XII. *Etwas über die Zusammensetzung der Oberharzer Bleisteine; von Th. Bodemann in Clausthal.*

Diese Bleisteine sind ein Zwischenproduct, welches sich regelmäßig bei der Zersetzung des Bleiglanzes durch Granulireisen oder eisenhaltige Körper erzeugt. Es zeigt einen etwas variirenden Bleigehalt, und man beobachtet nicht eben sehr selten auf der Unterfläche der Bleisteinscheiben Krystallbildungen. Die äußeren Umstände, unter denen diese Krystalle sich bilden, sind dem Harzer Hüttenmanne vollständig bekannt, und ich will hier nur bemerken, daß mir kein krystallisirter Bleistein bekannt geworden ist, von dem die metallurgische Probe unter 50 Pfund Blei im Centner angegeben hätte.

Vorzugsweise häufig finden sich diese Krystalle im Bleisteine der Lautenthaler Hütte, welcher gewöhnlich etwas bleireicher, als der auf den übrigen Hütten gehalten wird; dann noch beim Ausschüren der Oefen, wobei man häufig eine außergewöhnlich große Menge bleiischer Zusätze mit verschmilzt. Die Krystalle sind $\frac{1}{2}$ Zoll und darüber lang, aber es ist unmöglich auch nur zu bestimmen, zu welchem Krystallsysteme ihre Form gehört. Ihre Bildung erfolgt jedesmal in ziemlich kurzer Zeit aus einer breiigen, teigigen Masse, die roth glüht und mit der atmosphärischen Luft in Berührung steht. Die Krystalle, welche im Inneren einen mehr oder weniger regelmäßigen Blätterdurchgang und vollkommenen Metallglanz zeigen, sind auf der Oberfläche raub und oxydirt. Auf dem ersten Anblick scheinen sie Rhomboëder zu seyn, bei näherer Besichtigung aber zeigen sich einspringende Winkel und unvollständige Flächenausbildungen ¹⁾. Ich habe

1) Die Krystalle der Bleisteine, welche mir Hr. Bodemann mittheilte,

die Analyse von mehreren Oberharzer Bleisteinen in der Hoffnung unternommen, ein bestimmtes Verhältniß in den Bestandtheilen der Krystalle aufzufinden. Das Nachfolgende wird zeigen, daß eben so wenig, jedoch nach dem Ausfalle der Analysen der Krystalle, diese eine reine chemische Verbindung sind, als, wie ich früher gefunden hatte, der derbe Bleistein es ist.

Die Bleisteine wurden vor der Analyse, von ihrer oxydirten Oberfläche befreit, welches sich leicht durch Abschaben mit einem Messer thun liefs. Ihre Farbe auf dem frischen Bruche ist bleigrau, bei geringem Bleigehalte in's Gelbliche ziehend.

Die Analysen 1, 2 und 3 stellte ich im Laboratorio des Hrn. H. Rose an, es geschah die Zersetzung hierbei durch Chlorgas, wobei des nur geringen Antimongehaltes wegen keine Weinsteinsäure in der vorgeschlagenen Flüssigkeit angewandt wurde. Die weitere Trennung der Bestandtheile geschah nach den gewöhnlichen Methoden.

Die vier Analysen, 4 bis 7 incl., wurden vor einigen Jahren von Hrn. Brüel aus Hannover ebenfalls im Laboratorio des Hrn. Prof. H. Rose angestellt. Auf meine Bitte erhielt ich von diesem meinem Freunde das Resultat dieser Analysen, als ich die meinen beendigt hatte, mit der Erlaubniß solche hier benutzen zu können. Er theilte mir dabei mit, daß er in allen Bleisteinen,

sind offenbar Hexaëder, die mit einer ihrer Ecken aufgewachsen vorkommen. Sie sind dabei aus lauter äußerst kleinen Hexaëdern oft nicht ganz regelmäßig zusammengesetzt, wodurch ihre Flächen rauh und in der Mitte wie eingedrückt, auch ihre oberen Ecken spitz, wie die von spitzen Rhomboëdern erscheinen. Die Krystalle sind indessen sehr vollkommen parallel ihren Flächen spaltbar, und wiewohl die Spaltungsflächen durch eine Menge kleiner Höhlungen unterbrochen sind, so lassen sich doch ihre Winkeln noch mit ziemlicher Genauigkeit bestimmen; daher über die Beschaffenheit der Form selbst kein Zweifel bleiben kann. Form und Spaltbarkeit ist demnach ganz dieselbe wie beim Bleiglanz.

G. Rose.

nen, aufser den angegebenen Bestandtheilen, auch einen Kohlengehalt beobachtet habe, und dafs er seine Arbeit nicht bekannt gemacht, weil es ihm nicht gut gelungen sey, den Kohlenstoff quantitativ zu bestimmen.

Die Analysen 8 bis 11 von derben Bleisteinen wurden früher von mir angestellt, und sind No. 9 bis 11 bereits zu einem anderen Zwecke im Eislebener *Bergwerksfreunde*, Bd. III No. 3, kurz erwähnt. Es befindet sich daselbst auch Bd. III No. 19 eine Notiz, aus welcher erhellt, dafs *alle* Bleisteine, deren Analyse hier mitgetheilt wird, eine Spur Wismuth enthalten müssen, zu geringe jedoch, um durch die Analyse quantitativ bestimmt werden zu können.

Bei diesen letzten vier Analysen wurde Königswasser zur Zersetzung angewendet, was jedoch weniger vortheilhaft ist, sowohl bei der Zersetzung selbst, als auch bei der weiteren Zerlegung.

In der nachfolgenden tabellarischen Uebersicht giebt Columnne I die in 100 Theilen gefundenen Gehalte an; in den drei anderen Reihen habe ich versucht den gefundenen Schwefelgehalt nach drei verschiedenen Annahmen unter die gefundenen Bestandtheile zu vertheilen.

Gemeinschaftlich für alle drei Reihen ist angenommen, dafs das gefundene Antimon, Kupfer, Zink, Silber und Arsenik sich in den Bleisteinen verbunden mit Schwefel befinde als folgende Schwefelungsstufen: $\overset{'''}{\text{Sb}}$, $\overset{'}{\text{Cu}}$, $\overset{'}{\text{Zn}}$, $\overset{'}{\text{Ag}}$ und $\overset{''}{\text{As}}$.

Obgleich ich es für eben so wahrscheinlich halte, dafs Antimon und Arsenik in diesen Bleisteinen gegen die übrigen Metalle, wenigstens mit einer gewissen Menge ihres Gehaltes, eine ähnliche Rolle übernehmen, wie sie der Schwefel gegen solche spielt: so habe ich doch, da zur Zeit keine sicheren Beweise dafür vorzubringen stehen, obige Annahme vorgezogen, zumal da die geringe Menge desselben an dem Gesamtausdrucke wenig ändert.

Bei der zweiten Reihe ist nun außerdem berechnet, wie viel das gefundene Blei und Eisen an Schwefel erfordert, damit die Schwefelungsstufen $\overset{\cdot}{\text{Pb}}$ und $\overset{\cdot}{\text{Fe}}$ entstehen; in der dritten Reihe sind die Schwefelmengen angegeben, welche erforderlich sind, wenn Blei und Eisen als $\overset{\cdot}{\text{Pb}}$ und $\overset{\cdot}{\text{Fe}}$ gedacht werden, und in der letzten die nöthigen Schwefelmengen, um Blei und Eisen als $\overset{\cdot\cdot}{\text{Pb}}$ und $\overset{\cdot\cdot}{\text{Fe}}$ ansehen zu können.

Gefundene Gehalte.

Berechnete Schwefelmengen auf die gefundenen Metalle, wenn man in den Bleisteinen annimmt:

$\overset{\cdot\cdot}{\text{Pb}} \overset{\cdot}{\text{Fe}} \quad \overset{\cdot}{\text{Pb}} \overset{\cdot}{\text{Fe}} \quad \overset{\cdot\cdot}{\text{Pb}} \overset{\cdot\cdot}{\text{Fe}}$

- 1) Bleistein in grossen Krystallen, auf Lautenthaler Hütte vor etwa einem halben Jahre gefallen.

Blei	59,33	4,61	9,22	9,22
Eisen	19,60	11,64	5,81	11,64
Kupfer	1,10	0,28	0,28	0,28
Zink	0,17	0,08	0,08	0,08
Antimon	0,13	0,05	0,05	0,05
Silber	Im Ctr. einige Lothe	16,66	15,44	21,27
Schwefel	18,92			
	<u>99,25.</u>			

- 2) Derber Bleistein von demselben Stücke, auf dessen Oberfläche sich die unter I angegebenen Krystalle ausgeschieden hatten.

Blei	53,31	4,12	8,28	8,28
Eisen	21,56	12,78	6,39	12,78
Kupfer	0,23	0,06	0,06	0,06
Zink	2,24	1,12	1,12	1,12
Antimon	0,38	0,14	0,14	0,14
Silber	Einige Lothe im Ctr.	18,22	15,99	22,38
Schwefel	19,33			
	<u>97,05.</u>			

Gehalt:

Pb	Fe	Pb	Fe	Pb	Fe
----	----	----	----	----	----

3) Bleistein in großen Krystallen, auf der Lautenthaler Hütte vor einigen Jahren gefallen.

Blei	65,78	5,11	10,20	10,20
Eisen	13,03	7,91	3,86	7,91
Kupfer	1,15	0,29	0,29	0,29
Zink	0,67	0,33	0,33	0,33
Antimon	0,18	0,07	0,07	0,07
Silber	Einige Loth im Ctr.	13,71	14,75	18,80
Schwefel	17,27			
	<u>98,08.</u>			

4) Krystallisirter Bleistein von der Lautenthaler Hütte.
(Brüel.)

Blei	60,690	4,72	9,43	9,43
Eisen	20,356	12,17	6,03	12,17
Kupfer	0,487	0,12	0,12	0,12
Zink	0,550	0,27	0,27	0,27
Antimon	0,362	0,14	0,14	0,14
Silber	0,110	0,001	0,001	0,001
Schwefel	16,402	17,421	15,992	22,131
	<u>98,957.</u>			

5) Krystallisirter Bleistein von der Clausthaler Hütte.
(Brüel.)

Blei	73,346	5,70	11,39	11,39
Eisen	9,814	5,82	2,91	5,82
Kupfer	0,396	0,10	0,10	0,10
Zink	0,198	0,09	0,09	0,09
Antimon	0,397	0,15	0,15	0,15
Silber	0,116	0,001	0,001	0,001
Schwefel	15,338	11,861	14,641	17,551
	<u>99,605.</u>			

Gehalt: $\overset{\cdot}{\text{Pb}}\overset{\cdot}{\text{Fe}}$ $\overset{\cdot}{\text{Pb}}\overset{\cdot}{\text{Fe}}$ $\overset{\cdot}{\text{Pb}}\overset{\cdot}{\text{Fe}}$

6) Bleistein oder Kupferstein von der Clausthaler Hütte, beim Rösten des Bleisteins vom dritten Durchstechen 1836 erzeugt. Blättrige Textur; Größe der Blätter bis einen Zoll quadrat, (Brüel.)

Blei	43,07	3,35	6,69	6,69
Eisen	8,03	4,76	2,38	4,76
Kupfer	30,46	7,74	7,74	7,74
Antimon	0,74	0,27	0,27	0,27
Silber	0,12	0,002	0,002	0,002
Schwefel	17,12	16,122	17,082	19,462
	<u>99,54.</u>			

7) Bleistein vom Rastofenschmelzen, Clausthale Hütte 1836; porös. (Brüel.)

Blei	13,65	1,06	2,12	2,12
Eisen	63,14	37,45	18,72	37,45
Kupfer	0,68	0,22	0,22	0,22
Antimon	0,13	0,05	0,05	0,05
Silber	0,03	0,00	0,00	0,00
Schwefel	22,01	38,78	21,11	39,84
	<u>99,84.</u>			

8) Derber Bleistein von Andreasberger Hütte, bei bleireicher Beschickung vor etwa einem Jahre gefallen.

Blei	35,68	2,76	5,53	5,53
Eisen	31,55	18,29	9,35	18,29
Kupfer	3,79	0,96	0,96	0,96
Antimon	1,49	0,54	0,54	0,54
Arsenik	1,07	0,45	0,45	0,45
Mangan und Nickel	0,25	0, ?	?	?
Silber	0,117	0,001	0,001	0,001
Schwefel	23,97	23,001	16,831	25,771
	<u>97,917.</u>			

Außerdem eine geringe, dem Gewichte nach noch nicht bestimmte, Menge Titan.

Gehalt: $\overset{\cdot}{\text{Pb}}\overset{\cdot}{\text{Fe}}$ $\overset{\cdot}{\text{Pb}}\overset{\cdot}{\text{Fe}}$ $\overset{\cdot}{\text{Pb}}\overset{\cdot}{\text{Fe}}$

9) Bleistein von der Clausthaler Hütte; 1836 beim letzten Durchstechen gefallen; derb und gemengt aus bleigrauen und röthlich bleigrauen Körnern.

Blei	32,06	2,49	4,98	4,98
Eisen	13,50	8,01	4,00	8,01
Kupfer	34,01	8,64	8,64	8,64
Antimon	2,67	0,99	0,99	0,99
Silber	0,071	0,00	0,00	0,00
Schwefel	15,55	20,13	18,61	22,62
	<u>97,861.</u>			

10) Derber Bleistein vom Rastofenschmelzen; November 1839 auf der Clausthaler Hütte gefallen.

Blei	8,26	0,64	1,28	1,28
Eisen	58,00	34,40	17,19	34,40
Kupfer	0,90	0,23	0,23	0,23
Antimon	2,40	0,89	0,89	0,89
Silber	0,0205	0,00	0,00	0,00
Schwefel	31,38	36,16	19,59	36,80
	<u>100,9605.</u>			

11) Derber Bleistein, bei gewöhnlicher Arbeit September 1839 auf der Clausthaler Hütte gefallen.

Blei	41,50	3,22	6,45	6,45
Eisen	34,05	20,21	10,33	20,21
Kupfer	0,36	0,09	0,09	0,09
Antimon	0,66	0,25	0,25	0,25
Silber	0,117	0,001	0,001	0,001
Schwefel	23,82	23,771	17,121	27,001
	<u>100,507.</u>			

Es zeigt sich nach dieser Uebersicht, daß der durch die Analyse gefundene Schwefelgehalt durchgängig bei *allen* Bleisteinen zu geringe ist, um Blei und Eisen als die Sulfurete $\overset{\cdot}{\text{Pb}}$ und $\overset{\cdot}{\text{Fe}}$ in ihnen zusammen vorkom-

mend annehmen zu können, daß er dagegen zu groß ist, um die Untersulfurete Pb und Fe als zusammen die Bleisteine bildend betrachten zu dürfen.

Weder das Resultat der Analysen noch die Umstände, unter denen sich diese Bleisteine beim Schmelzprocesse bilden, entscheiden, ob man neben Pb das von Arfvedson beschriebene Eisenuntersulfuret Fe , oder neben Fe das von Bredberg beschriebene Bleiuntersulfuret Pb (oder vielleicht auch Pb^4S) anzunehmen habe. Möglich ist es auch, daß neben den Sulfureten Pb und Fe , beide Untersulfurete Pb und Fe in unbestimmten Verhältnissen innig zusammengeschmolzen in den Bleisteinen vorhanden sind.

Man erkennt weder in den Krystallen noch in den derben Stücken (ausgenommen No. 9) mit bewaffneten Augen ein Gemenge.

Durch ein Umschmelzen und langsames Krystallisiren der auf den Hütten gebildeten Krystalle ist es vielleicht möglich über die wahre Zusammensetzung derselben näheren Aufschluß zu erhalten; und es ist vielleicht die Kraft, mit welcher Eisen, Blei und Schwefel zu einer krystallisirbaren chemischen Verbindung zusammenzutreten zu können scheinen, eine der Ursachen, welche verhindern, daß selbst bei großem Ueberschuß von Eisen aus dem Bleiglanze ein bleifreier Stein gewonnen werden kann.