizucker fließen, wobei die Granalien mit Spateln und Krücken bewegt wurden. Die Flüssigkeit löste das krystallisirte essigsäure Blei und führte das gebildete Bleiweiß fort, um es in einer Kufe abzulagern. Die davon abgezogene klare Bleizuckerlösung wurde auf eine ebensolche zweite schiefe Ebene gepumpt u. s. f. Nach Verlauf einer Stunde war auf jeder Ebene eine genügende Menge Bleiweiß gebildet, um es fortzuwaschen zu können. Diese Methode, so rationell sie auch erscheint, bietet doch in der Ausführung manche Schwierigkeit. Nimmt man die Bleizuckerlösung zu concentrirt, so erstarrt sie manchmal mit darin suspen-

dirtem Bleiweiß plötzlich zu einem Magma, welches wohl die Härte des erstarrten Cements erreicht und mit Hacke und Beil nur schwierig zu zerkleinern ist. Außerdem war das Verfahren für die Gesundheit der Arbeiter, welche stets mit den Händen die Bleilösungen zu berühren hatten, so nachtheilig, daß die Ausbeutung schon aus diesem Grunde bald wieder eingestellt werden mußte.

Ein anderes ähnliches Verfahren wurde später Walker Wood und M' Cannel patentirt. Man construirt einen außen sechs- oder achtheiligen, innen cylinderförmigen Behälter von Blei von 2 m Länge und 0,4 m Durchmesser, dessen Seitenwände eine Stärke von 78 mm haben. Diese Trommel ist in einem Gestell von Eisenstangen eingeschlossen und kann durch Maschinerie um ihre Achse gedreht werden. Am oberen langen Theil ist eine Oeffnung, wie das Spundloch eines Fasses angebracht, durch welche granulirtes Blei und Wasser im Verhältniß von 100 kg von ersterem auf 30 kg von letzterem in die Trommel gebracht werden. Der Zapfen, um welchen der Apparat sich dreht, ist hohl und durch ihn geht ein Rohr, welches in der Mitte der Trommel endet. Sobald die Materialien, die Bleigranalien und das Wasser, eingefüllt sind, setzt man den Apparat in Bewegung und läßt ihn 45 bis 50 Umdrehungen pro Minute machen; dieses wird 5 Stunden lang fortgesetzt, wodurch ungefähr zwei Drittel des Bleies in ein zartes Metallpulver verwandelt werden. Oeffnet man nun das Spundloch, so wird das feinvertheilte Blei in Berührung mit der Luft sich äußerst schnell oxydiren und in Bleioxydhydrat verwandeln. Sobald dieses geschehen ist, leitet man durch den Zapfen Kohlsäure ein, die sich sofort mit dem Bleioxydhydrat verbindet. Das Gemenge wird dann aus der Trommel in einen darunter befindlichen Bottich geworfen und mit Wasser angerührt, wodurch das metallische Blei sich zu Boden senkt und das Bleiweiß allmählig davon trennt. Um die kleinsten Theile des Metalls möglichst vollständig abzuschneiden, pflegt man das Bleiweiß in einem Bottich, der in geringen Abständen über einander mit Löchern durchbohrt ist, zu schlämmen. Oeffnet man beim Ablassen des Schlämms den obersten Zapfen, so erhält man das reinste Weiß, während man durch die tiefer liegenden Löcher stets ein mehr Metall haltendes Präparat erlangt. Der Farbbrei wird auf Zeugfilter geworfen, gelinde gepreßt und in Trockenräumen entwässert. Um die Oxydation des Bleipulvers zu befördern, soll man nach Angabe der Patentträger auf je 100 kg Blei 0,75 kg Salpetersäure oder eine entsprechende Menge einer Lösung von salpetersaurem Blei zusetzen. Die Vortheile dieser Methode sollen in größerer Einfachheit der Operationen, höherer Ausbeute, Ersparung an Handarbeit und geringerm Verlust bestehen. Fast ganz dieselbe Methode ist später von Grüneberg wieder eingeführt. Das ursprüngliche Verfahren von Wood hat den Uebelstand, daß sich neben dem kohlsäurearmen Blei stets eine geringe Menge von Superoxyd bildet, welches durch seine braune Farbe das Aussehen des Bleiweißes bedeutend beeinträchtigt. Es gelang jedoch durch Anwendung einiger Vorsichtsmaßregeln auch auf diese Weise ein gutes Präparat zu erzielen.

¹⁾ Chem. Industr. 1884, S. 397 (Martin).

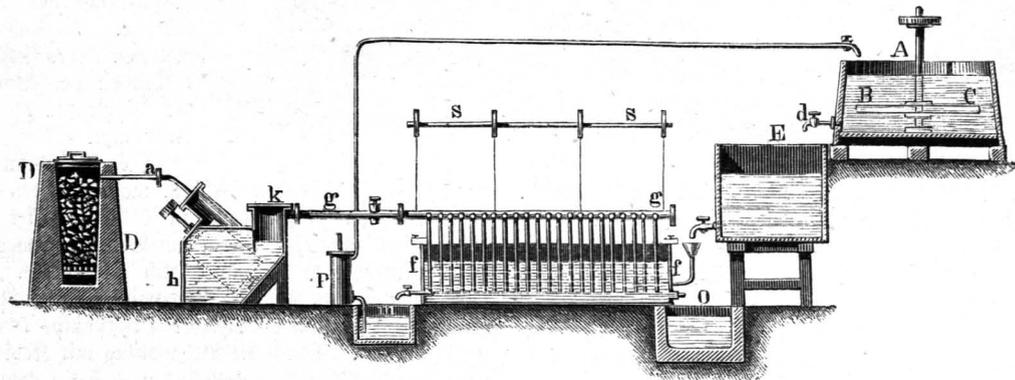
Grüneberg wendet horizontale sechsseitige Cylinder aus Thon an, in welchen er fein geförntes Blei während steter Rotation dem Einfluß von Luft, Wasser, Kohlen- säure und Essigsäure aussetzt. Die Luft tritt durch zwei Oeffnungen in den verticalen Böden der Cylinder ein, die Essigsäure und die Kohlen- säure wird ebenso wie bei Wood durch die hohle Achse des Cylinders zugeführt. Die inneren Wände der Cylinder sind mit Längsrippen versehen, wodurch eine größere Reibung und Zerkleinerung der Bleitheilchen hervorgebracht wird. Durch die fortwährende Bewegung, durch das gegenseitige Abreiben der Bleitheilchen wird dem Einfluß der Luft und Kohlen- säure eine außerordentlich große Oberfläche dargeboten, und es findet daher im Wesentlichen derselbe Proceß statt wie bei der holländischen Methode, mit dem Unter- schiebe jedoch, daß die Reaktionen weit rascher erfolgen und etwa nur den siebenten Theil der Zeit wie bei jener erfordern.

Brumlen beschickt einen Schaufelkasten mit Blei- draht oder Bleifäden, füllt denselben bis zur Hälfte mit

basischer Bleiacetatlösung, verschließt ihn dicht, bläst unter Schaukeln auf 40 bis 50° C. erwärmte Kohlen- säure ein, welche auf der einen Hälfte der Bleifaden- füllung, welche von der Lösung nicht umspült ist, sofort oberflächlich Bleiweiß bildet, während bei entgegen- gesetzter Lage des Kastens die andere Hälfte der Blei- füllung durch die Kohlen- säure Bleiweiß erzeugt, welches bei der nächsten Kippbewegung in der basischen Lösung suspendirt bleibt, bis die ganze im Kasten enthaltene Lösung neutral geworden. Man läßt alsdann die neu- trale Lösung nebst Bleiweiß in ein Gefäß ab, und macht die vom abgesetzten Bleiweiß abgezogene Lösung wieder basisch.

Sirard läßt unter Zuleitung eines Luftstromes granulirtes Blei mit $\frac{1}{4}$ Wasser in einem Faß 30- bis 40 mal pro Minute rotiren, fñhrt nach 2 Stunden statt Luft Kohlen- säure hinzu und versetzt das Faß noch 4 bis 5 Stunden in Rotation, worauf die Bleiweißbildung beendigt sein soll. Auch Anderson¹⁾ empfiehlt zur Bildung von basisch essigsaurem Blei ein rotirendes Faß.

Fig. 413.



Kolland giebt in das rotirende Faß noch kohlen- saures Natrium.

Gardner¹⁾ empfiehlt die Einrichtung von Kammern unter Beihülfe elektrischer Erregung zur Beschleunigung der Umwandlung des Bleies in Bleiweiß.

B. Darstellung von Bleiweiß aus Lösun- gen von basisch essigsaurem Blei (französi- sches Verfahren).

1. Thénard's Methode zu Elichy. Im Jahre 1801 schlug Thénard vor, das Verhalten einer Lösung von basisch essigsaurem Blei gegen Kohlen- säure zur Darstellung des Bleiweißes zu benutzen. Von Brechot und Leseur wurde es zuerst zu Toulouse auf diese Weise dargestellt und später im großartigen Maß- stabe von Noard zu Elichy, nach welchem Orte das ganze Verfahren benannt ist. Die verschiedenen Opera- tionen bestehen darin, daß man Bleiglätte in verdünnten Essig so lange einträgt, bis die Flüssigkeit 17 bis 18° B. zeigt; sie enthält dann auf je 2 Mol. Essigsäure

3 Mol. Bleioxyd. (Wlyth²⁾ zieht aus sehr unreiner Glätte mittelst Bleiacetats in einem besonderen Apparat, in welchen auch Kohlen- säure eingeleitet wird, basisch essigsaures Blei aus.) Dieses basisch essigsaure Blei wird durch Kohlen- säure, die durch Verbrennung von Holzkohlen, Kohls oder aus Kalköfen, aus kohlen- säure- reichen Quellen zc. gewonnen wird, zersetzt, wobei basisch kohlen- saures Blei abgeschieden wird, während neutrales essigsaures Blei in Lösung bleibt. Die neutrale Lösung wird von dem Niederschlage getrennt und von Neuem zur Lösung von Bleioxyd benutzt. Dieselbe Menge Essig wird daher immer wieder benutzt und man hat nur den geringen Verlust an Essigsäure, welche in dem einmal gewaschenen Niederschlage hängen bleibt, da man das erste Waschwasser wieder mit in das Lösungsgefäß bringt.

Zu Elichy bedient man sich des in Fig. 413 gezeich- neten Apparates. A ist ein großer hölzerner Bottich von 4 m Durchmesser, 1,7 m Höhe und 20 cbm In- halt, in welchem ein Rührwerk BC befindlich ist, um die Lösung des Bleioxyds im Essig zu befördern. Co-

¹⁾ Chem. Ztg. 1884, S. 1219; 1886, S. 302.

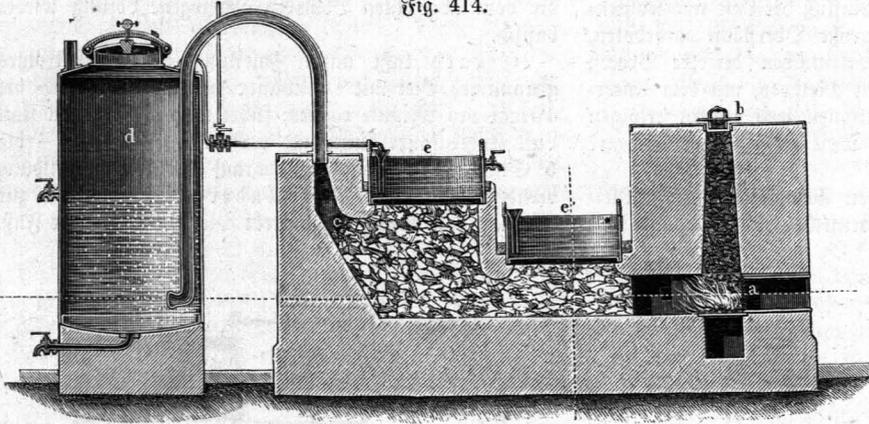
Muspratt, Chemie, bearb. v. Stohmann u. Kerl. I.

²⁾ Polyt. Journ. 258, 137.

³⁾ Polyt. Journ. 258, 232.

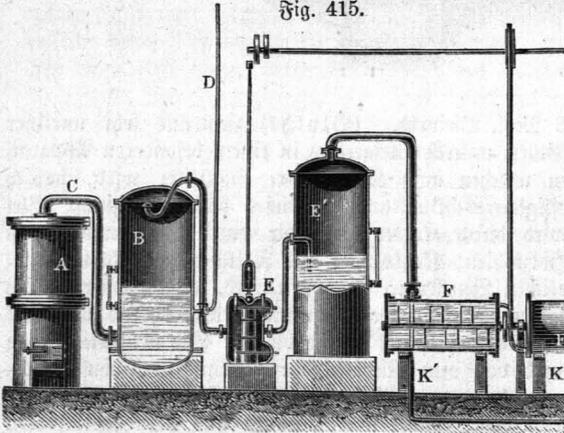
balb die Flüssigkeit 17 bis 18° B. zeigt, läßt man sie durch den Hahn *d* in den 1,5 m hohen Klärbottich *E* von verzinnem Kupfer fließen, worin sich theils mechanische Verunreinigungen, theils fremde Beimengungen (metallisches Blei und Kupfer, zuweilen Spuren von Chlor Silber und etwas Eisen) absetzen. Aus *E* wird die klare Lösung in das Zeretzungsgefäß *ff* gezogen. Dieses ist 6,28 m lang, 3,14 m breit und 0,63 m tief; es wird bis zu einer Höhe von 0,52 m mit der Flüssigkeit gefüllt und faßt dann etwa 9000 Liter oder

Fig. 414.



die Hälfte der im Lösungsbottich angefertigten Flüssigkeit. Das Zeretzungsgefäß wird durch einen an den Seiten zu befestigenden Deckel verschlossen und durch diesen gehen 800 kupferne Röhren, welche 0,32 m tief in

Fig. 415.



die Flüssigkeit tauchen und die an ihrem oberen Ende an 20 Nebenröhren vertheilt sind, die von dem Hauptrohre *g* ausgehen. Durch letzteres wird die Kohlensäure, welche durch Glühen von Kalksteinen zwischen Kohls in dem kleinen Kalkofen *D* entwickelt, durch die archimedische Schnecke *hk* gewaschen und unter Druck vorwärts getrieben wird, in die Flüssigkeit geleitet. In dem 2 m hohen und im weitesten Theil 70 cm weiten Kalkofen wird Kreide oder Kalkstein mit Kohls gebrannt (2½ Th. von ersterem auf 1 Th. von letzterem) und man giebt täglich sechs Chargen auf.

Ein sehr zweckmäßiger Ofen zur Kohlensäureerzeugung¹⁾ ist der Kindler'sche (Fig. 414), welcher früher bei der Rübenzuckerbereitung Anwendung fand. *A* ist ein kegelförmiger Glühofen, mit Kohlen oder Kohls gespeist, welche auf dem horizontalen Rost *a* verbrennen. Auch durch den beweglichen Rost *b* tritt Luft zu und kann derselbe behufs Reinigung des Ofens entfernt werden. Der Canal *c* wird durch eine senkrechte Scheidewand getheilt, um hier eine Anhäufung von Kohlen zu vermeiden. *B* mit größeren Kalksteinstücken locker gefüllter Raum, in welchem sich die Kohlensäure reinigt und durch die mit aus *d* continuirlich zufließendem kalten Wasser gefüllten Gefäße *C* und *C'* abgekühlt wird. Das erwärmte Wasser fließt bei *e* ab. *D* Waschgefäß für die durch das Rohr *f* zugeleitete Kohlensäure. *g* Hahn zur Regulirung des Wasser-niveaus. *h* Hahn zum Ablassen des Wassers. *i* Stutzen zur Abjaugung der Kohlensäure mittelst Luftpumpe.

Die Präcipitation ist in 12 bis 14 Stunden beendet, man läßt den Inhalt des Zeretzungsgefäßes dann in vollkommenster Ruhe, bis sich das schwere Bleiweiß am Boden abgelagert und die darüberstehende Flüssigkeit sich geklärt hat. Diese wird dann in das versenkte Reservoir *m* (Fig. 413) abgelassen und von da mittelst der Druckpumpe *P* nach *A* zurückgebracht. Durch die Behandlung mit Kohlensäure wird so viel Bleioxyd ausgeschieden, daß die Lösung des essigsauren Bleies noch 12° B. zeigt. Das Bleiweiß wird, nachdem man den Deckel des Zeretzungsgefäßes in die Höhe gezogen hat, durch eine Oeffnung in die Cisterne *O* geleitet, wobei man anfangs mit einer hölzernen Schaufel den Brei vorwärts schiebt und zuletzt den Rest mit Hülfe von Wasser ansplüßt. In der Cisterne *O* rührt man die Farbe in Wasser auf, läßt sie wieder absetzen, bringt das erste Washwasser in das Lösungsgefäß zurück und erneuert die Washungen noch zweimal, worauf das fertige Bleiweiß nur in irdenen Töpfen oder Gipsformen getrocknet zu werden braucht, um in den Handel gebracht zu werden. Ein Mahlen oder Schlämmen ist bei diesem Verfahren nicht erforderlich, da der Niederschlag einen weit höheren Grad von Zertheilung hat, als ihm durch Maschinen gegeben werden könnte. Beim Behandeln der Glätte mit dem vom Bleiweiß abgezogenen neutralen essigsauren Blei und dem ersten Washwasser muß immer etwas Essig hinzugefügt werden, weil eine geringe Menge von essigsaurem Blei beim Bleiweiß bleibt und eine andere Menge in den Washwässern verloren geht. Statt das Auflösen der Glätte durch Röhren herbeizuführen, kann man die Lösung von essigsaurem Blei über Glätte in ver-

¹⁾ Faßbender's Apparatus in Polyt. Journ. 262, 176.

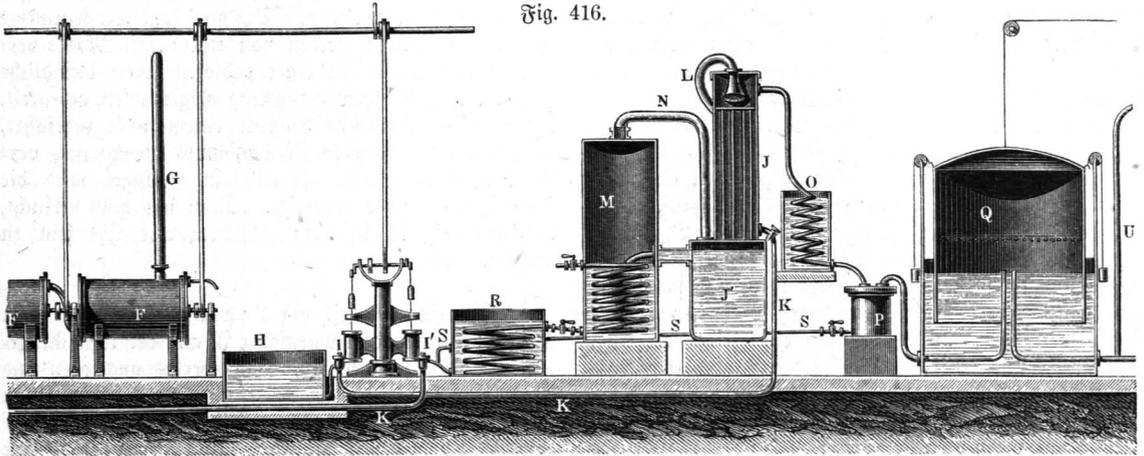
zinnigen kupfernen Cylindern, ähnlich den Kohlenfiltern, filtriren.

2. Drouf's Verfahren in St. Denis zeigt durch eine wesentliche Verbesserung des Thénard'schen, daß zur Fällung reine Kohlenensäure verwandt wird und ein dem holländischen ähnliches Product mit 85,4 PbO, 12,6 CO₂ und 2,0 H₂O erfolgen soll, indem man

den Zutritt der Kohlenensäure entsprechend dem Volumen und Concentrationsgrade der Bleilösung reguliren und dadurch Bleiweiß von jeder gewünschten Zusammensetzung erhalten kann. In Hinsicht auf Hygiene sind die umfassendsten Vorsichtsmaßregeln getroffen.

Die Darstellung der reinen Kohlenensäure, darauf basiert, daß das mit anderen Gasen gemischte Gas von einer Lösung von kohlensaurem Natrium auf-

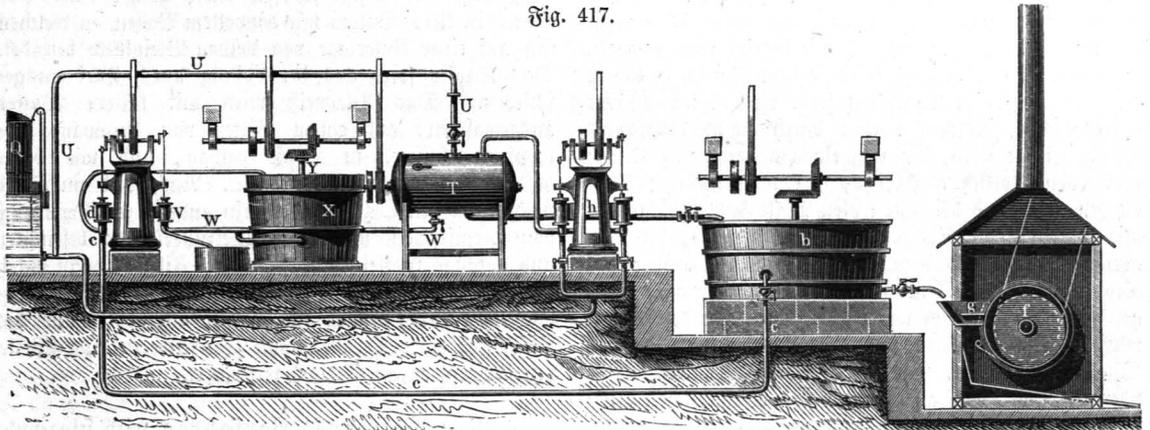
Fig. 416.



genommen und dann durch Erhitzen derselben wieder entlassen wird, — geschieht in bestehendem Apparate (Fig. 415 und 416). Die im Verbrennungsofen A entwickelten Gase werden mittelst einer Luftpumpe E durch die Röhre C in den Kühler B übergeführt, welcher durch das Rohr D mit kaltem Wasser continuirlich ge-

speist wird. In den Recipienten E' eingepreßt, setzen die Gase mitgerissene Feuchtigkeit hier ab und treten alsdann in drei liegende, eine kalte Lösung von kohlensaurem Natrium von 9° B. enthaltende Cylinder F von Schwarzblech, mit Schaufelrührern versehen, um die Absorption der Kohlenensäure durch das Natriumsalz zu

Fig. 417.



begünstigen. Während die nicht absorbirten Gase durch die Röhre G in die Luft entweichen, nimmt ein hölzerner Bottich H die Natriumbicarbonatlösung auf, welche in denselben gelangt, nachdem sie durch sämtliche Cylinder F hindurchgezogen. Die Pumpe I einer Zwillingpumpe II, deren Cylinder abwechselnd functioniren, saugt die Natriumbicarbonatlösung aus H an, drückt sie durch das Rohr K in den Röhrencylinder J, welcher auf einem Cylinder von größerem Durchmesser J' steht, durch verticale Röhren nur damit communicirend. Die

Natriumlösung steigt zwischen den Röhren in J auf, tritt in die Röhre L, tröpfelt als feiner Regen durch deren brausenartiges Mundstück aus, gelangt durch die stehenden Röhren in J', von da in den Recipienten M, wird hier behufs Entlassung der Kohlenensäure mittelst Wasserdampfes in einem Schlangenrohre auf 100° erhitzt, die Lösung von einfach kohlensaurem Natrium in dem mit Schlangenkühler versehenen Bottich R abgekühlt und mittelst der Pumpe I' angesogen, den Cylindern F durch das Rohr K wieder zugeführt. Die aus M durch

N entweichende Kohlensäure gelangt nebst Wasserdampf in *J'* und wird beim Aufsteigen in den Röhren des Cylinders *J* durch die herabtröpfelnde Bicarbonatlösung abgekühlt, was noch vollständiger in dem von Wasser umgebenen Schlangenrohre *O* geschieht. Eine kleine cylindrische Vorlage *P* nimmt die abgekühlte Kohlensäure und condensirtes Wasser auf und entläßt erstere in den Gasbehälter *Q*. Das Verbindungsrohr *S* zwischen *P* und dem Saugrohre der Pumpe *I'* hat den Zweck, der Lösung von kohlensaurem Natrium das verlorene Wasser wieder zuzuführen, um die oben angegebene Concentration zu erhalten. Es kommt 1 cbm Kohlensäure auf 10, 1 kg auf 0,05 Centimes.

Behufs Darstellung des Bleiweißes gelangt das Kohlensäuregas durch das Rohr *U* (Fig. 417) in den mit einer Lösung von basisch essigsaurem Blei versehenen Cylinder *T*, in welchem sich ein Schaufelrührer befindet. Mittelft der Pumpe *V* wird die Bleilösung durch das Rohr *W* dem Cylinder *T* zugeführt. Die Absorption des Gases geschieht sehr rasch und man kann den Gang der Operation stets durch Beobachtung einer Scala verfolgen, an welcher sich ein Zeiger an einer Schnur bewegt. Mit dem Sinken des Gasbehälters rückt der Zeiger aufwärts. Nach der Ausfällung des Bleiweißes entläßt man den Inhalt von *T* in die Holzbütte *b*, in welcher mehrere Rechen an einer stehenden Welle von verkupferten Eisen rotiren können. Nachdem man sich das Bleiweiß hat setzen lassen, wird die darüber befindliche Lösung von neutralem essigsaurem Blei durch das Rohr *c* mittelft der Pumpe *d* angezogen und dem innen mit wasserdichtem Zeuge ausgekleideten und mit Bleiglätte versehenen Bottich *X* zugeführt, in welchem eine mit einer Schnecke versehene verticale Welle *Y* von verkupferten Eisen sich befindet. Die entstandene Lösung von basisch essigsaurem Blei wird dann durch *W* mittelft der Pumpe *V* dem Cylinder *T*, wie bereits oben bemerkt, zugeführt. Das Bleiweiß wird in dem Bottich *b*, indem man die Rührer in Thätigkeit setzt, einmal mit Wasser ausgewaschen, welches vorher durch etwas essigsaures Blei gereinigt wird, dann in einen anderen mit Rechen versehenen Bottich abgelassen, hier noch mehrere Male ausgewaschen und bei dem letzten Male das Waschwasser mit kohlensaurem Natrium so lange versetzt, bis eine geringe Menge des decantirten Bleiweißes mit einem Tropfen Jodkalium keine Färbung des Bleiweißes mehr hervorbringt. Dadurch werden die zu entlassenden Waschwässer bleifrei und es soll das Product von besserer Qualität ausfallen, was aber mit der Thatsache nicht übereinstimmt, daß anerkannt gutes holländisches Bleiweiß meist etwas essigsaures Blei enthält. *h* Zwillingpumpe, welche, mit dem Gasbehälter in Verbindung gesetzt, Gas ansaugt und dasselbe auf die Oberfläche der Flüssigkeit in *T* treibt, um letztere auch in Bottiche überführen zu können, welche nicht die in der Zeichnung angegebene Stellung von *b* haben und keinen directen Abfluß zulassen. Das ausgewaschene Bleiweiß wird zum Abtropfen in Säcken auf Jorden, dann unter eine hydraulische Presse gebracht, getrocknet, gemahlen, gebeutelt und in Fässer verpackt. Diese umständlichen und zum Theil für die Gesundheit gefährlichen Operationen hat *Dzouf* dahin modificirt, daß der aus dem

Bottich *b* abzulassende Bleiweißschlamm in den Kumpf *g* fließt, mittelst eines kleinen Rührers mit hin- und hergehender Bewegung beständig umgerührt und dem von innen durch Leuchtgas erhitzten Cylinder *f* zugeführt wird. Dieser nimmt bei seiner Umdrehung das Bleiweiß mit und trocknet dasselbe, wo es dann durch ein Messer unterhalb des Kumpfes losgelöst wird und auf eine geneigte Ebene gelangt. Das Local, in welchem sich Kumpf und Cylinder befinden, ist mit einem gut ziehenden Schlot versehen. Die aus dem Trockenraume kommenden Platten werden von einem mit Maske versehenen Arbeiter in an einer endlosen Kette befindliche Eimer gelegt, der Mühle zugezogen, gemahlen, gebeutelt, durch eine archimedische Schnecke einem Fasse zugeführt, mittelst eines besonderen Mechanismus gleichmäßig vertheilt und eingebrückt. Durch eine Klingel wird die Füllung des Fasses angezeigt. Man hat auch versucht, das Bleiweiß in feuchtem Zustande mit Del fein zu mahlen.

3. In einer Fabrik am Laacher See wird dem Boden entströmende Kohlensäure¹⁾ aus der luftdicht gefaßten Quelle mittelst eines Pumpwerkes angezogen und durch eine Bleiröhre in einen mit Stroh umwickelten hölzernen Thurm von 3,77 m Höhe und 1,26 m Weite getrieben, von dessen siebartig durchlöcherter Decke eine concentrirte Lösung von basisch essigsaurem Bleioxyd herabtröpfelt. Der Thurm steht mit seiner unteren Oeffnung in einem abgestumpft pyramidalen Kasten, von dessen spitzen Boden das Bleiweiß mittelst Hahnvorrichtung abgelassen werden kann, während die Trübe in mehrere Klärfässer fließt. Das regenerirte neutrale essigsaure Bleioxyd bis auf 30° C. erwärmt (statt dessen auch wohl nur Essig) tröpfelt durch Löcher eines Gerinnes in kleine Bütten mit doppeltem Boden, in welchen sich auf einer Unterlage von Leinen Bleiglätte befindet. Das Kupfer wird aus der Lösung durch Blei ausgeschieden. Das Bleiweiß wird mit kaltem Wasser ausgewaschen, auf einem Filter von Leinwand abtropfen gelassen, in Töpfe gethan, und wie beim holländischen Verfahren getrocknet. Auch wird ein Theil noch feucht mit Del behandelt, ein anderer zur Bereitung von Kremsjerweiß mit etwas Bleizuckerlösung besudet und anfangs in kleinen Kästchen auf Filz, dann in einer Trockenkammer allmählig zur Trockne gebracht. Die erfolgenden viereckigen Stücke werden abgehobelt und die Abfälle in einer Arrastramühle (rotirende stehende Welle mit Armen, daran Steine) zerkleinert.

4. Nach Philipps' Verfahren wird feingepulvertes Weißbleierz in einer mit Rührapparat versehenen Eisen- oder Thonretorte bei etwa 300° C., wohl unter Zuführung von Wasserdampf, erhitzt und die entweichende Kohlensäure mittelst eines Exhaustors in eine Lösung von basisch essigsaurem Blei gepreßt, welche durch Behandlung einer concentrirten Lösung von Bleizucker mit dem geglühten Bleioxyd durch Kochen mit Dampf in hölzernen, mit Rührern versehenen Gefäßen erhalten wird.

¹⁾ Chem. Ztg. 1886, Nr. 72.

5. Sonstige Methoden gründen sich darauf, statt essigsauren Bleies basisch salpetersaures Blei zu verwenden, durch Erhitzen von neutralem salpetersaurem Blei mit Wasser dargestellt und dann mit Kohlensäure behandelt (Verfahren von Richardson, Button und Dyer). Hemming fällt das salpetersaure Salz durch kohlensaures Natrium.

C. Darstellung von Bleiweiß aus Bleiglätte (englisches Verfahren). Das ursprünglich von Benson und Gossage angegebene Verfahren besteht darin, daß trockene Bleiglätte mit einer einprocentigen Lösung von essigsaurem Blei zu einem feuchten Pulver angemacht wird, welches man mit Kohlensäure behandelt. Die Glätte wird auf einer Metallplatte durch eine darüber gehende cannelirte Walze stets bewegt, so daß das sich bildende basisch essigsaure Blei der Kohlensäure immer neue Flächen darbietet. Auch läßt man die Masse wohl durch Rechen fortwährend durchrühren oder bringt sie in um eine hohle Achse langsam rotirende Fässer, indem man durch die Achse Kohlensäure einleitet. Die Kohlensäure wird durch Verbrennen von Kohls gewonnen. Nachdem alles Bleioxyd in Bleiweiß verwandelt, wird dieses gemahlen, geschlämmt, getrocknet und theils für sich, theils mit Del angerieben in den Handel gebracht. Die Fabrik von Benson und Gossage soll während ihres Bestehens wöchentlich 40 000 kg Bleiweiß geliefert haben, sie ist indessen seit länger außer Betrieb gesetzt.

Die Anwendung der gewöhnlichen Bleiglätte bietet für die Bleiweißfabrikation den Nachtheil, daß sie stets mehr oder weniger Eisenoxyd und Kupferoxyd enthält. Ersteres giebt dem Bleiweiß eine gelbliche Farbe, letzteres verursacht, daß der Bleiweiß-Delanstrich an der Luft leicht gelb wird; der Kupferoxydgehalt wirkt dadurch noch schädlicher wie das Eisenoxyd. Aus diesem Grunde kann man nach Wöllner, der das Benson'sche Verfahren wieder aufgenommen hat, nur solche Glätte verwenden, der entweder durch Behandlung mit Ammoniak alles Kupfer entzogen, oder die wieder aus Blei dargestellt ist, welches aus Glätte abgesehieben worden. Nach Wöllner ist es zweckmäßig, die Behandlung der Glätte in rotirenden Cylindern vorzunehmen und dabei zugleich ein der Glätte gleiches Gewicht von gekörntem Blei zuzusetzen, wodurch das Verfahren dem von Wood u. A. ähnlich wird.

Maugham leitet in ein mit Wasser angerührtes Gemenge von Glätte und Chlorblei Kohlensäure, mittelst Luftpumpe aus einem Schornstein angesogen, ein.

D. Sonstige Methoden. Es sind noch eine große Anzahl von den vorstehenden wesentlich abweichender Fabricationsmethoden in Vorschlag gebracht; z. B. rührt man nach Fell 100 Th. kohlensaures Baryum mit 152 Th. Bleisulfat mit Wasser während 4 Stunden bei 70° um und erhält dann ein Gemenge von Bleicarbonat und Baryumsulfat. — Payen reibt schwefelsaures Blei aus Rattendruckereien mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium oder kohlensauren Ammonium zusammen, wäscht das entstandene schwefelsaure Alkali aus, reibt das gebildete

Bleiweiß mit 1 Proc. Bleiessig zusammen, bringt die Masse in Formen und trocknet. — Im Jahre 1841 nahm H. L. Pattinson ein Patent auf die Darstellung von Bleiweiß mittelst Chlorbleies und doppelt kohlensauren Magnesiums. Das kohlensaure Magnesium wird dargestellt, indem gröblich gemahlener Dolomit — Doppelverbindung von kohlensaurem Calcium und kohlensaurem Magnesium — zum schwachen Rothglühen erhitzt wird, wodurch das kohlensaure Magnesium vollständig, das kohlensaure Calcium aber kaum zersetzt wird. Dieses Pulver wird in Wasser suspendirt und so in einem Apparat, wie man ihn zur Fabrication der künstlichen Mineralwässer benutzt, unter erhöhtem Druck mit Kohlensäure behandelt. Die Magnesia wird dadurch als Bicarbonat gelöst, während das kohlensaure Calcium, so lange noch Magnesium zugegen ist, ungelöst bleibt. Wenn keine Kohlensäure mehr absorhirt wird, zieht man die Lösung ab, diese hat dann 1,028 spec. Gew. und enthält 2,3 Proc. kohlensaures Magnesium. Man stellt sich dann eine kalt gesättigte Lösung von Chlorblei dar, die 1,008 spec. Gew. hat und 1 Th. Salz in 126 Th. Wasser gelöst enthält. Beide Lösungen werden möglichst rasch vermischt, mit der Vorsicht, daß die Magnesiumlösung stets im Ueberschuß bleibt. Die erforderlichen Mengen der Flüssigkeit müssen durch einen Probeversuch ermittelt werden. Die Mischung geschieht, indem man beide Flüssigkeiten gleichzeitig aus zwei neben einander befindlichen Reservoirs in einen Bottich treten läßt, der im Boden ein Loch hat, durch welches die Flüssigkeit und der entstandene Niederschlag in eine darunter befindliche Cisterne fließen, worin sich nach kurzer Zeit das mit etwas Bleioxydchlorid gemischte Bleiweiß absetzt. Um ersteres zu entfernen, trocknet man das Bleiweiß, reibt es dann in einem Farbmahlwerk mit einer geringen Menge einer concentrirten Lösung von Natrium an und läßt es damit einige Tage stehen, worauf man das Chlornatrium durch Auswaschen entfernt. Das so gewonnene Präparat soll dem besten holländischen Weiß in Betreff der Farbe und der Deckkraft nicht nachstehen. — Tourmentin nahm im Jahre 1847 ein Patent auf die Darstellung des Bleiweißes aus Chlorblei. Das letztere wollte er fabriciren, indem er Bleiglätte, Kochsalz und Wasser zusammenrieb; das so dargestellte Bleioxydchlorid wurde durch Kohlensäure zersetzt, wodurch Bleiweiß gefällt und neutrales Chlorblei abgesehieben wurde. Die Lösung des letzteren wurde durch Kochen mit Kreide ebenfalls in Bleiweiß verwandelt. — Molloy schüttelt Chlorblei mit kohlensaurem Calcium und Wasser. — Millner rührt feingemahlener Bleioxyd mit den Chloriden von Kalium, Natrium und Ammonium zusammen, wobei Bleioxydchlorid entsteht, und verwandelt dieses durch Einleiten von Kohlensäure in ein basisches Carbonat von großer Deckkraft. — Rubel verwandelt Bleioxyd durch essigsaures Magnesium in Bleioxydhydrat, welches damit eine alkalische Lösung giebt, aus welcher Kohlensäure, bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction eingeleitet, gut deckendes Bleiweiß liefert (D. R. P. Nr. 36 764). — Gardner stellt Bleiweiß mit Hülfe elektrischer Erregung dar (D. R. P. Nr. 34 616). — Watt zerlegt feuchtes schwefelsaures Blei

unter Umrühren mit kohlensaurem Magnesium, wobei sich Bleioxydhydrat mit viel kohlensaurem Blei erzeugt, dann wird noch Kohlensäure eingeleitet. — Puffant kocht Bleisulfat mit einer Lösung von Soda und leitet Kohlensäure ein. — Dale und Millner rühren Glätte, Bleioxydhydrat oder unlösliche basische Bleisalze mit doppelt kohlensaurem Natrium und Wasser zu einem Brei an, mahlen das Gemenge unter allmählichem Wasserzusatze fein, bis kohlensaures Blei entstanden ist, und waschen das einfach kohlensaure Natrium vom Bleiweiß aus. — Spence röstet Bleiglanz, digerirt mit Natriumcarbonatlauge und leitet Kohlensäure in die Lösung, worauf man das entstandene kohlensaure Natrium durch Kalk wieder kaulisch macht. — Bartlett und Lake stellen im Großen eine weiße Farbe aus zinkblendehaltigem Bleiglanz dadurch her, daß derselbe gemahlen, geröstet, ähnlich wie Zinkweiß aus Erzen mit Kohle erhitzt und das verflüchtigte Metall oxydirt wird. Man erhält dann Gemische, welche im Wesentlichen aus Zinkoxyd und schwefelsaurem Blei bestehen. Das sogenannte Bartlett-Bleiweiß (c) und das Zinkoxyd (b und a) von Werken in Pennsylvanien haben folgende Zusammensetzung:

	a.	b.	c.
Zinkoxyd	72,083	73,426	9,23
Bleioxyd	0,274	—	13,21
Antimonoxyd	Spur	—	—
Eisenoxyd	Spur	—	—
Schwefelsaures Blei	23,968	25,084	74,05
Zink	0,810	0,574	Spur
Chlorzink	0,839	—	—
Eisenchlorid	0,071	—	—
Chlorantimon	Spur	—	—
Chlorcadmium	0,256	—	—
Schwefelsaures Cadmium	—	0,187	—
Kohlensaures Cadmium }	—	0,729	3,27
Verlust	—	—	—
Silber	0,0087	0,014	0,0019
Bleigehalt	16,624	17,132	62,840

Eigenschaften des Bleiweißes. Das reine Präparat löst sich vollständig in verdünnter Salpetersäure, sowie in Kali- und Natronlauge, wird, in Schwefelwasserstoff oder mit Schwefelammonium befeuchtet, braun oder schwarz (Unterschied von Zinkweiß), giebt beim Glühen an der Luft keine Kohlensäure ab und geht bei 300° in Bleioxyd, dann in Mennige über. Mit kohlensaurem Wasser unter Druck längere Zeit digerirt, kann das Wasser im Liter 0,39 g Blei enthalten. Der Unterschied in der Deckkraft liegt in der verschiedenen Form, Größe, Dichte und Zusammensetzung der kleinsten Theilchen. Während das weniger deckende Niederschlagsbleiweiß locker, grobkörniger, so ist das holländische und deutsche dichter, feinkörniger und niemals krystallinisch, bedarf auch bei größerem specifischen Gewicht weniger Del zur Farbe als das erstere. Vom Einfluß der Zusammensetzung auf die Deckkraft war bereits (S. 1688) die Rede. Nach Stein steht die Größe der Deckkraft in geradem Verhältnisse zu seiner Dichte und läßt erstere von verschiedenen Bleiweißsorten sich dadurch vergleichen, daß man die specifischen Gewichte von mit gleichem Volumen Leinöl verriebenen Bleiweißproben ermittelt, wo dann die specifisch schwerste Sorte auch die bestdeckende ist.

Prüfung des Bleiweißes. Das beste Bleiweiß enthält 1 bis 3 Proc. Hydratwasser, Spuren von Chlorblei, schwefelsaurem Blei, Schwefelblei und metallischem Blei, wozu zuweilen ein absichtlich zugefügter Gehalt an essigsaurem Blei kommt, um das Product hart zu machen. Zur Prüfung desselben macht man entweder Anstrichproben oder untersucht dasselbe auf chemischem Wege. Für erstere empfiehlt Chandler, 100 Theile Bleiweiß, in Del abgerieben, mit 1/2 Th. bestem Rienruß und wenig gekochtem Leinöl innig zu mischen und das Gemisch mit einem Stahlspatel auf eine Glasscheibe aufzutragen, wobei sich die Reinheit des Bleiweißes nach der Farbe des Anstriches zu erkennen giebt. — Reines Bleiweiß, von 5,5 bis 6,4 spec. Gew., schmilzt auf Kohle leicht, giebt rasch ohne Geruch nach schwefliger Säure (Bleisulfat) ein Metallkorn und gelben Beschlag; anwesende erdige Verbindungen erschweren das Schmelzen und es erfolgen mit Soda wohl nur kleine Metallkörner. Reines Bleiweiß löst sich in verdünnter Essig- und Salpetersäure völlig (Schwerspath, Gips, Bleisulfat bleiben zurück), desgleichen in Aetzkalilauge (Schwerspath, Gips, Knochenerde, Kreide, kohlensaures Baryum werden nicht gelöst). Beträgt der Rückstand in beiden Fällen mehr als 2 Proc., so ist das Bleiweiß als Arzneisubstanz verwerflich. Die verdünnte salpetersaure Lösung giebt, nachdem durch Schwefelwasserstoff das Blei vollständig ausgefällt, mit kohlensaurem Natrium und oxalsaurem Kalium keine Fällung mehr (kein Zinkoxyd und Kreide). Löst man Bleiweiß in Salzsäure, filtrirt, dampft das Filtrat ein und setzt Alkohol hinzu, so darf dieses nichts lösen, also kein Chlorcalcium ausziehen. Durch Schütteln mit Ammoniak zeigt sich an bläulicher Färbung ein Kupfergehalt. Enthält das Bleiweiß merklich essigsaures Blei, so wird dasselbe beim Erhitzen in einem Probirgläschen geschwärzt. Bei mit Del angeriebenem Bleiweiß muß dasselbe zum Verbrennen des Dels im Porzellantiegel bei Luftzutritt erhitzt werden, worauf man mit Salpetersäure kocht, die zehnfache Menge Wasser hinzusetzt und wieder kocht, wo dann ein bleibender Rückstand auf schwefelsaures Baryum, Permanentweiß u. d. deutet. — Nach Storer kann man den Bleigehalt des Bleiweißes auf nassem Wege mittelst Zinks und Chlorwasserstoffsäure bestimmen und daraus auf den Grad der Reinheit schließen. — Stein ermittelt den Gehalt an reinem Bleiweiß aus dem Glühverlust, welcher sich in Procenten ergibt, wenn man 24,5 g glüht und den Glühverlust in Decigrammen mit 3 multiplicirt. Eine Beimengung von kohlensaurem Calcium wirkt störend. Zur Unterscheidung der weißen Farben giebt Volley nebenstehende Merkmale an.

Anwendung des Bleiweißes. Dasselbe wird als Malerfarbe gebraucht und zwar sowohl als Wasserwie als Oelfarbe, in letzterem Falle mit Leinöl, Mohnöl und fetten Lackstoffen, welche nicht gefärbt sein dürfen, zusammengebracht; Anstriche mit Wasserglas müssen dünn aufgetragen werden und letzteres muß frei von Schwefelkalium sein. Ferner dient dasselbe zu Kittungen (z. B. aus einem Gemisch von der serösen Flüssigkeit, welche in den Eierschalen nach dem Ausschütten des Eiweißes und Eigelbes zurückbleibt, mit etwas gepulvertem

Weiße Maler- und Ausstreichfarben.

Namen, Synonyme und Zusammen- setzung der weißen Farben	Verhalten gegen Salzsäure	Verhalten gegen Natrium- natronlauge	Verhalten beim Ein- äschern	Besondere Eigentüm- lichkeiten
1) Kreide (Schlammkreide, Wiener- falk, Bologneserfalk, Marmorweiß, Blanc de Troyes, de Meudon). Kohlenstoffsaures Calcium.	Löslich in der Kälte mit starkem Brausen.	Unverändert.	Bräunt Curcuma- papier.	
2) Bleiweiß (Kremsler-, Schiefer-, Maler-, Silber-, Perlweiß). Koh- lenstoffsaures Blei mit Oxidhydrat.	Löslich unter Brau- sen und Abcheidung kleiner Krystalle in conc. Säure.	Löslich ohne Rück- stand, in schlechten Sorten mit folchem bis 75 Proc.	In der Hitze gelb und Bleikörner auf Kohle gebend.	Wird von Schwefelwas- serstoff ge- schwärzt. Gift- tig. Mit Kobaltso- lution gegläht entsteht eine grüne Masse. Etwas giftig. Nicht giftig.
3) Zinkweiß. Zinkoxyd.	Löslich ohne Brausen.	Löslich ohne Rück- stand.	In der Hitze gelb werdend.	
4) Knochenasche (präparirtes Hirsch- horn).	Löslich in der Hitze, anfangs mit etwas Brausen.	Unverändert.	Wie Kreide.	
5) Schwerspath. Schwefelsaures Baryum: a) Natürlicher gepulvert (Mineral- oder Neuweiß, Bleiweißsurrogat). b) Künstlicher (Blanc fixe, Per- manentweiß).	Unverändert.	Desgl.	Mit Kohle gegläht und mit Salzsäure befeuchtet nach Schwe- felwasserstoff riechend.	Sehr schwer. Nicht giftig.
6) Gips (Frauenis, Marienglas, Mabaster). Schwefelsaures Cal- cium mit Wasser, seltener ohne Wasser (Anhydrit).	Unverändert.	Desgl.	Giebt im Kolben Wasser; sonst wie Schwerspath.	Löst sich etwas in Wasser; die Lösung trübt sich durch sal- petersaures Baryum und oxalsaures Ammonium. Nicht giftig. Thon mit Ko- baltlösung gegläht blau; Talk fñhlt sich fettig an u. ist blättrig. Nicht giftig.
7) Thon (China clay) und Talk.	Unverändert.	Desgl.	Desgl.	

Bleiweiß, welche Mischung auf die bis 60° erwärmte Bruchfläche aufgetragen wird und nach 1 bis 1½ Tagen ausgetrocknet ist); als äußerliches Heilmittel in der Medicin: Bleiweiß- oder Froschlaichpflaster, Emplastrum Cerussae, entsteht durch Kochen von 10 Th. sehr fein gepulverter Glätte und 25 Th. Olivenöl in einem kupfernen Kessel unter stetem Umrühren und bisweiligem Einschütten von 18 Th. sehr fein gepulvertem Bleiweiß, abermaliges Kochen unter mäßigem Zusatz von warmem Wasser bis zur Pflasterconsistenz; weniger leicht hart wird das Pflaster, wenn in ein erhitztes Gemisch von 100 Oelsäure und 5 Wasser 125 Bleiweiß eingerührt werden. Bleiweißsalbe, Unguentum Cerussae, durch Zusammenmischen von 2 Th. Schweineschmalz und 1 Th. fein gepulvertem Bleiweiß; durch Zusatz von 5 Proc. gepulvertem Kampher zur Bleiweißsalbe entsteht ein ferneres Präparat, Unguentum Cerussae camphoratum.

Als Ersatzmittel für Bleiweiß¹⁾ sind als die

¹⁾ Chem. Ztg. 1878, Nr. 40, 48.

Gesundheit nicht schädigend u. a. Griffith's Zinkweiß [Lithopon, Zinkolithweiß, ein Gemenge von schwefelsaurem Baryum und Schwefelzink], z. B. in einer Fabrik zu Schöningen mittelst Unterharzer Zinkvitriols dargestellt], geglähte Infusorienerde (Emailfarbe, enamel paint) und Permanentweiß (schwefelsaures Baryum) empfohlen¹⁾.

¹⁾ Literatur über Bleiweiß. Geschichte: Polyt. Journ. 235, 71. — Darstellung: Wagner in Polyt. Journ. 7, 474; Grobes, ibid. 25, 246; Rebout, ibid. 32, 120; Clark, ibid. 49, 445; Torajja, Wood und Gannal, ibid. 54, 127; Gentele, ibid. 63, 196 (sehr ausführlich); Maugham, ibid. 68, 131; Watt, ibid. 70, 67; Hemming, ibid. 70, 317; Kolland, ibid. 70, 381; Button, ibid. 71, 34; Benjon, ibid. 74, 223; Head, ibid. 74, 223; Cory, ibid. 75, 386; Richardson, ibid. 112, 204; Rodgers, ibid. 115, 443; Kostaing, ibid. 155, 372; Douf, ibid. 175, 220; Lange, ibid. 180, 146; Spence, ibid. 182, 225; Girard, ibid. 189, 84; Major, ibid. 195, 271; Brammer, ibid. 196, 146; Dale, ibid. 197, 187; Pally in Jahresber. d. chem. Technol. 5, 250; Fell, ibid.

Salpetersaures Blei (Bleinitrat), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ mit 67,03 PbO und 32,97 N_2O_5 . Darstellung. Man trägt fein präparirte Bleiglätte oder Carbonat so lange unter Umrühren in erwärmte verdünnte Salpetersäure ein, als dieselbe noch gelöst wird, erhitzt die Lösung in einem Bleifessel durch Dampf zum Kochen, fügt Salpetersäure bis zur sauren Reaction zu, läßt klären und zieht die Lauge noch heiß auf große Gefäße von Steingut über, wo dann beim Erkalten durchsichtige, gut ausgebildete Krystalle (Oktaeder oft mit abgestumpften Ecken) anschießen. Man gießt die Mutterlauge ab und verdunstet diese von Neuem. Man kann die Mutterlauge fast bis zum letzten Tropfen verarbeiten, da ein geringer Gehalt von salpetersaurem Kupfer, wodurch die Lauge bei Anwendung kupferhaltiger Glätte grün gefärbt erscheint, durch Abwaschen oder durch einmalige Umkrystallisation

zu entfernen ist. — In englischen Fabriken¹⁾ wird Blei in steinernen Cisternen mit Hilfe von Dampf in Salpetersäure gelöst, den man in letztere durch ein Thonrohr einströmen läßt. Die hinreichend stark gemachte Lösung wird sofort zur Krystallisation in steinernen Gefäßen hingestellt und die Mutterlauge in Thonschüsseln auf einem Sandbade abgedampft. Die sich ausscheidenden Krystalle schöpft man mit einem Holzspatel aus, läßt sie auf einer geeigneten steinernen Unterlage ablaufen und krystallisirt sie nochmals um. — Als Nebenproduct erfolgt das Salz bei Darstellung von Bleisuperoxyd aus Mennige mittelst Salpetersäure in den abfallenden Lauge und Waschwässern.

Eigenschaften. Das salpetersaure Blei krystallisirt sehr leicht und liefert ausnehmend schöne, regelmäßige, mit salpetersaurem Baryum isomorphe Krystalle, die entweder scharfe Oktaeder oder Oktaeder mit Würfel Flächen sind, von 4,4 bis 4,5 spec. Gew. Im ersteren Falle bei schwach saurer Lösung ist das Salz gewöhnlich wasserhell, im letzteren Falle dagegen bei neutraler Lösung undurchsichtig. Es lösen sich nach Karsten 1,99 Th. bei 17,5°, nach Kopp 1,71 Th. bei 22,3°, nach v. Hauer 1,79 Th. bei 19 bis 20°, nach Kremer 2,07 Th. bei 10° in Wasser; in verdünnter Salpetersäure und 90 proc. Alkohol ist es schwer löslich, in concentrirter Salpetersäure und absolutem Alkohol unlöslich. Metallisches Blei kann daher nicht in concentrirter Salpetersäure gelöst werden. Es existiren eine Reihe von basisch salpetersauren Bleisalzen, die in technischer Beziehung aber kein großes Interesse bieten. Beim Erhitzen zur Rothgluth decrepirt und schmilzt das Salz und zerlegt sich dann in PbO , NO_2 und Sauerstoff. Im reinen Zustande löst sich das Salz völlig in destillirtem Wasser; nach dem Ausfällen des Bleioxydes durch Schwefelsäure aus der verdünnten Lösung bleibt beim Verdunsten des Filtrats auf Platinblech kein fester Rückstand und mit Ammoniak färbt sich das Filtrat nicht bläulich und mit Rhodankalium nicht roth. Mit Bleioxyd und Wasser gekocht, bildet sich ein basisches Nitrat, welches sich in weißen Nadeln abscheidet.

Anwendung. In der Färberei, zum Zeugdruck, zur Darstellung von Maler- und Lackfarben, sowie in chemischen Laboratorien von Untersalpetersäure; bei der Zündholzfabrikation, als Perlmutterbeize für Horn (Kämme etc.), als Oxydationsmittel bei der Fuchsinfabrikation etc. In Silberbädern vermehrt das Bleinitrat die Empfindlichkeit der darin präparirten Platten. Silberglimmendes Papier, Jagdpapier, wird dadurch erhalten, daß man dünnes Papier mit äußerst dünnem, mit salpetersaurem Blei und -Kalium gesättigtem Gummischleim bemalt und das Papier trocknen läßt. Soll an bestimmten Stellen ein Knallen erfolgen, so ist hier mit dünnem Gummischleim eine nadelpopfsgröße Menge Knallquecksilber oder Knallsilber anzubringen. Winterlandschaften im Glase erhält man durch Eingießen einer 25 proc. Lösung von salpetersaurem Blei in ein kleines Trinkglas, etwa 5 cm hoch, Zusatz bohnen großer Stücke sub-

1868, S. 331; Bartlett in Gen. ind. 40, 272; Lake, ibid. 1870, S. 245; Puijant in Deutsche Industrie-Zeitung 1869, S. 436; Grüneberg in Polyt. Centralbl. 1860, S. 1404; v. Weise in Polyt. Journ. 208, 434. Englische Methode in Illustrierte Gewerbe-Zeitung 1869, S. 247, 455. Wirkung eines Kupfergehaltes in Polyt. Centralblatt 1871, S. 858. Lachmann und Reichensbach, Farbewaaren, Chemikalien- und Drogen-Runde 1851; Gentile, Farbensabrikation 1860, S. 141; Schützenberger, Die Farbstoffe 1868, I, 201; Mierziński, Die Erds-, Mineral- und Lackfarben etc., Weimar 1881. Precht's techn. Encyclop. 2, 455; 21, 497; Brumlen in Chem. Znd. 1878, Nr. 7, 9; Polyt. Journ. 236, 71, 259, 193; Martin in Chem. Zeitung 1879, Nr. 12 u. 32; Keri u. Biedermann, Repert. der techn. Literatur; Polyt. Journ. 235, 71; 237, 244; 238, 168 (Literatur und Beschreibung der neueren Verf. nach Fischer). Jahresber. d. chem. Technol. 1882, S. 451 (Thompson). — Zusammenfegung: Mulder, Journ. f. prakt. Chem. 19, 70; Hochstetter, ibid. 26, 338; Link in Ann. Chem. 46, 232; Philipps in Pharm. Centralblatt 1852, S. 156. — Rothfärbung: Baker in Polyt. Journ. 193, 435; Hampe in Berg- u. hüttenm. Ztg. 1871, S. 144; Vouhy, ibid. S. 150; Bannow und Krämer in Ber. chem. Ges. 5, 545; Lorscheid, ibid. 1873, S. 21; Polyt. Journ. 212, 223 (Wittstein); Berg- u. hüttenm. Ztg. 1882, S. 525; Stein, Zur Theorie der Körperfarben, Journ. für prakt. Chem. [2] 4, 276. — Polizeiliche Vorschriften: Polyt. Journ. 19, 510; 30, 156; 112, 317; Polyt. Centralbl. 1850, S. 179, 236; Ann. d. min. 1864, 5, 3; Pappenheim, Sanitätspolizei; Chem. Ztg. 1886, Nr. 34. Bleigehalt der Luft in Fabriken in Polyt. Journ. 58, 433; Trodnen der Delanstriche in Polyt. Centralbl. 1852, S. 526; Anreiben mit Del in Polyt. Centralbl. 1870, S. 571, Hannov. Mittheil. 1867, S. 57. — Prüfung: Chandler in Polyt. Centralblatt 1870, S. 157; Storer in Polyt. Journ. 196, 340; Stein, ibid. 137, 128; Volley, chem. techn. Untersuchungen 1874, S. 303; Post, chem. techn. Analyse 1881, S. 971; Dammmer, Legion der Verfälschungen 1887, S. 122. — Apparate zur Bleiweißfabrikation (Walzwerke, Mühlen, Sieborrichtungen etc.): Lefebre in Polyt. Centralbl. 1853, S. 36, 112; Chandelon in Monit. scient. 1862, p. 272; Bleiweißmühle zu Königssee in Thüringen in Journ. f. Mühlenbau 1864, S. 3; Mühlen in Gentile's Farbensabrikation S. 153; Mechan. Arbeit des Bleiweißklopfens in Polyt. Journ. 127, 186. — Deckvermögen der Bleiweißsorten: Polyt. Journ. 14, 320; 33, 481; 71, 79; 74, 223. — Empfindlichkeit gegen Schwefelwasserstoff in Polyt. Journ. 190, 253. — Treumann über Farbenanstriche, Lacküberzüge und die zu deren Herstellung verwendeten Utensilien in Glaser's Ann. f. Gewerbe und Bauwesen 1885, Nr. 199, S. 125. — Einrichtung von Fabrikflächen in Thonind.-Ztg. 1886, S. 15.

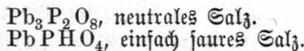
¹⁾ Polyt. Journ. 190, 40.

limirten Salmiaks, bis der Glasboden davon bedeckt ist, und einige Stunden stehenlassen.

Phosphorsaures Blei (Bleiphosphat). Vorkommen. Kommt in der Natur unter dem Namen Grünbleierz oder Pyromorphit, $3 Pb_3P_2O_8 + PbCl_2$, vor, in welchem sich häufig isomorphe Beimischungen von $Pb_3As_2O_8$ oder $Ca_3P_2O_8$ finden (S. 1491). Es enthält stets mehr oder weniger Chlorblei, wie zuerst von Wöhler nachgewiesen wurde, außerdem ist häufig ein Theil der Phosphorsäure durch Arsensäure vertreten. Seine Zusammensetzung geht aus folgenden Analysen hervor:

	Aus Böhmen	Aus Cornwall
nach Karsten		
Phosphorsaures Blei . . .	89,268	89,110
Chlorblei	9,918	10,074
Phosphorsaures Calcium . .	0,771	0,682
Fluorcalcium	0,137	0,130
	100,000	100,000
Von Eschovrau nach Wöhler		
Bleioxyd	82,29	
Phosphorsäure	15,73	
Chlor	1,98	
	100,00	

Darstellung und Eigenschaften. Künstlich lassen sich zwei Verbindungen der gewöhnlichen Phosphorsäure mit dem Bleioxyd darstellen, sie sind:



Die erstere entsteht, wenn man essigsaures Blei mit phosphorsaurem Natrium im Ueberschuß vermischt, einige Zeit digeriren läßt und den abfiltrirten Niederschlag bei 150° trocknet. Das Filtrat enthält freie Essigsäure, weil 3 Aeq. Essigsäure an der Zersetzung theilnehmen, von denen aber nur 2 Aeq. im phosphorsauren Natrium Basen finden. Der weiße pulverige Niederschlag schmilzt vor dem Löthrohr und giebt $Pb_2P_2O_7$ nebst reducirtem Blei. Leicht löslich in Kalilauge, ziemlich leicht löslich in salpetersäurehaltigem Wasser¹⁾, unlöslich in essigsäurehaltigem; Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff scheiden das Blei daraus ab.

Die zweite Verbindung entsteht, wenn eine siedende Lösung von salpetersaurem Blei mit Phosphorsäure vermischt wird. Der glänzend weiße Niederschlag schmilzt vor dem Löthrohr ohne Reduction, die Perle zeigt nach dem Erkalten Facetten (sogenannte Polyeder) und besteht aus $Pb_2P_2O_7$ (Pyrophosphat) bei demselben Verhalten gegen Lösungsmittel, wie das vorige Salz. Das Metaphosphat, PbP_2O_6 , ist ein weißer Niederschlag.

Aus Bleiphosphaten wird durch Kohle, schwarzen Fluß, sowie durch Eisen oder Eisenoxyd und Kohle leicht das Blei abgetrennt. Bleiphosphat und Schwefelblei setzen sich in der Hitze nicht um.

Das 3 Aeq. Bleioxyd haltende Salz verbindet sich mit verschiedenen anderen Salzen, so namentlich mit

salpetersaurem Blei, mit Chlorblei und mit Bleioxychlorid. Das Grünbleierz ist eine solche Verbindung.

Schwefelsaures Blei (Bleisulfat), $PbSO_4$ mit 73,54 PbO und 26,46 SO_3 . Vorkommen. Findet sich in der Natur als Bleivitriol oder Anglesit, (S. 1491), nach Klaproth von folgender Zusammensetzung:

	Von Anglesa	Von Wankochhead
Bleioxyd	71,0	70,50
Schwefelsäure	24,8	25,75
Wasser	2,0	2,25
Verlust	2,2	1,50
	100,0	100,00

Darstellung. Krystallisirt bildet sich das schwefelsaure Blei häufig in den letzten Kammern der Schwefelsäurefabriken; hier waltet die salpetrige Säure bedeutend vor, sie oxydirt das Blei und es entsteht schwefelsaures Blei. Concentrirte Schwefelsäure greift das Blei in der Hitze an (S. 1631).

Man erhält dasselbe durch Schmelzen löslicher Sulfate und Chlorblei und Auslaugen; beim Vermischen wässriger Bleilösungen mit Schwefelsäure oder schwefelsauren Salzen; bei Anwendung von salpetersaurem Blei findet sich in dem Sulfat stets etwas Nitrat. Als Nebenproduct erfolgt dasselbe in größeren Mengen in Rattundruckereien, bei der Bereitung von essigsaurem Thonerde mittelst Alauns und essigsauren Bleies (auch von essigsaurem Eisenoxyd) entstanden. Das Product erfolgt dabei meist in Teigform von mehr oder weniger braunrother Farbe, welche von dem zur Zersetzung angewandten holzessigsauren Blei herrührt. Zur Reinigung zerührt man die Masse unter Wasserzusatz und läßt dieselbe durch ein Sieb in ein anderes Gefäß laufen. Auf trockenem Wege entsteht dasselbe beim Rösten von Bleiglanz (S. 1512) und findet sich als ein wesentlicher Bestandtheil im Rauche von Bleisflammöfen (S. 1539), im Bartlettbleiweiß u. a.

Lewis stellt dadurch statt Bleiweiß zu verwendendes Bleisulfat her, daß bei Bleihüttenprocessen erhaltener Bleirauch über eine Generatorgasflamme oder durch eine erhitzte Retorte bei Luftzutritt geleitet wird.

Eigenschaften. Das Bleisulfat schmilzt erst in starker Glühitze, ist von allen Sulfaten der eigentlichen Metalle das beständigste und verliert erst in hohen Temperaturen, z. B. in Weißglühitze, bis 20 Proc. seiner Schwefelsäure. Weniger flüchtig als Schwefelblei findet sich dasselbe im Bleirauche und ist erst zumeist durch Drydation der Dämpfe von letzterem entstanden. Bei Gegenwart von Kiefelsäure und Thon wird die Schwefelsäure leicht ausgetrieben, dieselbe zerfällt in schweflige Säure und Sauerstoff. Alkalicarbonate und Kalk scheiden Bleioxyd in der Glühitze ab. Dasselbe schmilzt mit Bleioxyd, Chlorblei, Fluorcalcium, Sulfaten von Baryum und Calcium leicht zusammen und giebt mit Borax eine durchsichtige gelbe Masse. Beim Erhitzen mit Kochsalz bilden sich unter Entweichen von Chlorbleidämpfen Alkalisulfate, welche Reaction zur Erzeugung von Natriumsulfat für die Sodafabrikation empfohlen ist, aber wegen Unbeständigkeit der Zersetzung sich als un-

¹⁾ Löslichkeit der Bleiphosphate und Arseniate in Salpetersäure in Ber. chem. Ges. 9, 189; Zeitschr. f. analyt. Chem. 19, 351.

praktisch bewährt hat. Beim Glühen mit überschüssiger Kohle entsteht Schwefelblei ($\text{PbSO}_4 + 2\text{C} = \text{PbS} + 2\text{CO}_2$), bei Mangel an Kohle ein Gemenge desselben mit Sulfat ($2\text{PbSO}_4 + 2\text{C} = \text{PbSO}_4 + \text{PbS} + 2\text{CO}_2$), welches bei stärkerem Glühen durch Wirken beider auf einander metallisches Blei oder Bleiorzhd giebt, je nach der Menge der anwesenden Kohle ($\text{PbSO}_4 + \text{PbS} = 2\text{Pb} + 2\text{SO}_2$; $3\text{PbSO}_4 + \text{PbS} = 4\text{PbO} + 4\text{SO}_2$), welche Reactionen bei der Bleigewinnung in Flamm- und Herdöfen (S. 1541) eine wichtige Rolle spielen. Beim Erhitzen in Wasserstoff entsteht unter Entweichen von Wasser und schwefliger Säure ein Gemenge von Blei und Schwefelblei ($2\text{PbSO}_4 + 6\text{H}_2 = \text{Pb} + \text{PbS} + \text{SO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$), dann daraus metallisches Blei ($\text{PbS} + \text{H}_2 = \text{Pb} + \text{H}_2\text{S}$). Beim Zusammenschmelzen mit Schwefelkies und Kieselsäure scheidet sich Blei aus ($5\text{PbSO}_4 + 2\text{FeS}_2 + x\text{SiO}_2 = 5\text{Pb} + 2\text{FeO} + x\text{SiO}_2 + 9\text{SO}_2$), desgleichen beim Schmelzen mit Kohle, Flußspath und Kreide. Kohlenoxydgas giebt je nach der angewandten Temperatur und den auf einander wirkenden Massen variable Gemenge von Blei, Schwefelblei und selbst Bleiorzhd. Von Eisen nur unvollständig zerlegbar, scheidet Chantalium in Schmelzhitze alles Blei aus dem Sulfat ab; kohlen-saure Alkalien geben beim Schmelzen Bleiorzhd.

Das schwefelsaure Blei ist in Wasser fast unlöslich (löslich in 22800 Th.), desgleichen in Chlorwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur, nach dem Erhitzen damit scheiden sich aber aus der Lösung krystallinische Schuppen von Chlorblei ab.

Nach Rowdell löst sich 1 Th. schwefelsaures Blei in

Thellen Salzsäure vom spec. Gewicht		entsprechend O.H.
681,89	1,05	10,60
281,73	1,08	16,31
105,65	1,10	22,01
47,30	1,23	27,52
35,02	1,15	31,60

Weil in concentrirter Salpetersäure beim Erhitzen etwas löslich, muß man bei quantitativer Fällung des Bleies aus salpetersauren Lösungen die Flüssigkeit bis zur Entfernung der Salpetersäure mit Schwefelsäure erhitzen, dann verdünnen und Alkohol hinzufügen, bevor filtrirt wird. Am wenigsten löslich ist das Sulfat in verdünnter Schwefelsäure, dagegen mehr oder weniger leicht löslich¹⁾ in vielen Salzlösungen, namentlich in ammoniakalischen Salzen, besonders der Essig-²⁾, Weinstein- und Schwefelsäure, auch in essigsaurem und unterschwefligsaurem Natrium, in Lösungen der essigsauren Salze von Manganoryhd, Zinkoryhd, Nickeloryhd, Kupferoryhd und in Bleieffig, nicht aber in essigsaurem Quecksilberoryhd, Silberoryhd und Bleizuckerlösung. Kohlen-saure Alkalien in Lösung wandeln das Sulfat schon bei gewöhnlicher Temperatur in Carbonat um (Unterscheidung von schwefelsaurem Baryum). Breitet man auf einer Zinkplatte (Eisen verhält sich ebenso) einen Brei von Sulfat und Wasser etwa 26 cm hoch aus, legt eine

Zinkplatte darauf und stellt die Tafeln etwas schräg in eine Kochsalzlösung ein, so hat sich nach 9 bis 10 Tagen alles Blei in Schwammform reducirt. Der Schwamm läßt sich zu einer biegsamen Bleitafel pressen, welche, weil sie sehr leicht Eindrücke annimmt, zu Abformungen benutzt werden kann. Alkalkalien lösen das Sulfat auf (Unterscheidung von den schwefelsauren alkalischen Erden, welche auch durch Schwefelammonium nicht geschwärzt werden); durch Ammoniak verliert dasselbe seine weiße Farbe nicht (schwefelsaures Quecksilberoryhd wird schwarz). Mit einer Auflösung von chromsaurem Kalium zusammengerieben entsteht Chromgelb. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium erzeugen schwarzes Schwefelblei damit.

Anwendung. Man verwendet das Bleisulfat theils als Zusatz zum Bleiweiß, wozu es sich aber nicht gut eignet, da es nur ein sehr geringes Deckvermögen hat, theils reducirt man es wieder, indem man es mit Bleiglanz im Flammofen erhitzt (S. 1541), oder mit Kieselsäure verschlackt und das Bleisilicat durch ein reducirend-solvirendes Schmelzen mit eisenhaltigen Zuschlägen im Schachtofen zerlegt (S. 1559), oder das Sulfat mit 67 Proc. kohlen-saurem Calcium, 12 bis 16 Proc. Kohle und 37 Proc. Flußspath schmilzt, oder indem man es nach gelindem Auspressen zwischen zwei Zinkplatten legt und diese in mit etwas Schwefelsäure vermischtes Wasser taucht. Es reducirt sich schwammförmiges metallisches Blei und bildet sich Zinkvitriol. Ersteres wird entweder zur Bleiweißfabrikation verwandt oder man schmilzt es zu einem vorzüglich reinen Blei um.

Es sind außerdem noch manche andere Verwendungsarten des schwefelsauren Bleies empfohlen worden: Nach Bleyer soll man es mit Wasser und Gußeisen-Feilspänen auf 70 bis 80° erwärmen, wobei es sich zu Eisenvitriol und metallischem Blei umsetzt. — Nach Reßler digerirt man es mit Gaswasser, welches kohlen-saures Ammonium und Schwefelammonium enthält; letzteres entfernt man zuerst, indem man das Gaswasser mit einer geringen Menge von schwefelsaurem Blei behandelt, welche fast vollständig in Schwefelblei und schwefelsaures Ammonium verwandelt wird; das schwefel-freie Wasser dient dann zur Zerlegung des übrigen Bleisalzes. — v. Seckendorff behandelt das schwefelsaure Blei mit Kochsalz und Salzsäure, wobei schwefelsaures Natrium und Chlorblei entstehen, die durch Krystallisation getrennt werden; das Chlorblei wird durch Behandlung mit Gips wieder in schwefelsaures Blei verwandelt, so daß ein und dieselbe Menge des Bleisalzes dazu dienen kann, unendlich große Mengen der Schwefelsäure des Gipses auf Natron zu übertragen. Im Wesentlichen dasselbe Verfahren ist später von Röchlin empfohlen worden, jedoch mit dem Unterschiede, daß er das Chlorblei zu Metall reducirt. — Nach Krafft soll man das schwefelsaure Blei mit essigsaurem Baryum zersetzen, wobei sich essigsaures Blei, Bleizucker und schwefelsaures Baryum bilden. — Nach Davy und Becquerel verwendet man das schwefelsaure Blei mit Zink in galvanischen Batterien. — Wichmann stellt daraus reines eisensfreies Bleiorzhd für Glasuren dadurch her, daß Natrium-Natronlauge von 28 bis 30° B., von etwa 1,25

¹⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 13, 60.

²⁾ Polyt. Journ. 210, 475; Zeitschr. f. analyt. Chem. 13, 137.

spec. Gew., in einem eisernem Kessel zum Sieden gebracht und das Sulfat so lange eingetragen wird, daß die Flüssigkeit überschüssiges Natrium enthält. Beim Ueberschöpfen der Lösung in Wasser setzt sich das entstandene, aus feinen Krystallschuppen bestehende Bleioxyd ab und beim Eindampfen des Waschwassers erhält man ein Thonerde, Bleioxydnatron, essigsaures Natrium und Kochsalz enthaltendes Glaubersalz, welches sich für Krystallglasfabrikation sehr eignet. Krafft erhielt durch Zusammenschmelzen von solchem Glaubersalz, Sand und Kohle ein schönes Glas. — Zur Darstellung von rasch trocknendem Leinölnirniß, indem man Leinöl mit dem Sulfat zusammenreibt und mehrere Tage öfters schüttelt. — Zur Mennigebereitung (S. 1671). — Fell erzeugt dasselbe als Farbe durch Rosten von möglichst reinen Bleierzen, Lösen in verdünnter Salpetersäure, Füllen von Bleisulfat mit Schwefelsäure, aber nicht im Ueberschuß, Erhitzen des Sulfates während 2 bis 3 Stunden mit 2 bis 3 Proc. einer alkalischen Lösung, Waschen und Trocknen.

Kieselsaures Blei (Bleisilicat). Darstellung. Schon bei einer Temperatur, in welcher das Bleioxyd weich wird, verbindet sich dasselbe mit Kieselsäure. Bringt man ersteres vollständig in Fluß, so schwimmt die Kieselsäure leicht darauf, verbindet sich damit weniger leicht, als im teigartigen Zustande, und die Masse der Schmelztiegel wird stark angegriffen. Solche Silicate werden z. B. dargestellt behufs der Flintglasfabrikation aus Mennige, feinem Quarzsand und Kali, bei Hüttenprocessen zur Zerlegung von Bleisulfaten u. a. Auf nassem Wege entsteht Bleisilicat durch Vermischen von Wasserglaslösungen mit Bleisalzlösungen.

Eigenschaften. Die schmelzbaren Bleisilicate sind mehr oder weniger gelb je nach dem Bleigehalt, braun bei einem Eisengehalt, grün bei Kupferoxydgehalt, roth bei Kupferoxydulgehalt, stark roth bis schwarz bei Manganoxydulgehalt; in der Hitze können die Farben niirciren; die glasigen brechen das Licht stark, besitzen einen lebhaften Glanz und sind je nach ihrem Bleioxydgehalt mehr oder weniger schmelzbar. Während nach Beck¹⁾ das Singulosilicat Pb_2SiO_4 dünnflüssig wie Wasser beim Ausgießen fließt, so läßt sich eine Verbindung von Singulo- und Bisilicat, $Pb_2SiO_4 + 2PbSiO_3 = Pb_4Si_3O_{10}$, kaum vollständig ausgießen, und Verbindungen von $Pb_2Si_9O_{20}$ oder $PbSi_6O_{13}$ schmelzen nicht mehr vollständig; sondern geben weiße porzellanartige, homogene, bei noch mehr Kieselsäure aber weiße poröse Massen mit unverbundener Kieselsäure. Die nicht über das dreifache Silicat $PbSi_3O_7$ hinausgehenden Verbindungen sind glasig und durchscheinend und verändern sich in Schwefelwasserstoff nicht oder nur wenig, während die porzellanartigen und porösen sich sehr bald schwärzen.

Beim Erhitzen mit Schwefel zeigt sich die Bleireduction als eine begrenzte; Schwefeleisen setzt sich damit zu Schwefeleisen, schwefliger Säure und Blei

um (S. 1559). Mit Holzkohle erhitzt, entsteht ein Bleikönig und ein strengflüssiges Silicat; die ganze Menge Blei wird nur ausgehoben beim Zusammenschmelzen des Silicates mit einer festen kohlenstoffhaltigen basischen Substanz, deren Base mit Kieselsäure eine flüssige Verbindung giebt, z. B. kohlen-saures Alkali. Kohlen-saures Calcium bei Gegenwart von Kohle veranlaßt keine vollständige Bleiabscheidung. Metallisches Eisen setzt sich mit Bleisilicat, wenn dasselbe nicht zu hoch silicirt und überall noch geschmolzen ist, zu Eisenoxyd-silicat und Blei um; dieselbe Reaction findet, aber in höherer und anhaltenderer Temperatur, beim Erhitzen des Silicates mit Eisenoxyd und Kohle statt. Schwefelblei und Bleisilicat setzen sich nur unvollständig um, indem das Silicat um so strengflüssiger wird, je mehr Blei sich abscheidet. Bleihaltige Gläser laufen vor dem Löthrohr sowohl in der Drydations- als, wie in der Reductionsflamme schwarz an¹⁾.

Anwendung. Zur Darstellung von Gläsern (Krystallglas, Flintglas, Straß²⁾) und Flüssigkeiten für Porzellan- und Glasmalerei, für Email, für Töpferglasuren³⁾, zum Unverbrennlichmachen der Gewebe, indem man dieselben in verdünntem Bleieffig einweicht, ausringt, 5 bis 6 Stunden der Luft aussetzt, durch eine verdünnte Natronwasserglaslösung zieht, ausringt und an der Luft trocknet etc.

Antimon-saures Blei, $PbSb_2O_6$. Darstellung. Findet technische Verwendung als gelbe Farbe, die unter dem Namen Neapelgelb⁴⁾ bekannt ist. Man stellt es nach Brunner dar, indem man 1 Th. chemisch reinen Bredweinstein innig mit 2 Th. salpetersaurem Blei und 4 Th. Kochsalz mischt, das Gemenge in einem heftigen Tiegel schmilzt und es zwei Stunden lang in mäßiger Rothgluth hält. Nach dem Erkalten wird die feste Masse vom Tiegel getrennt und mit Wasser ausgezogen, wobei das Kochsalz sich löst und das antimon-saure Blei sich zu einer feinpulverigen Masse vertheilt. Dieses tritt aber nur ein, wenn man nicht zu stark gegläht hat, im entgegengesetzten Falle bleibt eine harte feste Masse zurück. War die Hitze eben nur bis zum Schmelzen hinreichend, so zieht die Farbe in Orange, bei stärkerem Feuer ins Citronen- und Schwefelgelbe. 2 Th. Bredweinstein, 8 Th. Kochsalz und 4 Th. salpetersaures Blei geben bei starker Hitze geschmolzen nahezu 3,5 Th. Neapelgelb. Durch Behandlung mit sehr verdünnter Salzsäure kann man der Farbe überschüssiges Bleioxyd entziehen, um sie tiefer und intensiver zu machen. — Wohlfeiler, aber nicht so schön erhält man das Neapelgelb durch Mischen von 2 Th. einer aus gleichen Theilen Blei und Antimon gebildeten Legirung oder auch gepulverten Buchdruckerlettern mit 3 Th. Sal-

¹⁾ Jahresber. d. chem. Technol. 1874, S. 557 (Müller).

²⁾ Geschichtliches über Bleiglas in Rarmarisch, Geschichte der Technologie 1872, S. 524.

³⁾ Prüfung von bleihaltigen Glasuren in Jahresber. d. chem. Technol. 1865, S. 451; 1869, S. 353; 1870, S. 315; 1877, S. 585; 1881, S. 508; 1883, S. 615.

⁴⁾ Polyt. Journ. 28, 224; 46, 435; 63, 379. Eisenzeitung 1886, Nr. 43.

¹⁾ Percy-Kammelsberg's Metallurgie des Bleies 1872, S. 19.

peter und 4 Th. Kochsalz; die Mischung wird geglüht und dann gewaschen. 6 Th. Legirung, 9 Th. Salpeter und 18 Th. Kochsalz liefern $7\frac{3}{16}$ Th. Neapelgelb. — Nach der Pariser Methode werden 12 Th. Antimon calcinirt und mit 8 Th. Mennige und 4 Th. Zinkoxyd zusammengerieben, dann geschmolzen. — Nach anderen Vorschriften bereitet man es, indem man 3 Th. Bleiweiß, 1 Th. unlösliches antimonfaures Kalium (Antimonium diaphoreticum), $\frac{1}{2}$ Th. Salmiak und $\frac{1}{8}$ Th. Maun etwa 3 Stunden zur Rothgluth erhitzt und auswäscht, oder 16 Th. graues Schwefelantimon, 24 Th. Blei, 1 Th. Kochsalz, 1 Th. Salmiak zuerst gelinde, dann einige Stunden lang stärker an der Luft glüht und den Rückstand auswäscht. Mit Antimon gelb wird eine antimonfaure Blei enthaltende Farbe bezeichnet, welche durch Schmelzen von Schwefel, Antimon, Wismuth und Salpeter, dann Zusatz von Bleiglätte und Salmiak erhalten wird.

Anwendung. Das Neapelgelb (Jaune de Naples, Neaple Yellow, Gialliolino) ist eine der schätzbaren Farben für die Del-, Glas-, Porzellan- und Steingutmalerei wegen Dauerhaftigkeit und Vermischbarkeit mit anderen Farben, kann aber als Malerfarbe mit Chromgelb nicht rivalisiren. Das echte Product wurde lange Zeit ausschließlich aus Italien unter dem Namen Gialliolino bezogen, bis Brunner die obige Darstellungsmethode lehrte, welche immer eine gute Farbe, wenngleich von etwas verschiedener Schattirung liefert. Die Farbe besteht nach Einigen aus antimonfaurem Blei, nach Anderen aus antimonigsaurem Blei (auch wohl Zinkoxyd) und Chlorblei.

Es kommen auch Gemenge von Bleiweiß und Cadmiumgelb unter dem Namen Neapelgelb in den Handel.

Chromsaures Blei (Bleichromat). Neutrales und basisches Salz. Das neutrale Salz, $PbCrO_4$ mit 68,89 Bleioxyd und 31,11 Chromsäure, findet sich in der Natur als Rothbleierz (Kalkochrom, Krokoit) und erfolgt in Gestalt eines schön gelben Niederschlages (Chromgelb) beim Vermischen einer Bleisalz-Lösung mit einer Auflösung von neutralem oder saurem chromsaurem Kalium. Wird das neutrale Salz mit feingeschlemmter Bleiglätte digerirt oder mit Alkalkalien oder Aegkalk erwärmt, so wird denselben die Hälfte Chromsäure entzogen und es entsteht rothes basisch chromsaures Blei (Chromroth), Pb_2CrO_5 mit 81,7 Bleioxyd und 18,3 Chromsäure, und neutrales chromsaures Alkali (das Mineral Melanochroit besteht aus $Pb_3Cr_2O_9$). Genügt die Menge des angewandten Alkalis zc. nicht, um das neutrale chromsaure Blei völlig in basisches umzuwandeln, so entstehen Gemenge von neutralem und basischem Salz von orangegelber Farbe (Chromorange), welche sowie die übrigen als Farben Verwendung finden. Als solche werden auch Verbindungen des neutralen chromsauren Bleies mit schwefelsaurem Blei in verschiedenen Verhältnissen erzeugt, nämlich $PbCrO_4 + PbSO_4$ und $PbCrO_4 + 2PbSO_4$.

Darstellung des neutralen chromsauren Bleies (Chromgelbs) im Großen. Man zersetzt

entweder 1 Mol. eines Bleioxydsalzes mit 1 Mol. neutralem oder 2 Mol. eines Bleioxydsalzes mit 1 Mol. saurem chromsaurem Kalium. Für die feinsten Sorten wählt man das essigsaure Blei und vermischt eine verdünnte Lösung von 100 Th. desselben mit 50 Th. einer ebenfalls verdünnten Lösung von gelbem chromsaurem Kalium oder mit 40 Th. rothem chromsaurem Kalium. Der gelbe Niederschlag setzt sich rasch ab und wird mit Wasser so lange gewaschen, als dieses noch lösliche Salze aufnimmt. Man sammelt die Farbe dann auf leinenen Tüchern, läßt den Rest des Wassers abtropfen und trocknet bei gelinder Wärme. Die trockene Masse schneidet man in längliche viereckige Stücke und bringt sie in dieser Form in den Handel. — Billiger verfährt man, erhält aber Farben von minderm Feuer und geringerer Reinheit, wenn man, nach Liebig, zur Darstellung schwefelsaures Blei oder Chlorblei anwendet; das erstere kann man von Rattundruckereien oder Färbereien billig beziehen, da es ein Nebenproduct bei der Darstellung der essigsauren Thonerde ist, welche in diesen Anstalten in großer Menge gebraucht wird. Je nach der Qualität der darzustellenden Farbe wendet man dann mehr oder weniger rothes chromsaures Kalium auf eine gewisse Menge des Bleisalzes an, da bei einem Rückstande von unzerseztem schwefelsaurem Blei die Farbe heller ausfällt. Kuhlmann und Winterfeld¹⁾ ersetzen Bleisulfat durch Bleiweiß; man fällt eine Lösung von 33 Th. essigsaurem Blei in 100 Th. reinem kaltem Wasser mit einer Lösung von 22 Th. kohlensaurem Natrium in 60 Th. Wasser, läßt absetzen, zieht die klare Flüssigkeit ab, gießt auf den Niederschlag eine Lösung von $17\frac{1}{2}$ Th. neutralem chromsaurem Kalium in 50 Th. Wasser, rührt häufig um, wäscht mit Wasser gut aus, filtrirt, preßt und trocknet das Präparat. Zur vollständigen Zersetzung von 100 Th. Chlorblei sind nach Anthon erforderlichlich 27 Th. rothes chromsaures Kalium, zu 100 Th. schwefelsaurem Blei 25 Th. Bestimmte Vorschriften für die Darstellung gewisser Nuancen lassen sich nicht geben, sie bilden sich je nach der Quantität des zugesetzten chromsauren Kaliums, wenn man mit schwefelsaurem Blei arbeitet, oder je nach der Menge der zum Verdünnen der Farbe benutzten weißen Körper, von denen man sich namentlich des Bleiweißes, des schwefelsauren Bleies oder auch des Gipses bedient.

Nach Sabin²⁾ werden Chromgelb-Fabriken, denen es auf eine besondere Schönheit und eine genau voraus zu bestimmende Nuance ihrer Producte ankommt, stets darauf angewiesen sein, auflöslliche Bleisalze anzuwenden. Es ist richtig, daß schwefelsaures Blei, welches man in den Rattunfabriken hier und da in wechselnden Mengen erhalten kann, ein etwas billigeres Chromgelb liefert; allein weder die Nuance desselben ist stets dieselbe, noch genügt das Feuer dieser Farbe, um mit anderem Chromgelb den Vergleich auszuhalten. Zur Herstellung grüner Mengefarben (grüner Zinnober, Chromgrün zc.) dagegen qualificirt sich ein solches Chromgelb ganz gut.

Zur Herstellung einer Bleiauflösung be-

¹⁾ Polyt. Journ. 86, 438.

²⁾ Polyt. Journ. 140, 122.

dient man sich kleiner Holzbottiche von etwa 0,5 m Höhe und 1 m Durchmesser, die terrassenförmig geordnet sind, so daß man den Inhalt des einen durch einen am Boden angebrachten Hahn leicht in den nächstfolgenden tiefer stehenden Bottich ablassen kann. Durch solchen Apparat, den man bis auf vier Bottiche ausdehnt, erreicht man also leicht, daß eine in den höchst stehenden Bottich gegossene Flüssigkeit bei offenen Hähnen die sämtlichen tieferen Bottiche passiren kann und schließlich in einem entsprechend größeren Sammelbottich am Fuße der Terrasse anlangt.

Diese Bottiche werden mit gekörntem Blei gefüllt. Das Körnen des Bleies geschieht dadurch, daß man das in einem eisernen Topfe geschmolzene Blei mit einem Gießlöffel ausfüllt und in einem feinen Strahle in Wasser gießt, welches durch einen Besen in kreisförmiger Bewegung erhalten wird. Das Blei muß dadurch in möglichst dünne Lamellen verwandelt werden, was Sache der Übung ist, — man muß die richtige Höhe, in welcher der Gießlöffel über dem Wasserspiegel gehalten werden muß, sowie die genügende Feinheit des Bleistrahles ausprobiren.

Sind die Bottiche sämtlich mit Blei gefüllt, so werden die Hähne am Boden geschlossen und der oberste erhält eine Füllung von starkem Branntweinessig, der möglichst frei von Farbstoff, Extractivstoff, Gummi, Zucker zc. ist. Nach einigen Minuten öffnet man den Hahn am Boden und läßt die Flüssigkeit in den zweiten, von da in den dritten und vierten Bottich ablaufen. Der Essig kommt im Sammelbottich an, ohne auf dieser ersten Rundreise erhebliche Bleimengen aufgenommen zu haben. Es soll auch durch diese Operation das Blei nur völlig benetzt und nur dadurch zur Drydation geneigt gemacht werden. Den Eintritt dieser Drydbildung erkennt man daran, daß sich die Bleiblättchen mit einem bläulichweißen Häutchen bedecken; bis zu diesem Momente bleiben die Bottiche ohne Essigfüllung stehen, dann aber wird die Auflösung des Bleioxyds in folgender Weise eingeleitet. Der oberste Bottich erhält seine Essigladung und bleibt damit $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde in Berührung, worauf die Entleerung in den zweiten u. s. w. folgt, bis die gesättigte Bleilösung unten im Sammelbottich anlangt. Hat man die Drydbildung genügend weit vorschreiten lassen, so enthält die Flüssigkeit im Sammelbottich basisch essigsaures Blei und bildet an der Luft durch Aufnahme von Kohlensäure alsbald eine weiße Decke von Bleiweiß. Für den Zweck der Chromgelbfabrikation wird diese Lauge mit so viel Essig versetzt, daß blaues Lackmuspapier darin sehr schwach geröthet wird, und dann zum Klären durch Absetzen in einen größeren Laugebottich gebracht, wo sie stets in genügender Menge vorrätzig gehalten wird.

In einem zweiten Laugebottich hält man ebenso eine Auflösung von rothem chromsaurem Kalium vorrätzig, indem man 25 kg dieses Salzes in etwa dem zehnfachen Gewichte Wassers durch Erwärmen in einem kupfernen Kessel auflöst, 4,25 kg concentrirte Schwefelsäure hinzusetzt und dann im Laugebottich mit so viel Wasser verdünnt, daß das Ganze den Raum von 500 kg Wasser einnimmt.

Um nun den Chromgelb-Niederschlag aus den beiden

Laugen rasch und sauber herstellen zu können, bedarf man folgender Apparate: 1) eines Bottichs von Kienholz, 1,3 m tief und 1,3 m weit, mit Zapflöchern in verschiedener Höhe; 2) eines kleinen Bottichs von Tannenholz, etwa 175 kg Wasser Inhalt gewährend; mit Hahn am Boden; 3) zweier Handeimer von je 12,5 kg Wasser Inhalt; 4) einer graduirten Glasröhre; 5) eines Filtrirfasses mit Filtrirsaß und 6) Farbrebretter mit aufrechtstehenden Leisten rundum.

Ehe man zum Werke schreiten kann, muß die von der sehr wechselnden Concentration des Essigs abhängige Concentration der Bleilauge festgestellt werden, indem man durch einen Versuch erforscht, wie viel Raumtheile Bleilauge erforderlich sind, um 10 gleich große Raumtheile Chromlauge ihres Chromsäuregehaltes vollständig zu berauben, so daß dann die überstehende Flüssigkeit weder Bleioxyd noch Chromsäure enthält. Diese Probe ist einfach.

Man mißt mit der unter 4) erwähnten graduirten Glasröhre 10 Raumtheile der Auflösung von rothem chromsaurem Kalium ab und bringt sie in ein etwas Wasser enthaltendes Glas, reinigt dann die Röhre und füllt sie bis zu einem beliebigen Theilstriche mit Bleilauge, von der man so lange in die Chromlauge tröpfelt, als sich noch ein Niederschlag bildet. Die verbrauchte Menge Bleilauge notirt man; sie entspricht dem Gehalte des dormaligen Vorraths von Bleilauge.

Um die verschiedenen Nüancen von Chromgelb herzustellen, bedient man sich verschiedener, von einander abweichender Methoden, die in dem chemischen Bestande der verschiedenen Chromgelbfarben begründet sind. Es ist nothwendig, sich dieselben völlig klar zu machen, um mit Erfolg operiren zu können.

Wenn man eine Bleiauflösung mit einer Auflösung von rothem (saurem) oder gelbem (neutralem) chromsaurem Kalium fällt, so erhält man einen Niederschlag von dunkelcitrongelber Nüance, der in beiden Fällen dieselbe Farbe und dieselbe chemische Zusammensetzung hat. Es ist neutrales chromsaures Blei, welches auf 68,9 Th. Bleioxyd 31,1 Th. Chromsäure enthält.

Nach Dullro¹⁾ wird das nach der Habich'schen Methode bereitete Product mit der Zeit basisch und ändert seinen Farbenton, was nicht eintreten soll, wenn man statt des essigsauren Bleies salpetersaures verwendet und dessen Lösung zu der des chromsauren Kaliums mit der Vorsicht gießt, daß ein kleiner Theil des letzteren noch unzersezt bleibt.

Ein für die Elementaranalyse brauchbares Product erfolgt beim Schmelzen von gleichen Aequivalenten Chromoxyd und salpetersaurem Blei; auch kann man den Rückstand von einer solchen Analyse mit Salpetersäure befeuchten und glühen, wobei dann das vorhandene Chromoxyd durch das entstandene salpetersaure Blei in chromsaures Blei übergeführt wird.

Wie oben bemerkt, existiren auch als Farbstoffe angewandte Verbindungen des neutralen chromsauren Bleies mit schwefelsaurem Blei, eine lockere citrongelbe $PbCrO_4 + PbSO_4$ und eine dichtere schwefelgelbe, $PbCrO_4 + 2PbSO_4$. Auch durch Be-

¹⁾ D. Jnd. Btg. 1865, S. 108.

handlung von chromsaurem Blei mit Salmiak entstehen Farbennüancen. Die erstere derselben bildet sich, wenn die Chromlauge mit der entsprechenden Menge Schwefelsäure versetzt und mit Bleilauge gefällt wird. Eine Chromlauge obiger Concentration enthält im Handeimer 0,43 kg Chromsäure und bedarf also für dieses Quantum eines Zusatzes von 0,39 kg englischer Schwefelsäure. Der so gebildete und abfiltrirte Niederschlag vergrößert sein Volumen alsbald bedeutend und bildet nach dem Trocknen eine höchst lockere Farbe von ungemeiner Schönheit in hell citrongelber Nuance. Die zweite Verbindung entsteht, wenn der Schwefelsäurezusatz bis 0,73 kg auf den Handeimer voll Chromlauge gesteigert wird. Sie zeigt dieses Aufquellen im feuchten Zustande nicht, sondern bildet nach dem Trocknen eine feurige, fast schwefelgelbe Farbe von glattem Bruch.

Die erstere dieser Verbindungen dient hauptsächlich zur Anfertigung der ordinären, mit Schwerspath, Gips zc. vermengten Chromgelbarten und zeichnet sich durch große Deckkraft aus, während die zweite Farbe zur Herstellung brillanter Menggrüne (aus Berlinerblau und Chromgelb) besonders qualificirt ist. Da die Nuancen beider Verbindungen so bedeutend aus einander liegen, so ist es klar, wie leicht man durch entsprechende Abänderung im Schwefelsäurezusatz jede beliebige Aenderung der Nuance zwischen Hellecitron und Schwefelgelb herbeiführen kann.

Auf einige Handgriffe, die für die Darstellung gewisser Chromgelbarten von Wichtigkeit sind, muß hier noch hingewiesen werden.

Die hellcitrongelbe lockere Verbindung stellt man dar, indem man den Bottich bis zu $\frac{2}{3}$ mit Wasser füllt, dann die zur Zersetzung von zehn Handeimern Chromlauge (= 6,5 kg saures chromsaures Kalium) erforderliche Bleilauge hineinbringt, während dieses Quantum Chromlauge in dem kleinen Bottich 2) mit 5,92 kg Schwefelsäure versetzt, gut umgerührt und dann durch den geöffneten Hahn in dünnem Strahle in die gehörig umgerührte Bleianlösung abgelassen wird. Man läßt die Farbe sich absetzen, zapft die überstehende (viel Essigsäure haltende) Lauge ab und wäscht die Farbe noch zweimal durch Umrühren mit Wasser aus, worauf man sie aufs Filter und von da gleich nach vollendetem Abfließen des Wassers auf die Farbbretter bringt. Die Operation des Auswaschens und Filtrirens muß möglichst rasch geschehen, damit das Aufquellen der Farbe nicht etwa auf dem Filter, sondern auf den Farbbrettern geschieht; die auf dem Filter gequollene Farbe würde beim Aufklecken auf die Trockenbretter wieder dichter werden und dadurch die den Handelswerth zum Theil bedingende Lockerheit mehr oder weniger einbüßen. Hat man aber überall die nöthige Eile beobachtet, hat man ferner den Farbbrei auf den Brettern so lange ruhig an einem möglichst kühlen Orte stehen lassen, bis das Aufquellen vollendet und der Farbbrei dadurch fest geworden ist, so kann man sich eines guten Erfolges versichert halten. Man schneidet die Masse dann mit einem dünnen Messingblech in große quadratische Stücke und stellt diese aufgekantet in die Sonne zum völligen Austrocknen. Die Kruste der Stücke enthält meistens etwas chromsaures Kalium, welches

beim Niederschlagen mechanisch mit zu Boden gerissen und bei dem beschleunigten Auswaschen nicht entfernt war. Dieser Salzgehalt giebt den Stücken ein unansehnliches Klüftchen und muß durch Abbürsten (bei wohl verbundenen Nasenlöchern!) entfernt werden. Der abgürstete Staub dient zu ordinären Sorten oder zu grünem Zinnober. Man kleckt auch wohl den abgetropften Brei in kleinen Häufchen auf die Bretter und erhält dann nach dem Aufgehen und Trocknen kleine kugelförmige Pastillen (Pastillengelb, Kaisergelb, Hütchengelb).

Die dichtere Verbindung von schwefelgelber Nuance wird in derselben Weise, aber mit mehr Schwefelsäure (25 kg doppeltchromsaures Kalium und 8,5 kg Schwefelsäure zu 500 Liter mit Wasser verdünnt) versetzt, niedergeschlagen, rasch ausgewaschen, filtrirt und dann schleunigst und so scharf als möglich gepreßt, in Stücke geschnitten und an einem luftigen Orte im Schatten getrocknet. Beilt man die Arbeit hierbei nicht, so paßirt es leicht, daß eine geringe Beimengung der ersten, zum Aufquellen neigenden Verbindung (deren Entstehung doch nicht immer ganz zu hindern ist) durch eben dieses Aufquellen den hier im Handel verlangten glatten Bruch zerstört und eine schieferige Absonderung herbeiführt.

Ein zum Färben des Papierzeuges¹⁾ im HOLLÄNDER brauchbares Schwefelgelb erfolgt nach GENTELE und FRAUDEL, wenn man 10 Th. Bleizucker in 10 Th. heißem Wasser löst und mit 10 Th. kaltem Wasser verdünnt, dann 2 Th. doppeltchromsaures Kalium in 10 Th. heißem Wasser löst, 1 bis 2 Th. concentrirte englische Schwefelsäure hinzusetzt, mit 10 Th. kaltem Wasser verdünnt und nach dem vollständigen Erkalten die zweite Lösung unter Umrühren in die erste gießt.

Darstellung von basisch chromsaurem Blei (Chromroth, Chromzinnober, Desterreicherroth) im Großen. Alle Chromrothe, von dem dunkelsten Zinnoberroth bis zur matten Mennigfarbe, unterscheiden sich haupt durch die Größe der Krystalle, welche die Hauptmasse des krystallinischen Pulvers bildet, ein Unterschied, der durch die einfachste mikroskopische Beobachtung zu constatiren ist. Zerreibt man Chromroth von der verschiedensten Dunkelheit zu gleichförmig feinem Pulver, so resultirt bei allen ein Product von gleicher Dunkelheit, — die brillante, mit dem Zinnober wetteifernde Farbentiefe ist verschwunden.

Will man also ein Chromroth von großer Farbentiefe bereiten, so hat man die Verbindungen zu erforschen, welche der Krystallbildung am meisten Vorschub leisten. Unter ihnen steht bekanntlich oben an: Vermeidung jeder Störung durch Umrühren zc.

Darauf hin hat HABICH folgendes Verfahren gestützt und bewährt gefunden. Vom Chromgelb-Niederschlag, natürlich ohne Schwefelsäure-Zusatz gemacht und mit Wasser gut ausgewaschen, mißt man nach Ablassen des letzten Wassers sechs bis acht gleich große Portionen der wohl durch einander gerührten Farbmasse ab und bringt

¹⁾ Gentele, Lehrb. d. Farbenfabrik. 1860, S. 188; Polyt. Journ. 214, 499 (Fraudel).

folche in neben einander gestellte Gläser von gleicher Größe und Glaswanddicke. Hier versetzt man diese Proben nun mit mannigfach variirenden Mengen einer ägenden Kali- oder Natronlauge von etwa 20° B., d. h. man versetzt z. B. 5 Raumtheile des Farbschlammes mit 2 oder 2½, oder 3, 3½, 4, 5 u. s. w. Raumtheilen Aetzlauge, rührt dann rasch um und läßt die chemische Zersetzung in der größten Ruhe vor sich gehen. Dann beobachtet man die Qualität des Products, — wo das dunkelste erhalten ist, da läßt man sich das Verhältniß zwischen Farbe und Aetzlauge als Norm dienen; durch bedeutende Steigerung des Aetzlaugenzusatzes läßt sich die Farbentiefe nicht forciren. In einem großen Ueberschusse von Aetzlauge ist das Chromroth völlig löslich und schießt daraus in nadelförmigen Krystallen an, wenn die Aetzlauge an der Luft Kohlensäure anzieht. Hat man einen Laugevorrath von bekanntem Gehalt, so braucht man diese Probe natürlich nur einmal zu machen.

In dem Farbebottich wird nun die Mischung aus Farbbrei und Aetzlauge nach dem empirisch gefundenen Verhältniß bewirkt, aber das Umrühren gleich eingestellt, sobald die Mischung geschehen ist. Man wird dann urplötzlich die Umsehung der Bestandtheile, die Bildung der Farbe an der rasch hervortretenden Röthe wahrnehmen. Man läßt diesen Proceß ungehindert fortgehen, bis man nach etwa 12 Stunden zum Abzapfen der Lauge schreitet, die ein viel Chromsäure enthaltendes Alkali ist. Sorgfältiges Auswaschen mit sehr reinem Wasser ist nöthig; man thut aber wohl, wenn man in den Bottich nur einmal unter leisem Umrühren auswäscht und die Beendigung dieser Operation auf dem Filter durch kleine Wasserangüsse vornimmt, weil dadurch weniger Reibung der Krystallpartikel an einander stattfindet und somit die Farbe dunkler bleibt.

Daß man an ein sehr dunkles, also sehr krystallinisches Chromroth bezüglich der Deckkraft keine großen Anforderungen machen darf, versteht sich von selbst.

Nach Anthon erhält man Hochroth, wenn man auf 100 Th. reines Chromgelb 24 bis 30 Th. Kalihydrat anwendet. Man stellt sich das Kalihydrat dazu dar, indem man 1 Th. Potasche in 10 Th. Wasser löst und diese Flüssigkeit durch Zusatz von Aetzkalk in eine Lösung von Kalihydrat verwandelt, deren Gehalt man mittelst einer titrirten Säure bestimmt. Ebenso gut und mit geringerem Kostenaufwande kann man sich statt des Aetzkalks des Aetznatrons bedienen, welches man auf dieselbe Weise darstellt und dabei nur statt der Potasche Soda anwendet. Bei der Bereitung des Chromroths hat man darauf zu achten, daß man nie einen Ueberschuß an Aetzlauge anwendet, da das chromsaure Blei in Kali löslich ist, wodurch man bedeutenden Verlust erleiden würde.

Ein außerordentlich schönes Chromroth erhält man nach Liebig und Wöhler's Vorschrift, indem man Salpeter in einem Ziegel schmilzt und in diesen fein gepulvertes Chromgelb einträgt, so lange noch ein Aufbrausen stattfindet. Der Salpeter darf aber nicht zu sehr erhitzt werden und höchstens schwache Rothgluth erreichen, weil sonst das Product seine schöne Farbe verliert. Die glühende Masse erscheint von schwarzer

Farbe, weil das heiße Chromroth sehr dunkel ist; man gießt sie, so lange sie noch flüssig ist, vom Bodensatz ab auf einen reinen Stein aus und befreit nach dem Erkalten das basisch chromsaure Blei durch Auswaschen vom neutralen chromsauren Kalium. — Das Persischroth (Rouge de Perse) von Gauthier-Boucharb ist ein basisch chromsaures Blei, welches in Bezug auf seine Farbe dem Zinnober gleichkommt bei einem Preise von höchstens 2 Frcs. pro Kilogramm.

Ein zur Färbung von Papierzeug im Holländer sehr geeignetes Chromorange erfolgt nach Faudel, wenn man 10 Th. Bleizucker in 5 Th. heißem Wasser löst, 13,5 Th. Natronlauge von 11° B. oder 6 Proc. Natrongehalt und dann eine Lösung von 2,3 Th. doppeltchromsaurem Kalium in 2 Th. heißem Wasser und 8 Th. Lauge hinzufügt, hierauf gut durchkocht. Rheingruber fand ein englisches Chromroth zusammengesetzt aus 78,74 Bleioxyd, 19,63 Chromsäure und 1,63 Wasser, entsprechend $PbCr_4O_{13} + 2H_2O$.

Darstellung von Menge- oder Mischfarben. Grüner Zinnober (Chrom-, Del-, Laub-, Nefeda-, Neapelgrün), ein inniges Gemenge von Chromgelb mit Berlinerblau, erfolgt beim Mischen beider unter Wasserzusatz auf einer Farbmühle und Trocknen des Breies bei gelinder Hitze. Ein besonderes Feuer erhält die trockene Farbe, wenn man dem feuchten Brei etwas Indigocarminlösung zumiischt, denselben nochmals durch Walzen gehen läßt und bei gelinder Wärme an einem vor Sonne geschützten Orte trocknet. — Habich empfiehlt, zur Herstellung eines glattbrüchigen Chromgrüns helles glattbrechendes Chromgelb zu verwenden und nach dem Mischen mit Pariserblau die Masse rasch zu pressen, auch derselben wohl frischgefälltes Thonerdehydrat und Malabaster hinzuzuschlämmen. — Elsner's Chromgrün erzeugt sich beim Vermischen von Lösungen des gelben Blutlaugensalzes und chromsauren Kaliums mit Lösungen von Eisenchlorid und essigsaurem Blei; Artus erhält eine lebhaftere Farbe durch Auflösen von 41 Th. krystallisirtem salpetersaurem Blei in der 20= bis 30-fachen Menge Wassers in einem kupfernen Kessel, Zusatz von 10 bis 30 Th. Pariserblau je nach der gewünschten Nuance, Erhitzen der Flüssigkeit, Zusatz einer Lösung von 10½ Th. zweifach-chromsaurem Kalium und 1 Th. Salpetersäure, Siedenlassen während kurzer Zeit, Decantiren, Auswaschen und Trocknen des Niederschlages (Seidengrün mit bläulichem Schein).

Arsenfreies Grün, als Ersatz des Schweinfurth'schen Grüns, ist nach Struve ein Gemenge von 80,24 Proc. basisch kohlenstoffsaurem Kupfer mit 13,65 Proc. chromsaurem Blei, etwas Kreide, Wasser und Eisenoxyd.

Englisches Mineralgrün entsteht durch Vermengen von Chromgelb mit Ultramarin in den verschiedensten Verhältnissen.

Zur Unterscheidung dieser grünen Mischfarben von anderen grünen Farben hat Volley umstehende Kennzeichen angegeben (s. Tabelle).

Verschiedene gelbe Nuancen erfolgen durch Vermischen des gelben Chromates mit schwefelsaurem Blei, Schwerspath oder Gips. Ersteres, sowie Chlorblei, können durch die Bereitungsweise hineinkommen, so

Grüne Maler- und Anstreichfarben.

Namen, Synonyme und Zusammenetzung der Farben	Verhalten			Besondere Eigenthümlichkeiten
	gegen Salzsäure	gegen Natriatronlauge	beim Glühen	
1) Rinmann's Grün. Kobaltoxydul-Zinkoxyd.	Unverändert.	Unverändert.	Unverändert.	Nicht giftig, wenn arsenfrei.
2) Grünes Ultramarin. Aehnlich dem blauen zusammengesetzt.	Zerstört unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff.	Unverändert.	Oberflächlich roth-braune Färbung bei Luftzutritt und starker Hitze.	Nicht giftig.
3) Guignet's Grün. Wasserhaltiges Chromoxyd.	Grüne Lösung.	Unverändert.	Unverändert.	Nicht giftig.
4) Grüne Kupferfarben:				
a) Bremer Grün (lockere grünblaue Stücke). Kupferoxydhydrat, oft mit Gips vermischt.	Gelblich-grüne Lösung und weißer Rückstand bei a) und b)	Durch Kochen schwarz.	Wird unter grüner Flammfärbung schwarz: Kupferreduction mit Soda auf Kohle.	Ammoniak giebt mit salzsaurer Lösung tiefblaue Färbung; essigsaure Dämpfe beim Kochen mit Salzsäure bei c). Giftig.
b) Braunschweiger und Berg-Grün (lebhafter als das vorige und gemengt mit schweren Körpern).				
c) Grünspan, basisch essigsaures Kupfer.				
d) Borsaures Kupfer.	Gelbgrüne Lösung.	Klare Lösung, schwarzer Rückstand.	Schmilzt, bleibt grün.	Giftig.
5) Arsenikkupferfarben.				
a) Schwedisch, Mineral- oder Scheele'sches Grün (arsenigsaures Kupfer).				
b) Schweinfurter oder Englisch-Grün (arsenig-essigsaures Kupfer). Syn. Original-, Patent-, Kaiser-, Casseler-, Pariser-, Wiener-, Leipziger-, Schweizer-, Würzburger-, Papagei-, Wittis-, Neu-, Pikel-, Berg-, Mai-, Moos-, Schön-, Neuwieder Grün. Zuweilen mit Chromgelb: Baseler-, Casseler-, Neuwieder Grün.	Gelbgrüne Lösung.	Wird bläulich, in der Wärme roth bis orangeroth oder gelb.	Schwarz, schmilzt (wenn rein), entwickelt Knoblauchgeruch und färbt den Flammenaum grün.	Sehr giftig; im Marsh'schen Apparat Arsenpiegel.
6) Grünerde. Kieselsaures Eisenoxyduloxyd mit Kali und Magnesia. Syn. Steingrün, cypriische, tyroler, böhmische, veronejer Erde, französisches Grün.	Bräunlichgelbe Lösung beim Erwärmen.	Etwas dunkler.	Braunroth.	Nicht giftig.
7) Grüner Zinnober. Berlinerblau und Chromgelb. Syn. Del-, Chrom-, Neapel-, Laubgrün ic.	Blaugrüne Lösung unter Abscheidung weißer Krystalle.	Wird gelb.	Brauner oder braungelber Rückstand. Bleikörner auf Kohle.	Wenig giftig.
8) Saftgrün. Thonerdelact des Kreuzbeerenextracts. Syn. Blafen-, Kreuzbeeren-, See-, Chemischgrün.	Rothbraun.	Bräunlich grün.	Weißer Asche, thonerdehaltig.	Nicht giftig; wenig, zumal nicht als Malerfarbe gebraucht.
9) Quercitron- u. Gelbholzgrün. Organische gelbe Farbstofflösungen mit Kupfervitriol und Natriatron niedergeschlagen.	Braungrüne Lösung, trübe.	Gelbe Lösung, schwarzer Rückstand.	Schwarze Asche; metallisches Kupfer auf Kohle mit Soda.	Giftig.

schwefelsaures Blei durch Fällen einer Lösung von essigsaurem Blei mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure. Letztere beiden werden naß zu einem gleichmäßig feinen Brei verrührt, welchen man mit der Lösung des Bleisalzes vor dem Zusatz des zweifach-chromsauren Kaliums vermischt. Kölner Gelb¹⁾ besteht aus 25 chromsaurem Blei, 15 schwefelsaurem Blei und 60 Gips. Letzterer wird in einer Lösung von chromsaurem Kalium suspendirt und dann durch essigsaures Blei gefällt. Es entsteht dabei eine schön gelbe Farbe, welche als Malerfarbe und zum Bedrucken von Papier dient. Durch Ver-

mischen des Chromrothes mit Weiß lassen sich alle hellrothen Töne, mit Gelb alle zwischen Roth, Orange, Morgenroth ic. liegenden Farben herstellen.

Eigenschaften des chromsauren Bleies¹⁾. Das neutrale chromsaure Blei ist in Wasser, Weingeist und Essigsäure unlöslich, in verdünnter Salpetersäure schwer löslich, dagegen mit gelber Farbe leichter löslich in Kali- und Natronhydrat, nicht aber in Ammoniak, welches das gelbe Salz bei längerer Berührung mit demselben in basisches umwandelt. Fällt man

¹⁾ Polyt. Journ. 11, 119.

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2], 15, 239.

eine salpetersaure Bleilösung durch hinreichenden Zusatz von chromsaurem Kalium, so bildet sich selbst bei großem Ueberschuß an Salpetersäure ein gelber Niederschlag, indem letztere das Kali des chromsauren Kaliums bindet und die frei gewordene Chromsäure das Bleichromat nicht löst (Unterschied von chromsaurem Baryum). Beim Erhitzen mit Salzsäure und Weingeist scheidet sich in letzterem unlösliches Chlorblei ab und die Flüssigkeit erscheint vom Chromchlorid grün. Beim Erwärmen mit einer Mischung von Salz- und Schwefelsäure entstehen schwefelsaures Blei und schwefelsaures Chrom. Das chromsaure Blei läßt sich durch Eindampfen mit 2 Th. Salpetersäure völlig zersetzen, die Flüssigkeit enthält nach dem Erkalten etwa 2 Proc. Bleioxyd in Lösung, da das gebildete salpetersaure Blei sich nur wenig in Salpetersäure löst. Beim Erhitzen schmelzend, geht das neutrale Salz unter Abgabe von etwa 4 Proc. Sauerstoffgas in ein Gemenge von Chromoxyd und basisch chromsaurem Blei über, beim Erhitzen im Wasserstoffstrome unter Abgabe von 12 Proc. Sauerstoff in metallisches Blei und Chromoxyd. Organische Körper verbrennen damit unter Bildung von Blei, Chromoxyd, Kohlenäure und Wasser. Das basische Bleisalz verhält sich ähnlich wie das neutrale. Die grünen Mischfarben aus Chromgelb und Pariserblau werden durch Wasser, verdünnte Salz- und Salpetersäure nicht verändert; Alkalien zerstören deren Farben, auch leidet die Färbung durch Schwefelwasserstoff und längere Einwirkung des Lichtes; sie niircirt letzteren Falls in schmutzig Moosgrün.

Prüfung des chromsauren Bleies¹⁾. Die reinen Handelsorten lösen sich beim Kochen mit einer größeren Menge concentrirter Natronlauge auf, beim Verdünnen der Lösung mit destillirtem Wasser trübt sich die gelbe Flüssigkeit gar nicht oder nur wenig, aus derselben wird durch Schwefelammonium oder Schwefelwasserstoff Schwefelblei gefällt, die dann abfiltrirte Flüssigkeit erscheint grün und entläßt bei längerem Kochen Chromoxydhydrat. Die Chrombleifarben kommen in allen Niancen von Hellgelb bis Dunkelorange (je nachdem sie mehr neutral oder basisch sind) und in der Regel vermischt mit schwefelsaurem Blei, Gips, Kreide oder Schwerspath als Neugelb, Pariser gelb, Kölnergelb, Citrongelb, amerikanisches Chromgelb zc. vor, oder werden nach der Niance bezeichnet als citronfarbenes, satt- oder goldgelbes Chromgelb, hell und dunkel Chromorange zc. Beim Erwärmen eines solchen mit Schwerspath, Gips oder Kreide versetzten Productes mit verdünnter Aetzkali- oder Aetznatronlauge bleiben diese zurück. Um die Verunreinigungen (Schwerspath, Gips, kohlenäures Calcium, schwefelsaures Blei und Thon) einzeln nachzuweisen, digerirt man die Farbe mit Alkohol und möglichst wenig Salzsäure, damit der Thon unangegriffen bleibt, fällt aus der Lösung Chromoxyd und Kalk durch ein Gemisch von kauftischem und kohlenäurem Ammonium (durch Schmelzen mit kohlenäurem und salpetersaurem Kalium und Auslaugen als chromsaures Kalium und kohlenäures Calcium zu

trennen), wäscht aus dem Rückstande durch salmiathaltiges Wasser den Gips aus (fällt aus der Lösung die Schwefelsäure durch ein Barytsalz oder den Kalk durch oxalsaures Salz), entzieht dem jetzt bleibenden Rückstande das schwefelsaure Blei durch unterschwefligsaures Natrium oder weinsaures Ammonium und überschüssiges Ammoniak (Ausfällen des Bleies daraus durch Schwefelwasserstoff oder chromsaures Kalium), erhitzt das übrig bleibende Gemenge von Thon und schwefelsaurem Baryum mit concentrirter Schwefelsäure bis zum Verdampfen der letzteren, zieht schwefelsaure Thonerde mit Wasser aus, kocht das zurückbleibende Gemenge von Kieselsäure und schwefelsaurem Baryum mit etwas concentrirter Lösung von kohlenäurem Natrium, fällt aus dem Filtrat Kieselsäure durch Salmiak und behält ein Gemenge von kohlenäurem und schwefelsaurem Baryum zurück.

Zur Bestimmung eines Gehaltes an schwefelsaurem Blei im chromsauren Blei dampft man mit verdünnter Salpetersäure und Alkohol (2 bis 3 Salpetersäure von 1,42 spec. Gew., 1 bis 2 Wasser und $\frac{1}{4}$ Alkohol) zur Trockne und kocht mit Wasser, wobei schwefelsaures Blei zurückbleibt und quantitativ bestimmt werden kann. Beim Behandeln von chromsaurem Blei mit concentrirter Salpetersäure entsteht salpetersaures Blei und Chromsäure.

Das nach v. Liebig's und Habich's Verfahren (S. 1736) dargestellte chromsaure Blei enthält immer schwefelsaures Blei.

Chromgelb unterscheidet sich von anderen gelben Farben nach Volley durch folgende Reactionen: (Tabelle siehe umstehend).

Anwendung des chromsauren Bleies. Dasselbe dient a) als Del- und Wasserfarbe, hat eine bedeutende Deckkraft, trocknet in Del leicht, widersteht bleichenden Einflüssen, schwärzt sich aber in Schwefelwasserstoff und die gelbe Farbe geht auf frischem Kalk in Roth über. Die grünen Mischfarben haben, als Wasserfarben zum Tapetendruck angewandt, weniger Schönheit, Deckkraft und Glanz, als in Del. b) In der Zeugdruckerei und Färberei, indem man bei letzterer die Zeuge (Seide, Baumwolle, Leinen, Wolle), 1 bis 2 Stunden in eine Lösung von neutralem oder basisch essigsaurem Blei eintaucht, dann nach dem Auswringen eine verdünnte Lösung von chromsaurem Kalium passiren läßt, hierauf eine solche von Kalkmilch, um Orangefarbe zu erzielen; Essigsäure stellt die gelbe Farbe wieder her. Zum Färben von Wolle, Baumwolle und Leinen wendet man zweckmäßig eine auf 55 bis 60° erhitzte Lösung von basisch essigsaurem Blei an, und zerlegt das Salz darauf durch Seifenwasser. Das Verhalten, daß Ammoniak und Kalk die gelbe Farbe in Orange verwandeln, Essigsäure aber die ursprüngliche Farbe wieder herstellt, kann man zur Nachweisung von Chromgelb auf Stoffen benutzen. c) Bei organischen Analysen statt Kupferoxydes zur Umwandlung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs resp. in Kohlenäure und Wasser, namentlich für chlor- und schwefelhaltige Stoffe, indem das entstehende Chlorblei resp. schwefelsaure Blei bei Rothglühhize nicht flüchtig ist.

Essigsaures Blei f. Essigsäure.

¹⁾ Polyt. Journ. 209, 315 (Duvillier); Polyt. Notizbl. 1873, S. 369 (Löwe); Polyt. Journ. 210, 280 (Wittstein).

Gelbe Maler- und Anstreichfarben.

Namen, Synonyme und Zusammen- setzung der Farben	Verhalten gegen Salzsäure	Verhalten gegen Natriumcarbonatlauge	Verhalten beim Glühen vor dem Löthrohr	Besondere Eigentüm- lichkeiten
1) Chromgelb und Chromorange (Pariser, Leipziger, Zwickauer, Gothaer, Hamburger, Kölner, Kaiser-, Citronen- und Kengelb). Chromsaures Blei, meist mit Zusatz weißer Körper.	Grüne Lösung mit weißem Bodensatz, beim Verdünnen verschwindend, wenn nicht weiße Zusatzkörper vorhanden.	Orange, beim Kochen mit gelber Farbe löslich, oft mit weißem Rückstand.	Rothbraun, schmelzbar; auf Kohle mit Soda Bleiförner.	Giftig.
2) Kaffeler Gelb (Mineral-, Montpellier-, Pariser, Veroneser, Chemisch-, Turner's Gelb). Bleiorydchloride.	Kalt unveränderlich, beim Erhitzen weiß.	Wird beim Erhitzen heller unter Bildung einer weingelben Flüssigkeit.	Weißer Rauch, gelber Beschlag u. Bleiförner auf Kohle.	Giftig.
3) Neapelgelb (neapolitanische Erde). Antimonsaures Blei.	Beim Erhitzen erst orange, dann weiß. Unverändert.	Nöthlichgelb.	Weißer Rauch, spröde Körner auf Kohle.	Giftig.
4) Auripigment (Opment, Rauschgelb, Königs-, Persisch-, Chinesisch-, Spanisch-Gelb). Schwefelarsen.	Unverändert.	Löslich, durch Säuren wieder auszuscheiden.	Flüchtig, weißer Rauch, Geruch nach schwefeliger Säure und Knoblauch.	Löslich in Ammoniak beinahe farblos. Giftig.
5) Oker (Terra di Sienna, gelbe Erde, gelbe Hausfarbe, Goldocker, Chamois, Schöngelb, Lemnische Erde). Thon mit Eisenoxydhydrat.	Gelbe Lösung, weißlicher Rückstand, betupft etwas heller werdend.	Bräunlich werdend.	Roth bis braun.	Salzsaure Lösung durch Blutlaugensalz blau gefärbt. Nicht giftig.
6) Schüttgelb. Abkochungen gelber Pflanzenfarbstoffe, mit Maun versetzt und mit Schlammkreide gefällt.	Gelbe Lösung unter Brausen.	Beim Erwärmen bräunlich.	Verkohlt, weiße Asche Curcuma röthend.	
7) Gummigutt (Gutti, Cambogium).	Unverändert.	Malagafarbene Lösung.	Brennt und schmilzt.	Emulsionsartig löslich in Wasser, Weingeist u. Aether. Schwach giftig.
8) Ultramarinegelb (Gelbin). Chromsaures Barium (zuweilen auch chromsaures Zink).	Löslich; weißer Niederschlag mit Schwefelsäure.	Unverändert. (Zn Cr O ₂ giebt gelbe Flüssigkeit.)	Wenig verändert., in der Reductionsflamme grün werdend.	
9) Massicot. Bleioryd.	Weißlich.	Im Kochen zum Theil löslich.	Bleiförner gebend.	Giftig.
10) Purree (Indischgelb, Jaune indien). Magnesiumsalz der Euxanthinsäure	Bläugelb und aufbrausend.	Dunkelgelb, färbend.	Weiße magnesia-haltige Asche.	Nicht giftig.

Bestimmung und Trennung des Bleies¹⁾.

Zur Nachweisung von Blei, z. B. in Verbindungen²⁾ behandelt man dieselben mit Salpetersäure, läßt einen Tropfen von starker Kalilauge auf das gebildete Zinnoryd fallen und fügt Jodkaliumlösung hinzu, wobei gelbes Jodblei entsteht. — Bei Glas, Glasuren u. erhitzt man nach Müller³⁾ den Gegenstand vor dem Gasgebläse oder Löthrohre, wo dann bei Gegenwart von Blei eine Schwärzung eintritt. Nahrungsmittel und Genussmittel werden nach dem Trocknen verascht, die Asche mit je 5 Th. officineller Salpetersäure und Essigsäure einige Zeit digerirt, 20 Th. Wasser hinzugemischt, in die in einen schmalen Cylinder gethane Flüssigkeit ein bleifreier Zinkstab eingestellt, der sich daransetzende Bleibart mit Wasser und dann mit Weingeist ausgewaschen, zwischen Fliesspapier getrocknet und vor dem Löthrohre geprüft. Behufs quantitativer Bestimmung wird alles Blei ausgefällt, oxydirt und gewogen. Gewebe, Seide, Haare, Papier, Schnupftabak,

Chocolade, Confitüren u. welche theils mit Bleisalzen beschwert, theils damit gefärbt werden, feuchtet man mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Kalium an, trocknet, verglimmt zu Asche, extrahirt dieselbe mit verdünnter, kochend heißer Kalilauge und weist das Blei in derselben durch Schwefelwasserstoff nach. Thierische Stoffe werden mit concentrirter Schwefelsäure, oder mit Salzsäure und chlorsaurem Kali, gekocht (Salpetersäure entzieht das Blei nicht vollständig), Bleisulfat mittelst weinsauren Ammoniums ausgezogen und die Lösung mit Schwefelwasserstoff geprüft. Glasuren auf eisernem Geschirr benetzt man an ein paar Stellen mit concentrirter Schwefelsäure, streut nach etwa einer viertel Stunde Kalisalpeter auf, läßt vier bis sechs Stunden stehen, spült mit Wasser sanft ab und betupft eine Stelle mit Schwefelammonium, die andere mit chromsaurem Kalium, wo dann bei Anwesenheit von Blei resp. schwarzbraune und gelbe Färbungen eintreten.

Die quantitative Bestimmung des Bleies kann geschehen:

1. Als schwefelsaures Blei durch Ausfällen aus seinen Lösungen durch verdünnte Schwefelsäure

¹⁾ Analyt. Chem. Handbücher von Rose, Fresenius, Rammelsberg, Claassen, Post, Piliani u. A.

²⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 15, 487.

³⁾ Jahresb. d. Chem. Technol. 1880, S. 475.

unter Zusatz von etwas Alkohol, Auswaschen des Niederschlags mit Schwefelsäure und Alkohol enthaltendem Wasser, Trocknen und Bestimmen auf einem bei 100° gewogenen Filter, oder Verbrennen des Filters, Erhitzen der Asche mit einem Tropfen Salpetersäure oder mit salpetersaurem Ammonium, dann mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure, Glühen und Erhitzen der Asche nebst dem Bleisulfat zur dunklen Rothgluth. Darf Alkohol nicht anfangs angewandt werden, so wird die Lösung mit einem großen Ueberschuß von Schwefelsäure verfest, nach längerem Absetzen filtrirt, zuerst mit schwefelsäurehaltigem Wasser, dann mit Alkohol ausgewaschen. — Um gefälltes Schwefelblei in Bleisulfat zu verwandeln, wird dasselbe nach verbranntem Filter in einem kleinen, in eine Porzellanschale gestellten Porzellantiegel tropfenweise mit concentrirter oder rauchender Salpetersäure verfest, bis zur Trockne abgedampft, abermals Salpetersäure und so oft dieselbe nach jedesmal vorherigem Abdampfen hinzugefügt, bis die Masse weiß geworden; dann Abdampfen mit einigen Tropfen Schwefelsäure und Erhitzen bis zum anfangenden Glühen zum Austreiben von Salpeter- und freier Schwefelsäure. Die Operation ist langwierig und kann bei nicht vorsichtiger Arbeit von Verlusten begleitet sein. — Bei Gegenwart von Essigsäure und essigsauren Salzen ist schwefelsaures Blei nicht völlig unlöslich. Statt Schwefelsäure kann man zur sehr vollständigen Fällung des Bleies Jodsäure oder jodsaure Alkalien anwenden; wegen geringer Löslichkeit des jodsauren Bleies in Chlor-, Brom- und Jodalkalien dürfen diese aber nicht anwesend sein; auch wirkt Salzsäure zerlegend auf das Bleisalz ein.

2. Als Schwefelblei. Durch Ausfällen aus nicht zu saurer salpetersaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff, Auswaschen mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser, Trocknen und Verbrennen des Filters und Glühen in starker Rothglühhitze mit Schwefel im Wasserstoffstrom (S. 1135). Bleioryd, kohlen-saures und schwefelsaures Blei kann man durch Glühen mit Schwefel im Wasserstoffstrom direct in Schwefelblei verwandeln, desgleichen Bleisuperoryd nach vorherigem gelinden Glühen zur Umwandlung in Bleioryd; Chlorblei giebt unconstante Verbindungen mit Schwefelblei. Der Schwefelgehalt des Schwefelbleies kann nach Schneider's Methode (S. 1137) maßanalytisch bestimmt werden, indem man das beim Zerlegen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure entwickelte Schwefelwasserstoffgas in Ammoniak auffängt. Jedes unlösliche Bleisalz wird beim Digeriren mit Schwefelammonium in Schwefelblei verwandelt.

3. Als Bleioryd. Durch Fällen des Bleies aus seinen Lösungen durch kohlen-saures Ammonium in schwachem Ueberschuß, Zusatz von wenig Ammoniak, schwaches Erwärmen, Filtriren nach dem Erkalten, Trocknen, Verbrennen des Filters in einem Porzellantiegel, Befeuchten der Asche mit einem Tropfen Salpetersäure oder salpetersaurem Ammonium, Erhitzen des Tiegels bis zum Austreiben der Salpetersäure in Glühhitze, Zusatz des kohlen-sauren Bleies und Glühen bis

zum Entstehen einer gelben Farbe, ohne daß jedoch Schmelzung eintritt. Das Verfahren ist weniger genau.

4. Als metallisches Blei. Durch Schmelzen mancher Verbindungen (Bleioryd, kohlen-saures, phosphor-saures und schwefelsaures Blei, Schwefelblei muß wiederholt geschmolzen werden) mit dem vier- bis fünffachen Gewichte Cyankalium in einem bedeckten Porzellantiegel über einer einfachen Lampe, Behandeln der Schmelze mit Wasser, Abgießen der Lösung und rasches wiederholtes Auswaschen der Bleitheile erst mit Wasser, dann mit verdünntem, zuletzt mit concentrirtem Alkohol, gelindes Trocknen und Wägen. Sollten an den Bleitheilen Glasurtheile haften, so muß man den Tiegel vor dem Umschmelzen wägen, dann Blei- und losgelöste Glasurtheile auf einem gewogenen Filter nach dem Trocknen bei 100° wägen und von dem Gewichte den Gewichtsverlust des Tiegels abziehen. — Auf nassem Wege läßt sich das Blei durch Zink unter besonderen Vorsichtsmaßregeln ausfällen.

5. Als Bleisuperoryd durch Elektrolyse¹⁾. Die 10 bis 20 Proc. Salpetersäure enthaltende Lösung wird in einer gewogenen Platinschale, die als positiver Pol dient, elektrolysirt, wobei sich Bleisuperorydhydrat theils fest an der Schale, theils in losen Flocken absetzt. Ohne Stromunterbrechung wird dasselbe mit Wasser ausgewaschen, bei 250° getrocknet und als Pb O₂ gewogen. Bei der Analyse von Schlacken, Steinen u. fällt man Blei und Kupfer aus der Lösung durch Schwefelwasserstoff, löst die Schwefelmetalle in Salpetersäure und trennt Kupfer als Metall vom Blei als Superoryd durch Elektrolyse (s. Kupfer).

6. Als Chlorblei, oxalsaures und chrom-saures Blei nur in seltenen Fällen.

Trennung des Bleies von den Alkalien, alkalischen Erden, Erden und wasserzerlegenden Metallen (Eisen, Zink, Nickel, Kobalt, Mangan, Uran). Man verdünnt die saure Lösung stark mit Wasser und leitet in der Kälte anhaltend Schwefelwasserstoff hinein. Es fällt Schwefelblei nieder, welches abfiltrirt, mit Schwefelwasserstoffwasser gewaschen und getrocknet wird. Das Schwefelblei wird mit Schwefel im Wasserstoffstrome geglüht oder in einem bedeckten Glase mit einigen Tropfen concentrirter Salpetersäure befeuchtet und dann rauchende Salpetersäure zugegeben. Nach beendigter Reaction spült man die Flüssigkeit mit dem ausgehiedenen schwefelsauren Blei in einen Porzellantiegel, verdampft zur Trockne, befeuchtet mit ein paar Tropfen concentrirter Schwefelsäure, erhitzt, bis alle Schwefelsäure verdampft ist, und wägt das schwefelsaure Blei.

Ist kein Baryt, Strontian oder Kalk zugegen, so kann man unmittelbar aus der Lösung das Blei durch Schwefelsäure fällen. Man läßt den Niederschlag

¹⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 14, 347 (May); Polyt. Journ. 244, 248 (Riche); Pogg. Ann. 141, 109 (Wernicke); Berg- u. hüttenm. Ztg. 1883, S. 401 (Riliani); 1884, S. 135 (Tenney).

absetzen, gießt zuerst die klare Flüssigkeit durch das Filter, spült dann den Niederschlag mit Wasser, dem man etwas Schwefelsäure zugefetzt hat, auf das Filter und wäscht mit Weingeist von etwa 80 Proc., worin das schwefelsaure Blei ganz unlöslich ist. Nach dem Trocknen trennt man den Niederschlag, soweit es möglich ist, vom Filter, verbrennt dieses im kleinen Porzellantiegel, oder in Platindracht eingewickelt, fügt die Filterasche zu dem trockenen Niederschlage und glüht. Nach dem Erkalten befeuchtet man mit verdünnter Salpetersäure, um Spuren von Blei oder Schwefelblei, welche durch Einwirkung der organischen Substanz beim Verbrennen entstanden sein können, wieder zu oxydiren, erwärmt, giebt einen Tropfen Schwefelsäure hinzu, läßt diese verdampfen, glüht und wägt das schwefelsaure Blei.

Die Bestimmung als schwefelsaures Blei ist scharf und exact, sobald keine Ammoniumsalze zugegen sind. Dasselbe ist in allen Ammoniumsalzen mehr oder weniger löslich, leicht löslich ist es in essigsaurem und weinsaurem Ammonium¹⁾; es wird ebenfalls von unterschwefligsauren Salzen gelöst. In reinem Wasser ist es sehr schwer löslich (nach Fresenius erfordert 1 Th. zu seiner Lösung 22 800 Th. Wasser); in schwefelsäurehaltigem Wasser ist es fast unlöslich (1 Th. löst sich in 36 800 Th.). Aus diesem Grunde wäscht man mit schwefelsäurehaltigem Wasser und zuletzt mit schwachem Weingeist, worin es ganz unlöslich ist.

Trennung des Bleies von den Schwermetallen, deren Schwefelungen in Schwefelammonium löslich sind (Antimon, Arsen, Gold, Zinn, Platin). Sind außer den oben genannten Verbindungen und Metallen auch die zugegen, welche durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung gefällt, aber durch Schwefelammonium gelöst werden, so fällt man die verdünnte Lösung zuerst durch anhaltendes Einleiten von Schwefelwasserstoff, filtrirt durch ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht mit Schwefelwasserstoffwasser aus, trocknet den Niederschlag bei 100° und wägt. Einen gewogenen Theil des Niederschlages schmilzt man mit kohlensaurem Natrium und Schwefel im Porzellantiegel, behandelt mit Wasser, worin sich die Sulfosalze der Schwefelmetalle lösen, während Schwefelblei zurückbleibt. Die Trennung dieser Schwefelmetalle ist bei Antimon S. 1142 und Arsen S. 1221 beschrieben. Das Schwefelblei wird durch Behandlung mit Salpetersäure und Schwefelsäure, wie oben angegeben, in schwefelsaures Blei übergeführt und als solches gewogen.

Trennung des Bleies von den Metallen, welche durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung gefällt werden und die in Schwefelammonium unlöslich sind (Cadmium, Kupfer, Silber, Quecksilber, Wismuth). Die aus der sauren Lösung neben Blei durch Schwefelwasserstoff gefällten Metalle werden wie folgt getrennt:

Blei von Silber. Die salpetersaure Lösung wird stark mit siedendem Wasser verdünnt und das Silber als Chlor Silber gefällt. Der Niederschlag setzt sich rasch ab, worauf man die Flüssigkeit rasch durch ein kleines Filter von geringen Mengen des darin suspendirten Niederschlages trennt, das Uebrige durch Decantation mit siedendem Wasser wäscht und erst dann auf das Filter bringt. Bedeutende Verdünnung und sorgfältiges Waschen der Niederschläge mit siedendem Wasser ist erforderlich, weil sonst leicht dem Chlor Silber Chlorblei beigemischt bleibt. Das getrocknete Chlor Silber wird sorgfältig vom getrockneten Filter getrennt, letzteres für sich verbrannt, dann das Chlor Silber in einem kleinen Porzellantiegel mit der Asche nur so weit erhitzt, bis es anfängt zusammenzufintern. Nach dem Erkalten befeuchtet man mit Salpetersäure, um reducirtes Silber zu lösen, fügt Salzsäure zu, läßt diese verdampfen und erhitzt dann das Chlor Silber zum Schmelzen. Die vom Chlor Silber abfiltrirte Flüssigkeit wird mit dem Waschwasser bedeutend concentrirt und dann das Blei als schwefelsaures Blei oder mittelst Schwefelwasserstoffs gefällt. — Man fällt Silber und Blei gemeinschaftlich durch kohlen saures Natrium in verdünnter Lösung und erwärmt unter Zusatz von Cyankalium. Das kohlen saure Silber löst sich darin, kohlen saures Blei bleibt zurück. Letzteres kann aber nicht unmittelbar durch Glühen in Bleioxyd übergeführt werden, weil es Alkali enthält, es muß daher in wenig Salpetersäure gelöst und durch Schwefelsäure gefällt werden. Die vom kohlen sauren Blei abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Salpetersäure schwach angeäuert, wodurch Cyan Silber gefällt wird. Dieses wird auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, bei 100° getrocknet und gewogen. — Man erhitzt die sehr verdünnte, mit essigsaurem Natrium versetzte Lösung zum Kochen, fügt verdünnte Salzsäure hinzu, kocht nochmals, filtrirt das Chlor Silber ab, wäscht mit kochendem Wasser aus, dampft das Filtrat mit Schwefelsäure bis zur Entfernung aller Essig-, Salpeter- und Salzsäure ein, verdünnt mit Wasser und bestimmt das Blei als Sulfat. — Man versetzt nach Donath die salpetersaure Lösung mit 4 bis 5 cem reinem Glycerin, überschüssigem Ammoniak und 10 bis 15 cem concentrirter Kali- oder Natronlauge, erhitzt die Lösung 3 bis 5 Minuten zum Kochen unter stetem Umrühren, filtrirt das ausgeschiedene metallische Silber ab, wäscht erst mit kochendem Wasser, dann mit warmer verdünnter Essigsäure und zuletzt wieder mit heißem Wasser aus, trocknet, glüht und wägt. Das Blei wird aus dem Filtrate durch Schwefelwasserstoff gefällt.

Handelt es sich um die Bestimmung sehr kleiner Mengen von Silber neben viel Blei, wie z. B. im Bleiglanz, im Werkblei, so treibt man am besten das Blei erst auf der Capelle ab, wie im Artikel Silber gezeigt werden wird.

Blei von Quecksilber. Hat man beide Metalle durch Schwefelwasserstoff gefällt, so übergießt man den Niederschlag nach dem Trocknen mit Salpetersäure, erwärmt und fügt tropfenweise Salzsäure zu, weil das Schwefelquecksilber in Salpetersäure unlöslich ist. Nach erfolgter Zersetzung des Schwefelniederschlags giebt

¹⁾ Löslichkeit in essigsauren Salzen in Zeitschr. f. analyt. Chem. 13, 137; Polyt. Journ. 210, 475.

man so viel kochendes Wasser zu, als erforderlich ist, um alles Chlorblei zu lösen, filtrirt von etwa abgetrenntem Schwefel, fällt mit kohlen-saurem Natrium, wie bei der Trennung von Silber, und digerirt mit Cyan-kalium. Das kohlen-saure Blei wird wie oben in schwefel-saures Salz verwandelt. Aus der cyan-kalium-haltigen Lösung fällt man das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff. Das Schwefelquecksilber wird auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, bei 100° getrocknet und gewogen.— Oder man fügt zur Lösung, welche das Quecksilber als Dryd und so viel Salzsäure enthalten muß, daß vollständige Chloridbildung möglich ist, Schwefelsäure und etwa $\frac{1}{6}$ vom Volum der Flüssigkeit Alkohol, filtrirt das niedergeschlagene Bleisulfat ab, wäscht mit wasser- und schwefel-säurehaltigem Alkohol aus und fällt aus dem Filtrat das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff. Ist nicht hinreichend Salzsäure in der Lösung, so kann bei Zusatz von Wasser unlösliches basisch schwefel-saures Quecksilberoxyd entstehen.

Blei von Kupfer. Die salpetersaure Lösung wird mit Schwefelsäure und wenig Alkohol versetzt, das schwefel-saure Blei abgetrennt, der Alkohol verjagt und im Filtrat das Kupfer bei Siedehitze durch Kali als Kupferoxydhydrat gefällt. Dieses wird mit dem Filter im Porzellantiegel geglüht, mit Salpetersäure befeuchtet, eingetrocknet und möglichst stark geglüht. Auch kann das Kupfer elektrolytisch gefällt oder als Cu_2S bestimmt werden.

Blei von Wismuth. Die concentrirte Lösung wird mit Schwefelsäure versetzt, die Flüssigkeit in einer Porzellanschale bis zum Verdampfen eines Theiles der Schwefelsäure erhitzt und das schwefel-saure Blei nach dem Verdünnen mit kaltem Wasser abfiltrirt. Die Flüssigkeit wird zum Sieden erhitzt und das Wismuth durch kohlen-saures Ammonium als kohlen-saures Wismuth gefällt. Dieses wird abfiltrirt, gewaschen, getrocknet, geglüht und als Wismuthoxyd gewogen. Aus einer blei- und wismuthhaltigen Lösung läßt sich das Wismuth durch Blei metallisch ausfällen (s. Wismuth).

Blei von Cadmium. Das Blei wird als schwefel-saures Blei gefällt. Im Filtrat fällt man das Cadmium siedend heiß durch kohlen-saures Natrium, wäscht aus und trocknet. Den Niederschlag trennt man sehr sorgfältig vom Filter, verbrennt dieses im Platindraht, schüttet die Asche in einen kleinen Porzellantiegel, befeuchtet mit Salpetersäure, läßt den Ueberschuß verdampfen, glüht und bringt erst dann den Niederschlag hinzu. Dieser wird im bedeckten Tiegel geglüht und dann gewogen. Bei starker Hitze kann leicht eine Spur vom Cadmiumoxyd verflüchtigt werden, man darf daher nicht länger glühen, als unbedingt zur Zersetzung des kohlen-sauren Salzes erforderlich ist.

Blei von Silber, Kupfer, Quecksilber, Wismuth, Cadmium. Die Lösung wird mit kohlen-saurem Natrium übersättigt und der Niederschlag mit Cyan-kalium digerirt. Es lösen sich Silber, Kupfer, Quecksilber, Cadmium; kohlen-saures Blei und kohlen-

saures Wismuth bleiben ungelöst. Beide werden getrennt, wie oben beschrieben ist. Durch Neutralisation der alkalischen Lösung mit Salpetersäure wird Cyan-silber gefällt, welches als solches bestimmt wird. Die saure Lösung, welche noch Kupfer, Quecksilber und Cadmium enthält, wird mit kohlen-saurem Natrium neutralisirt, mit Cyan-kalium versetzt und Schwefelwasserstoff hineingeleitet. Nach vollendeter Abscheidung des Niederschlages läßt man die Flüssigkeit in gelinder Wärme stehen, bis der Ueberschuß an Schwefelwasserstoff verdunstet ist, fügt dann noch etwas Cyan-kalium hinzu und filtrirt nach kurzer Digestion den Niederschlag von Schwefelquecksilber und Schwefelcadmium ab. Die Lösung enthält Cyan-kupfer, diese wird mit dem Waschwasser unter Zusatz von Schwefelsäure verdampft, um das Cyan-kupfer zu zersetzen; sobald kein Geruch nach Blausäure mehr bemerkbar ist, fügt man zu der kochenden Flüssigkeit Kali und fällt das Kupfer als Dryd, welches, wie oben beschrieben ist, gewogen wird. Der Niederschlag von Schwefelquecksilber und Schwefelcadmium wird in Königswasser gelöst, die Flüssigkeit möglichst sorgfältig mit kohlen-saurem Natrium neutralisirt und mit ameisensaurem Natrium vermischt. Das Glas wird möglichst vor Staub geschützt und etwa eine Woche lang einer Temperatur von 50 bis 60° C. ausgesetzt, wobei das Quecksilberchlorid in unlösliches Quecksilberchlorür verwandelt wird. Die Reaction des ameisensauren Natriums geht sehr langsam vorwärts, aus diesem Grunde muß man so lange Zeit abwarten; wollte man sie durch Wärme beschleunigen, so würde neben dem Quecksilberchlorür auch metallisches Quecksilber gefällt werden, wodurch man unrichtige Resultate erhält. Das Quecksilberchlorür wird auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, bei 100° getrocknet und gewogen. Aus der vom Quecksilberniederschlag abfiltrirten Flüssigkeit wird endlich das Cadmium durch kohlen-saures Natrium gefällt und als Cadmiumoxyd gewogen, wie oben beschrieben ist.

Analyse von Erzen, Hütten- und Kunstproducten¹⁾. 1. Erze. Im Bleiglanz²⁾ läßt sich der Bleigehalt auf die Weise genau bestimmen, daß man denselben in fein gepulvertem Zustande mit rauchender Salpetersäure in einer geräumigen Schale übergießt, wobei derselbe vollständig in schwefel-saures Blei übergeht, welches man zur Sicherheit mit einigen Tropfen Schwefelsäure benetzt, glüht und wägt. Enthielt der Bleiglanz Kupfer, Eisen, Silber und Zink, so findet man diese Metalle in der Lösung, welche entsteht, wenn man das schwefel-saure Blei vor dem Glühen mit schwefel-säure- und alkoholhaltigem Wasser vermischt und

¹⁾ C. F. Rammelsberg, Leitf. f. d. quant. chem. Analyse. 4. Aufl. Berlin (Habel) 1886. — F. Wöhler, Die Mineralanalyse in Beispielen. Göttingen, Dietrich. — Classen, Quant. Analyse in Beispielen. Stuttgart, Enke. — Volley-Kopp, Handbuch der chem.-techn. Untersuchungen. Leipzig, Felix, 1874; Post, Chem.-techn. Analyse. Braunschweig, Vieweg, 1881.

²⁾ Ber. chem. Ges. 7, 544 (Rammelsberg); Polyt. Journ. 211, 192 (Bäje); Zeitschr. f. analyt. Chem. 12, 144 (Mohr); Löslichkeit in Salzsäure in Zeitschr. f. analyt. Chem. 12, 142.

abfiltrirt. Antimon bleibt als antimonsaures Blei beim Behandeln mit Salpetersäure zurück und wird durch Schwefelammonium ausgezogen. Beim Behandeln des Erzes mit schwächerer Salpetersäure bildet sich neben schwefelsaurem Blei unter Abscheidung von Schwefel auch salpetersaures Blei. Man filtrirt dann und erhitzt den getrockneten Rückstand, wobei unter Zurücklassung von schwefelsaurem Blei der Schwefel sich verflüchtigt. Aus dem Filtrat fällt man das Blei durch Schwefelsäure, oder vollständiger nach dem Neutralisiren mit Alkali durch oxalsaures Ammonium. Sind im Bleiglanz Schwerspath und Quarz vorhanden, so bleiben diese bei dem schwefelsauren Blei zurück. Man zieht alsdann letzteres durch unterschwefligsaures Natrium oder ein Gemisch von weinsaurem und überschüssigem Ammonium aus und fällt das Blei aus dieser Lösung durch Schwefelammonium als Schwefelblei oder durch chromsaures Kalium als chromsaures Blei aus. Auch verwandelt sich das schwefelsaure Blei durch Kochen mit einer Lösung von kohlen-saurem Natrium in kohlen-saures Blei, welches nach dem Auswaschen in Salpetersäure löslich ist. Man kann auch den Bleiglanz durch concentrirte Salzsäure in Kochhitze zersetzen und das heiße Filtrat in verdünnte Schwefelsäure fließen lassen, wobei sich schwefelsaures Blei ohne Chlorblei niederschlägt.

Bleivitriol schmilzt man mit kohlen-saurem Natronkali im Platintiegel, zieht aus der Schmelze durch Wasser schwefelsaures Alkali aus und bestimmt die Schwefelsäure mittelst Chlorbaryums; der Rückstand von kohlen-saurem Blei wird in verdünnter Salpetersäure gelöst und mit Schwefelsäure gefällt. Auch kann das schwefelsaure Blei durch Cyankalium in Schmelzhitze zersetzt werden.

Weißbleierz f. Bleiweiß.

Grünbleierz wird bei Abwesenheit eines Kalkgehaltes fein gerieben in Aetzkali gelöst, aus der Lösung durch Schwefelammonium Blei gefällt, das Schwefelblei mit Schwefel im Wasserstoffströme geglüht, aus dem mit Salzsäure übersättigten Filtrat Schwefelarsen gefällt, das Filtrat davon durch Abdampfen concentrirt und die Phosphorsäure durch schwefelsaures Magnesium und Ammoniak bestimmt. — Auch kann man das kalkfreie Mineral mit verdünnter Schwefelsäure digeriren, nach dem Abdunsten des meisten Wassers Alkohol zumischen, das schwefelsaure Blei abfiltriren, aus dem Filtrate den Alkohol verdunsten, bei 50° durch Schwefelwasserstoff Arsen ausfällen, im Filtrate durch Ammoniak und Schwefelammonium das Eisen ausscheiden und im Filtrate davon die Phosphorsäure durch schwefelsaures Magnesium und Ammoniak präcipitiren. Zur Bestimmung des Chlorgehaltes löst man in Salpetersäure und fällt mit Silberfalz. — Bei einem kalkhaltigen Minerale löst man in Salpetersäure, fällt Blei und Arsen aus der verdünnten Lösung durch Schwefelwasserstoff, aus dem Filtrate Kalk durch oxalsaures Ammonium und aus dem abgedampften Filtrate davon die Phosphorsäure durch Ammoniak und schwefelsaures Magnesium. Man kann auch Kalk durch Schwefelsäure und Alkohol niederschlagen.

Nothbleierz f. Chromgelb. — Gelb- und Vanadinbleierz f. Wöhler's Mineralanalyse 1861, S. 146, 153.

2. Hüttenproducte. Blei¹⁾ (Wertblei, Frischblei, raffinirtes Blei). Zur Bestimmung von Spuren fremder Metalle im Blei, welche bei der chemischen Verarbeitung des Bleies schädlich influiren können, müssen größere Quantitäten (200 bis 400 g) zur Analyse verwandt und besondere Analysemethoden ausgeführt werden. Fresenius hat vergleichende gewichtsanalytische und maßanalytische Versuche in dieser Hinsicht angestellt (Eisen mit Chamäleon, Zinnchlorür, Jodkalium und unterschwefligsaurem Natrium volumetrisch und gewichtsanalytisch; Kupfer als Sulfür, als Oxyd und maßanalytisch mit Jodkalium; Zink als Oxyd ohne und mit salpetersaurem Ammonium, als Schwefelzink, maßanalytisch mit Ferridcyankalium und Jodkalium, mit schwefelsaurem Eisenoxyd und übermangansaurem Kalium, Antimon gewichtsanalytisch als Sulfür, maßanalytisch mit Jod, mit Chromsäure und Eisenvitriol). Diese Versuche ergaben nachstehende Resultate: gute maßanalytische Methoden zeigen Fehler von 0,05 bis 0,2 mg; gewichtsanalytische Methoden, wobei Rückstände geglüht und gewogen werden, Fehler von 0,2 bis 0,3 mg; gewichtsanalytische Methoden, wobei Niederschläge auf getrockneten und gewogenen Filtern gesammelt werden, Fehler von 0,3 bis 0,7 mg, wonach die maßanalytischen Methoden den Vorzug verdienen. Nach Hampe gewähren die maßanalytischen Methoden zwar sehr zuverlässige Resultate, aber doch keine größere Exactheit, als die gewichtsanalytischen Bestimmungen.

Hartblei²⁾. Die Legirung wird in einem geräumigen Kolben mittelst eines Gemisches aus gleichen Theilen Salpetersäure und concentrirter Weinsäure unter Erwärmen im Wasserbade gelöst, zur Lösung Ammoniak im Ueberschusse und gelbes Schwefelammonium gesetzt, im Wasserbade digerirt, die Flüssigkeit, ohne den Niederschlag von Schwefelblei aufs Filter zu bringen, filtrirt, letzterer nochmals mit Schwefelammonium erwärmt, das Schwefelblei abfiltrirt und als solches bestimmt (S. 1749), aus dem Filtrate durch verdünnte Salzsäure Schwefelantimon abgeschieden und nach S. 1134 der Antimon-gehalt ermittelt.

Bleisteine, im Wesentlichen Schwefeleisen und Schwefelblei, fast immer aber Kupfer, Silber, Zink und Antimon enthaltend, sowie Bleispeisen werden nach Art der Fahlze oder Rammelsberger Erze (s. Kupfer) analysirt. Diese Producte enthalten nicht selten metallisches Blei beigemengt.

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. 8, 148 (Fresenius); Preuß. Zeitschr. für Berg-, Hütten- und Salinenwesen 18, 195; 32, 531; Ver. chem. Ges. 5, 546 (Hampe); Thalliumbestimmung in Ver. chem. Ges. 19, 220.

²⁾ Antimonbleianalyse in Destr. Zeitschr. f. Berg- und Hüttenwesen 1880, S. 489 und Jahresber. d. chem. Technol. 1881, S. 79 (Dietrichs); Zeitschr. f. analyt. Chem. 23, 348 (Weil); Jahresber. d. chem. Technol. 1876, S. 289 (Hartley).

Bleiglätte wird — bei einem Gehalte an Kupfer- und Eisenoxyd, Kohlen- und Kieselsäure — bei 100° getrocknet und zur Bestimmung der Kohlenensäure geglüht, zur Abscheidung von Kieselsäure in verdünnter Salpetersäure gelöst, das Blei aus der Lösung durch Schwefelsäure, aus dem Filtrate Kupfer durch Schwefelwasserstoffgas gefällt und im Filtrate davon nach Zusatz von Salpetersäure das Eisen durch Ammoniak. Ein Antimongehalt bleibt beim Behandeln mit Salpetersäure als antimonsaures Blei zurück, durch Digestion mit Schwefelammonium (s. Hartblei) zu zerlegen, wie auch bei Abstrich. Beide Producte können Bleikörnchen einschließen, die sich großentheils durch Abschlämmen beseitigen lassen. Zur bloßen Bestimmung eines Kupfergehaltes wird die feingepulverte Glätte mit einer Lösung von kohlen-saurem Ammonium digerirt, die blaue Kupferlösung filtrirt, in einer Porzellanschale unter zeitweiligem Zusatz von Ammoniak auf ein geringes Volumen eingedampft, in einem Platintiegel zur Trockne gebracht, der Rückstand geglüht und als Kupferoxyd verworfen.

Bleischlacken. Silicate von Kalkerde, Magnesia, Thonerde, Bleioxyd, Eisenoxydul, etwas Kupferoxydul und Manganoxydul, sind je nach ihrem Silicirungsgrade durch Säuren mehr oder weniger zu zersetzen, meist jedoch immer so unvollständig, daß eine unreine Kieselsäure zurückbleibt, welche man durch Schmelzen mit kohlen-saurem Natrium-Kalium aufschließen muß.

a) Von Säuren ziemlich vollständig zersetzbare Schlacken behandelt man in sehr feingepulvertem und bei 120° C. getrocknetem Zustande, und zwar 2½ bis 3 g in einem Becherglase mit concentrirter Salpetersäure, filtrirt dann das Gelöste vom Ungelösten nach dem Verdünnen mit Wasser ab, wäscht gehörig aus und schmilzt den Rückstand nach dem Trocknen in einem Platintiegel mit dem 3½fachen entwässerten kohlen-sauren Natrium-Kalium zusammen. Ein vorheriges Behandeln der Schlacke mit Salpetersäure ist nöthig, um den größten Theil des Bleioxyds auszuziehen, weil sonst beim Schmelzen mit kohlen-saurem Alkali der Platintiegel vom Blei allzusehr angegriffen werden würde. Die geschmolzene Masse wird zu dem im Becherglase erhaltenen Gelösten gethan und durch die darin vorhandene freie Salpetersäure zersetzt, wodurch man nur eine einzige Arbeit hat und Gelöstes und Ungelöstes nicht getrennt zu analysiren braucht. (Die Anwendung eines Platintiegels und die vorherige Behandlung der Schlacke mit Salpetersäure läßt sich dadurch umgehen, daß man in einem Silbertiegel etwa 50 g reines Kali schmilzt, in die Schmelze die feingepulverte Schlacke einträgt, noch etwa 20 Minuten erhitzt, erkalten läßt und die Schmelze mit Salpetersäure behandelt.) Man dampft ab und scheidet die Kieselsäure auf gewöhnliche Weise ab. In dem dabei erhaltenen sauren Filtrate fällt man durch Schwefelwasserstoffgas Schwefelblei und Schwefelkupfer aus, filtrirt, wäscht mit schwefelwasserstoffgas-haltigem Wasser aus, trocknet den Niederschlag und behandelt ihn mit Salpetersäure, wobei unlösliches schwefelsaures Blei und lösliches schwefelsaures Kupfer entstehen. Ersteres wird mit Schwefelsäure zur Trockne gedampft, im getrockneten Zustande auf einem bei 120° C. getrockneten

Filter gewogen und aus dem gefundenen Gewichte der Gehalt an Bleioxyd berechnet. Aus der kupferhaltigen Lösung wird das Kupferoxyd durch Natrium-alkali abgeschieden.

Zu dem von den Schwefelmetallen getrennten und eingedampften Filtrate, welches frei von Schwefelwasserstoffgas sein und das Eisen als Oxyd enthalten muß, setzt man Salmiak und dann Ammoniak in geringem Ueberschuß, worauf sich nach längerem Stehen in der Wärme Thonerde, Eisenoxyd und Manganoxyd, nebst geringen Mengen von Kalk- und Talkerde, sowie die in Lösung gebliebene Kieselsäure abscheiden. Man filtrirt und bestimmt in dem Filtrate die Kalkerde durch oxalsaures Ammonium und nach dem Filtriren im Filtrate die Talkerde durch phosphorsaures Natrium und überschüssiges Ammoniak.

Der Rückstand, welcher die übrigen Metalloxyde, Erden und Kieselsäure enthält, wird in Salzsäure gelöst, zur Trockne verdampft, der Rückstand mit etwas Salzsäure befeuchtet, mit Wasser verdünnt, die Kieselsäure abfiltrirt und dann mit der zuerst erhaltenen Menge bestimmt. Das Filtrat davon läßt man wieder, mit Salmiak und Ammoniak versetzt, einige Zeit in der Wärme stehen, wobei sich Eisenoxyd, Manganoxyd und Thonerde abscheiden, während die geringen Mengen von Kalkerde und Magnesia in Lösung bleiben, welche nach dem Filtriren der übrigen kalk- und talkerdehaltigen Lösung zugesetzt wird.

Der Niederschlag von Thonerde, Eisenoxyd und Manganoxyd wird in Salzsäure gelöst, durch Natrium-alkali die Thonerde gefällt und ausgezogen, das dabei ungelöst bleibende Eisen- und Manganoxyd wieder in Salzsäure gelöst und durch essigsaures Ammonium beide getrennt.

Sind die Bleischlacken nicht vollständig durch Säure aufschließbar, so bleibt meist so viel Bleioxyd im silicirten Zustande zurück, daß der Platintiegel stets mehr oder weniger angegriffen wird, was bei dem folgenden genaueren Verfahren nicht der Fall ist.

b) Von Säuren nicht oder wenig zersetzbare Bleischlacken werden in feingepulvertem Zustande durch Flußsäure auf die gewöhnliche Art aufgeschlossen, zur Zersetzung der Kieselfluorverbindungen mit Schwefelsäure behandelt, die gebildeten schwefelsauren Salze mit Wasser gekocht, wobei schwefelsaures Blei und etwas schwefelsaures Calcium ungelöst zurückbleiben. Man filtrirt, kocht den Rückstand längere Zeit mit einer concentrirten Lösung von kohlen-saurem Natrium, um schwefelsaures Calcium und schwefelsaures Blei in kohlen-saure Salze überzuführen. Diese filtrirt man ab, löst sie in wenig Essigsäure und fällt aus dieser Lösung das Blei durch Schwefelwasserstoffgas. Das Filtrat von dem Schwefelbleiniederschlage, welches essigsaures Calcium enthält, vereinigt man mit dem kalk- und magnesiashaltigen Filtrate, welches entsteht, nachdem man aus dem in Wasser gelösten schwefelsauren Salze durch Salmiak und Ammoniak Thonerde, Eisenoxyd und Manganoxyd gefällt hat, welche, sowie Kalkerde und Talkerde, auf die oben angegebene Weise getrennt werden.

Sollen die Alkalien in einer Schlacke bestimmt werden, so fällt man, nach Abscheidung der Kalkerde durch oxalsaures Ammonium, die Magnesia nicht durch phosphorsaures Natrium, sondern entfernt nach dem Ansäuern mit Salzsäure die vorhandene Schwefelsäure durch Chlorbaryum, filtrirt das schwefelsaure Baryum ab, fällt den im Chlorbaryum überschüssig zugefügten Baryt durch kohlen-saures Ammonium wieder aus, filtrirt, wäscht den Niederschlag aus, dampft das magnesia- und alkalihaltige Filtrat zur Trockne, glüht zur Entfernung der Ammonialsalze, setzt etwas Quecksilberoxyd hinzu, glüht abermals ziemlich stark und kocht mit Wasser, in welchem sich die Alkalichloride lösen, während die Magnesia ungelöst zurückbleibt. Chlormagnesium und Quecksilberoxyd geben beim Glühen flüchtiges Chlorquecksilber und in Wasser unlösliche Magnesia. Die Alkalien werden auf bekannte Weise geschieden und bestimmt (s. Kalium).

Zur Ermittlung der Kieselsäure wird eine neue Portion Schlacke mit dem sechs- bis achtfachen Gewichte kohlen-saurem Baryum in einem Platintiegel geglüht, dessen Wände zum Schutze gegen das Blei mit einer Lage von kohlen-saurem Baryum ausgeglimmert sind, welche man mit etwas ganz verdünnter Salpetersäure befeuchtet hat. Die geglühte Masse wird durch Königswasser zersetzt, zur Trockne gedampft und die Kieselsäure nach Zusatz von etwas Salzsäure und Verdünnen mit Wasser abgeschieden. Sollte dieselbe in Folge eines Schwefelgehaltes der Schlacke durch schwefelsaures Baryum verunreinigt sein, so zieht man durch eine Lösung von Kalihydrat die Kieselsäure aus, wobei das schwefelsaure Baryum nicht zersetzt wird, fällt aus der alkalischen Lösung die Kieselsäure durch Salzsäure aus, dampft zur Trockne und verfähet zur Bestimmung der Kieselsäure wie gewöhnlich (S. 843).

Aus dem ursprünglichen Filtrate von der Kieselsäure können die übrigen Bestandtheile der Schlacke abgeschieden werden. Man fällt aus dem Filtrate, dessen Säure durch Ammoniak etwas abgestumpft ist, das Blei durch Schwefelwasserstoffgas aus, filtrirt, entfernt aus dem Filtrate durch Schwefelsäure den Baryt, filtrirt abermals, verdunstet das noch vorhandene Schwefelwasserstoffgas, kocht einige Zeit mit Salpetersäure, um alles Eisenoxydul in Eisenoxyd überzuführen, und bestimmt nun Eisenoxyd, Manganoxyd, Thonerde, Kalkerde, Talkerde und Alkalien wie vorhin.

Mrazek zieht bei Analysen bleihaltiger Erze und Schlacken Chlorblei und schwefelsaures Blei von der Kieselsäure durch eine heiße concentrirte Lösung von Jodkalium so lange aus, bis auf Zusatz von Wasser zum Filtrate keine Gelbfärbung von dadurch ausgeschiedenem Jodblei eintritt; zuletzt wird das Kalisalz durch Wasser gewaschen. Mit Schwefelwasserstoffwasser darf sich die Kieselsäure nicht mehr bräunen; ist dieses der Fall, so zersetzt man den Bleiglanz durch mäßig concentrirte Salzsäure und extrahirt das Chlorblei. Aus der Jodbleilösung wird das Blei durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen.

Ähnlich wie Bleischlacken lassen sich auch bleihaltige Glasuren¹⁾ und Gläser untersuchen.

3. Kunstproducte. Bleiweiß. Zur Bestimmung des Wassergehaltes und der Kohlen-säure im Bleiweiß bedient man sich zweckmäßig des Apparates zur organischen Elementaranalyse. Das Bleiweiß wird in einem Porzellanschiffchen abgewogen, dieses bringt man in ein kurzes, am einen Ende zu einer Spitze ausgezogenes böhmisches Glasrohr, befestigt am anderen Ende mittelst eines luftdicht schließenden Korkes ein gewogenes Chlorcalciumrohr und verbindet dieses mit einem gewogenen Liebig'schen Kaliapparate. Das Rohr wird in einem kleinen Ofen zum Glühen erhitzt und dieses so lange unterhalten, bis die Kalilauge im Kugelapparate zurücksteigt; dann bringt man das zur Spitze ausgezogene Ende durch ein Kautschukrohr mit einem Gashalter in Verbindung, aus welchem trockene und kohlen-säurefreie Luft durch den Apparat getrieben wird, um alle noch im Rohre befindliche Kohlen-säure in den Kaliapparat zu bringen. Läßt man dann erkalten und wägt das Porzellanschiffchen, das Chlorcalciumrohr und den Kaliapparat, so erhält man die Menge des Bleioxyds, des Wassers und der Kohlen-säure. Weichen deren Werthe von der Normalzusammensetzung des Bleiweißes (Analysen S. 1684) wesentlich ab, so hat man auf weitere Beimischungen zu forschen. Diese können sein:

a) Feuchtigkeit. Der Wassergehalt wird dann zu hoch ausfallen; man bestimmt ihre Quantität durch Trocknen bei 100°, wobei das gebundene Wasser nicht entweicht.

b) Schwefelsaures Baryum, schwefelsaures Calcium, schwefelsaures Blei, Sand; sie bleiben bei der Behandlung mit verdünnter Salpetersäure zurück. Sand kann mit dem bloßen Auge erkannt werden; er wird auf einem kleinen Filter gesammelt, gewaschen, getrocknet und gewogen. Bleibt ein weißer Rückstand, so kann er die drei übrigen Bestandtheile enthalten. Man prüft ihn in der Reductionsflamme des Löthrobes auf Kohle; scheidet sich dabei ein Kügelchen von metallischem Blei aus, so ist schwefelsaures Blei zugegen; auch wird er mit Schwefelammonium schwarz. Der Niederschlag wird sich entweder ganz oder theilweise lösen, wenn man ihn mit einer ammoniakalischen Lösung von weinsäurem Ammonium behandelt; bleibt dabei ein Rückstand, so ist entweder schwefelsaures Calcium oder schwefelsaures Baryum zugegen. Ersteres erkennt man, wenn man den Rückstand mit einer großen Menge Wasser unter Zusatz von Salzsäure oder Salpetersäure kocht; es löst sich darin auf und fällt, wenn man die Lösung mit Ammoniak neutralisirt und oxalsaures Ammonium hinzugiebt, als oxalsaures Calcium nieder. Auch kann man die Schwefelsäure durch Chlorbaryum fällen. Gewöhnlich besteht der ganze Rückstand aus schwefelsaurem Baryum und man braucht seine Menge nur durch Filtration, Waschen, Glühen und Wägen zu bestimmen, nachdem man sich von der Abwesenheit der übrigen Stoffe überzeugt hat. Von schwefelsaurem Blei läßt sich schwefelsaures Baryum auch dadurch trennen, daß man das Gemenge mit Schwefelammonium digerirt, das entstandene Schwefelblei mit concentrirter Salzsäure in Chlorblei verwandelt und dieses mit Wasser auszieht. Der Schwerspath kann dadurch analysirt werden, daß

¹⁾ Polyt. Journ. 256, 423.

man denselben mit dem vierfachen Gewicht kohlensauren Kalium-Natriums schmilzt, aus der Schmelze mit siedendem Wasser schwefelsaures Alkali auszieht, dieses mit Salzsäure vorsichtig neutralisirt und die Schwefelsäure durch Chlorbaryum fällt. Der Rückstand von kohlensaurem Baryum kann in Salzsäure gelöst und durch Schwefelsäure der Baryt gefällt werden.

c) Kohlensaures Baryum (Witherit) oder kohlensaures Calcium (Kreide); sie lösen sich mit dem Bleiweiß in Salpetersäure. Man fällt das Blei durch Schwefelwasserstoff als Schwefelblei, vermischt nach der Filtration die sehr verdünnte saure Lösung mit Schwefelsäure, wodurch schwefelsaures Baryum gefällt wird, filtrirt dieses ab und bestimmt seine Quantität; aus dem Filtrat fällt man den Kalk nach der Neutralisation mit Ammoniak mit oxalsaurem Ammonium und verwandelt das oxalsäure Calcium durch gelindes Glühen in kohlensaures Calcium.

Chromgelb und Chromroth¹⁾. Man digerirt die Substanz mit concentrirter Salzsäure und Alkohol, filtrirt das mit Alkohol von 0,8 spec. Gew. ausgewaschene Chlorblei auf ein gewogenes Filter und trocknet bei 100°. Nachdem aus der verdünnten grünen Chromchloridlösung der Alkohol verdunstet ist, fällt man das Chromoxyd durch Ammoniak. Oder man verdünnt die salzsaure Lösung stark mit heißem Wasser, fällt Blei durch anhaltend eingeleiteten Schwefelwasserstoff, wäscht mit Schwefelwasserstoff enthaltendem Wasser aus, filtrirt und bestimmt im Filtrat das Chromoxyd wie angegeben. Zur Bestimmung der Chromsäure kann man eine abgewogene Menge Chromgelb, ähnlich wie bei der Braunsteinprobe, mit oxalsaurem Kalium und Schwefelsäure zusammenbringen, wo dann 10 Gewichtstheile der entweichenden Kohlensäure 7,6 Chromsäure oder 24,5 reines chromsaures Blei anzeigen. Reines Chromgelb giebt 40,4 Proc. Kohlensäure.

Bleizucker. Man erhitzt denselben mit Schwefelsäure, bis die Essigsäure sich verflüchtigt hat, und bestimmt das Blei als Sulfat; auch kann man die Substanz in einem bedeckten Porzellantiegel bei gelinder Hitze verkohlen, nach weggenommenem Deckel mit einem Eisendraht umrühren, bis die Kohle verbrannt ist, den Tiegel erkalten lassen und seinen Inhalt mit etwas salpetersaurem Ammonium bei aufgelegtem Deckel vorsichtig so lange glühen, als sich noch Dämpfe von Untersalpetersäure zeigen. Das Blei erfolgt als Bleioxyd. — Seward bestimmt die Essigsäure maßanalytisch. Man löst 5 g Substanz unter Erwärmen in destillirtem Wasser auf, fügt etwas sich röthlich färbende Lactmus-

tinctur und dann allmählig eine Normallösung von kohlensaurem Natrium zu, bis das Lactmus blaßblau wird. Der entstehende Niederschlag macht die Reaction nicht unbedeutlich. Eine abweichende maßanalytische Methode hat Fresenius¹⁾ vorgeschlagen.

Bleisuperoxyd. Man erhitzt 0,5 g der Substanz in einem bis zu $\frac{2}{3}$ mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure gefüllten Kölbchen, leitet das entwickelte Chlor in eine Jodkaliumlösung und titrirt das Jod in der braungefärbten Flüssigkeit mit unterschwefligsaurem Natrium.

Mennige²⁾. Man glüht schwach und findet den entwichenen Sauerstoff aus dem Gewichtsverluste. Zur Bestimmung des in unverbundenem Zustande vorhandenen Bleioxydes wird dasselbe durch Digestion mit einer Auflösung von neutralem essigsaurem Blei weggelöst und aus der Differenz das Bleioxyd gefunden. — Man kann Mennige auch wie Bleisuperoxyd behandeln, oder in der Weise, daß man 2,07 g von ersterer mit 20 bis 30 ccm verdünnter Salpetersäure in einer Porzellanschale erwärmt, nach dem Lösen zu der Superoxyd enthaltenden Flüssigkeit 50 ccm Oxalsäurelösung ($\frac{1}{5}$ Normaloxalsäure mit 12,6 g $C_2H_2O_4 + 2H_2O$ im Liter) gießt, zum Sieden erhitzt und nach vollendeter Reaction die überschüssige Oxalsäure mittelst $\frac{1}{5}$ Normal-Chamäleonlösung, welche auf Oxalsäure eingestellt ist, titrirt, welche Reaction beendet ist, wenn die durch zwei Tropfen Chamäleonlösung bewirkte Rosafärbung innerhalb $\frac{1}{2}$ Minute nicht völlig verschwunden ist. Zieht man die verbrauchten Kubikcentimeter Chamäleonlösung von 50 ab, so ergibt die Differenz das als PbO_2 vorhanden gewesene Blei. Nach Entfärbung der Flüssigkeit durch Oxalsäure versetzt man die Lösung behufs Bindung der Salpetersäure mit essigsaurem Natrium und titrirt das Blei mit Chromatlösung (14,761 g $K_2Cr_2O_7$ im Liter), wo dann die Anzahl der verbrauchten Kubikcentimeter Lösung von doppelchromsaurem Kalium den Totalgehalt an Blei in Procenten ergibt, von denen zur Ermittlung des Gehaltes an PbO die als PbO_2 vorhandene Bleimenge in Abzug zu bringen ist. — Ebell zerlegt die Mennige durch Salzsäure, leitet das entwickelte Chlorgas in Jodkaliumlösung und titrirt das ausgeschiedene Jod mit unterschwefligsaurem Natrium. — Fleck führt Bleisuperoxyd in eine gemessene Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammon über und titrirt dann mit Chamäleonlösung. B. Kerl.

¹⁾ Ztschr. f. analyt. Chem. 13, 30.

²⁾ Ztschr. f. analyt. Chem. 19, 153; Chem. News 1875, Nr. 814; Polyt. Journ. 236, 431; Chem. Ztg. Repert. 1886, Nr. 10, S. 70, und Polyt. Journ. 260, 191 (Ebell); Ztschr. f. analyt. Chem. 21, 444 (Fleck); 20, 286 (Volhard).

¹⁾ Polyt. Journ. 210, 280 (Wittstein).