

LXXXVII.

Chemische Untersuchung
der
phosphorsauren Bleierze.

I.

Zeisiggrünes Bleierz von Zschopau.

A.

Dafs das Grün-Bleierz, von der Grube heil. Dreifaltigkeit zu Zschopau, Phosphorsäure zum Bestandtheil habe, davon habe ich die vorläufige Anzeige bereits im Jahr 1784 gegeben *), und durch die im Jahre 1785 mitgetheilte Zergliederung dieses Erzes **) erwiesen. Dieses Erz bildet sechsseitige Säulen ohne Endspitzen, die bald einzeln und abgesondert, bald unförmlich übereinander gehäuft, zuweilen von der Länge von 1 bis 2 Zoll, meistens aber klei-

*) v. Crells chem. Annalen 1784. 5. St. S. 394.

**) Beiträge zu den chem. Annal. 1. B. 2. St. S. 13.

ner, vorkommen. Die Farbe desselben ist theils Olivengrün, theils Zeisiggrün, das bisweilen in Grasgrün, oft auch in Weißgelb übergeht. Zerrieben giebt es ein strohgelbes Pulver. Die Krystalle haben, wenn sie rein sind, eine glatte, fettglänzende Oberfläche; gewöhnlich aber sind sie mit einem fest aufliegenden Eisenocker überzogen, wodurch denn die Oberfläche rauh wird. Die Gangart bestehet in einem weißlichen Schwespath. Das eigenthümliche Gewicht der reinen Krystalle ist: 6,270.

1) Vor dem Löthrohr auf der Kohle fließt es zu einem fast durchsichtigen runden Kügelchen. Während dem Erkalten verliert es aber die Durchsichtigkeit, und gehet schnell in eine vieleckige granatförmige Krystallgestalt, mit glänzenden Flächen, über. Gemeiniglich finden sich an der untern Seite kleine Körnchen metallisches Blei; im Ganzen aber reducirt es sich ohne Zusatz nicht. Diese Eigenschaft, nach dem Schmelzen auf der Kohle in eine vieleckige Granatgestalt überzugehen, ohne sich zu reduciren, hat es mit allen übrigen bis jetzt bekannten phosphorsauren Bleierzen, so wie mit dem künstlich bereiteten phosphorsauren Bleie, gemein. Cronstedt hat bereits dieselbe Erscheinung, bei Untersuchung

eines Bleierztes von einem ihm unbekanntem Orte, angemerkt *).

2) Zum Schmelzen erfordert dieses Bleierz eine beträchtliche Hitze. Denn, nachdem ich etwas davon in einem Probierscherben unter der Muffel eben dem Feuersgrad, bei welchem das Abtreiben einer Goldprobe sehr gut von statten ging, ausgesetzt hatte, fand ich es ungeschmolzen, und aufser einer geringen Abrundung der Ekken, unverändert wieder. In einem starken Schmelzfeuer im Windofen hingegen kam es in völligen Flufs und krystallisirte beim Erkalten stralenförmig, fast wie geschmolzener Schwefel, dem es auch an Farbe ähnlich geworden war.

3) Eine halbe Unze zerriebenes Erz wurde in einer kleinen Retorte zwischen Kohlen scharf erhitzt, wobei sich an der Mündung des Retortenhalses etwas Feuchtigkeit, als kleine Thautropfchen sammelte, welche einen schwachen brandigen Geruch hatte, und blaues Lackmuspapier roth färbte. Das durchgeheizte Pulver hatte eine grauere Farbe erhalten. Am Gewicht war kein Verlust zu bemerken; woraus also zu schliessen, dafs das Gewicht jener ausgetriebenen säuerlichen

*) Cronstedts Versuch einer Mineralogie, vermehrt durch Brännich. S. 203.

Feuchtigkeit durch dagegen angezogenen Sauerstoff wieder ersetzt seyn müsse. Es wurde hierauf mit 1 Unze schwarzen Flufs, und $\frac{1}{2}$ Drachme Kolophonium, gemischt, in eine, mit Kohlenstaub ausgegossene Probiertute gethan, mit etwas Salz bedeckt, und $\frac{1}{2}$ Stunde lang im Schmelzfeuer gelassen. Nach Oeffnung der Tute fand sich die Schlacke inwendig an den mehresten Stellen röthlich gefärbt; an dem reducirten Blei aber war eine leere Hölung befindlich. Es zeigte sich bald, wovon diese entstanden sei, nemlich, von einer anfangenden Verflüchtigung des Bleies, indem der Deckel der Probiertute überall mit kleinen glänzenden Bleikügelchen belegt war. Das erhaltene Blei wog nur 2 Drachmen 12 Gran; ohne Zweifel war also auch noch ein Theil desselben durch das im Deckel der Tute befindliche Loch entwichen.

4) a) Zwei Unzen fein geriebenes Erz wurden in Salpetersäure, die mit drei Theilen Wasser verdünnt war, durch kochende Digestionshitze aufgelöset. Es blieb ein leichter hellgelber Ocher im Rückstande, am Gewicht 14 Gran, wovon, nach dem Abbrennen mit Fett, 12 Gran vom Magnet gezogen wurden. Die klare farblose Auflösung wurde mit mehrerm Wasser verdünnt, und daraus der Bleigehalt durch Schwefelsäure gefället.

Das Gewicht des erhaltenen schwefelsauren Bleies zeigte 11 Drachmen 32 Gran metallisches Blei an.

b) Die von schwefelsaurem Blei befreiete Flüssigkeit wurde im Sandbade so lange abgeraucht, bis keine merkliche Dämpfe mehr davon gingen, und sie die Consistenz eines Oels erhielt. Diese aus dem Bleierze entbundene, und bis zu dem ihr angemessenen Grad der Concentration gebrachte Phosphorsäure wog 3 Drachmen, und hatte eine in schwaches Olivengrün sich neigende Farbe. Sie wurde mit Wasser verdünnt, mit Natrium und Ammonium wechselsweise bis zur Sättigung versetzt, und bis zum Krystallisationspunct abgeraucht. Ich erhielt davon nach und nach 280 Gran künstliches sogenanntes mikrokosmisches Salz (*Natrium ammoniato-phosphoricum*). Die erstern Anschüsse lieferten es ganz weiß und rein, zuletzt aber neigte sich die Farbe des Salzes, so wie auch der davon geschmolzenen Perle, ein wenig ins Grüne. Nachdem aus dem letzten dicklichen und trüben Rückstande kein festes Salz weiter anschiefsen wollte, verdünnete ich ihn mit Wasser, und schied durchs Filtrum eine weißse schleimige Erde ab, die getrocknet 10 Gran wog, auf der Kohle mit phosphorischem Schimmer zähe floss, zuletzt aber zur hellen grünlichen Glassperle sich rundete. Aus der rückständigen Flüssigkeit

sigkeit schlug blausaures Kali blausaures Eisen nieder, welches ausgeglühet $1\frac{1}{4}$ Gran wog, und sich nun gänzlich vom Magnet anziehen liefs.

B.

Durch vorstehende Versuche war nun zwar das Daseyn der Phosphorsäure in diesem Bleierze erwiesen; um aber deren Verhältnifs noch genauer zu bestimmen, ward die Analyse in folgender Art wiederholt:

a) Hundert Gran der zeisiggrünen Abänderung des Zschopauer Grün Bleierzes, welches zuvor zerrieben, und durch Schlämmen von dem anhängenden leichten Ocher befreiet worden, löseten sich in verdünnter Salpetersäure, bei kochender Digestion, ohne Rückstand zur farbenlosen Flüssigkeit auf.

b) Die im Vorstehenden gedachte saure Feuchtigkeit, welche sich bei Durchhitzung des Erzes im Retortenhalse angefunten hatte, veranlafste mich, eine geringe Beimischung von Salzsäure zu vermuthen. Diese Vermuthung fand ich durch den Erfolg bestätigt: denn, hinzugetropftes salpetersaures Silber bildete sogleich einen in salzsäurem Silber bestehenden Niederschlag. Als jenes weiter keine bemerkliche Trübung verursachte, wurde die Mischung in die Wärme ge-

stellt, und nachdem sie wieder klar geworden, das salzsaure Silber gesammelt, ausgesüßt und getrocknet. Es wog 11 Gran; wofür 1,70 Gran concrete Salzsäure in Rechnung zu stellen sind.

c) Die Flüssigkeit wurde nunmehr mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so lange als in der Wärme dadurch noch ein Niederschlag erfolgte. Das entstandene schwefelsaure Blei, gesammelt, abgewaschen, und im Platinumtiegel durchgeglühet, wog 106 Gran; welches gleich ist: 73,61 Gran metallischen Bleies; oder: 78,40 Bleioxyd.

d) Die jetzt vom Bleigehalte befreite Flüssigkeit wurde, zur Hinwegschafterung der überflüssig hinzugesetzten Schwefelsäure, mit aufgelösetem salpetersauren Baryt versetzt. Nachdem dieses keine weitere Trübung verursachte, wurde die Flüssigkeit filtrirt, und mit Ammonium bis soweit versetzt, dafs sie dadurch beinahe, aber nicht gänzlich, zum Neutralisationspunct gebracht wurde. Nunmehr wurde durch essigsaures Blei die Phosphorsäure daraus abgeschieden. Das gesammelte phosphorsaure Blei, ausgesüßt und im Platinumtiegel mäfsig geglühet, wog 82 Gran; wodurch der Gehalt der concreten Phosphorsäure auf 18,37 Gran bestimmt wird.

e) Die hievon noch übrige Flüssigkeit wurde mit etwas Salzsäure versetzt, und zur mäfsig trocknen Salzmasse eingedickt; welche hierauf mit Weingeist ausgezogen wurde. Der wieder abge sonderte Weingeist wurde abgedampft, der geringe Rückstand in Wasser aufgelöset, und mit blausaurem Kali geprüft. Es erfolgte ein blauer Niederschlag; aber in so unbedeutender Menge, dafs er nicht füglich zu sammeln war. Da aber in dem vorhergehenden Versuche die Menge des zur Mischung des Erzes gehörigen und dessen grüne Farbe verursachenden, Eisenoxyds aus 2 Unzen nur in $1\frac{1}{4}$ Gran bestanden hatte, und hiervon überdem noch der kleine Hinterhalt aus dem blausauren Kali abzuziehen ist, so kann das Eisenoxyd in 100 Gran des Erzes nur auf: 0,10 Gran geschätzt werden.

Die Bestandtheile dieses Grün-Bleierzses von Zschopau sind demnach im Hundert:

Bleioxyd	-	-	-	-	78,40
Phosphorsäure	-	-	-	-	18,37
Salzsäure	-	-	-	-	1,70
Eisenoxyd	-	-	-	-	0,10
					<hr/>
					98,57.

II.

Grasgrünes Bleierz von Hoffgrund.

Das durch seine schöne grasgrüne Farbe sich auszeichnende Grün-Bleierz von Hoffgrund bei Freiburg im Breisgau verhält sich in allem wie das Zschopauer Bleierz, und nur in dem Verhältnisse der Bestandtheile fand sich ein geringer Unterschied.

a) Hundert Gran desselben in reinsten Stücken hinterließen bei der Auflösung in verdünnter Salpetersäure $\frac{1}{2}$ Gran der quarzigen Gangart, welche abgesondert, und durch eben so viel reines Erz ersetzt wurde. Die farbenlose Auflösung, mit salpetersaurem Silber versetzt, lieferte 10 Gran salzsaures Silber; welches den Gehalt an concreter Salzsäure zu 1,54 Gran anzeigt.

b) Hierauf wurde mittelst der Schwefelsäure der Bleigehalt abgeschieden. Das gesammelte schwefelsaure Blei wog, nachdem es gelinde durchgeglühet worden, $104\frac{1}{4}$ Gran; wofür 77,10 Gran Bleioxyd in Rechnung kommen.

c) Nachdem hierauf die Flüssigkeit von der überflüssig hinzugesetzten Schwefelsäure durch salpetersaure Baryt-Auflösung befreit, und hier-nächst durch Versetzung mit Ammonium so weit neutralisirt worden, dafs die Säure noch etwas vorwaltend blieb, wurde sie mit essigsaurer Blei-

Auflösung so lange versetzt, bis davon weiter keine Trübung erfolgte. Das entstandene phosphorsaure Blei gesammelt und gelinde durchgeglühet, wog 85 Gran, und bestimmte dadurch den Gehalt der Phosphorsäure auf 19 Gran.

d) Die rückständige Flüssigkeit wurde mit Salzsäure versetzt, zur Trockne abgeraucht, und mit Weingeist ausgezogen. Der Rückstand, welchen dieser nach seiner Verdunstung hinterließ, wurde in Wasser aufgelöst, und mit blausaurem Kali versetzt. Es entstand ein blausaurer Eisen-Niederschlag, dessen geringe Menge, dem Augenschein nach, jener aus dem Zschopauer Bleierze ziemlich gleich zu seyn schien.

Die Bestandtheile dieses Grün-Bleierztes, und deren Verhältnisse, wie solche durch die Resultate dieser Untersuchung angezeigt worden, sind demnach:

Bleioxyd	-	-	-	-	77,10
Phosphorsäure	-	-	-	-	19,
Salzsäure	-	-	-	-	1,54
Eisenoxyd	-	-	-	-	0,10
					<hr/> 97,74.

III.

Braun-Bleierz von Huelgoët.

Das in den Bleigruben zu Huelgoët im vor- maligen Bretagne, neben dem geschwefelten Blei-

erze vorkommende, phosphorsaure Bleierz unterscheidet sich von den vorhergehenden im Aeußern sowohl durch mehrere Stärke und Gröfse seiner, in sechsseitigen Säulen gebildeten Krystalle, als auch dadurch, dafs es nur sparsam unter grüner, meistens unter brauner, auch röthlich-grauer, Farbe erscheint; weswegen man es auch in den neuern mineralogischen Systemen, unter dem Namen Braun-Bleierz, als eine eigene Gattung aufgeführt findet. Eine Abänderung desselben kömmt daselbst in haarbraunen, zarten und kurzen Nadeln vor, die theils einzeln gewachsen, theils büschelförmig zusammen gehäuft sind.

Das zu nachstehender Untersuchung angewendete Braun-Bleierz ist von einer Stufe genommen, die aus parallel zusammen gewachsenen sechsseitigen Säulen, von der Dicke eines gewöhnlichen Federkiels, und von $1\frac{1}{2}$ Zoll Länge, bestand. Das eigenthümliche Gewicht dieser Krystalle fand ich: 6,600.

a) Hundert Gran derselben wurden zerrieben, und in der Wärme mit verdünnter Salpetersäure aufgelöset. Es blieb 1 Gran fremdartiger Rückstand, welcher durch eben so viel reines Erz ergänzt wurde. Die farbenlose Auflösung wurde in der Wärme mit salpetersaurer Silberauflösung

tropfenweise versetzt, bis weiter keine Fällung Statt hatte. Das erhaltene salzsaure Silber betrug $10\frac{3}{4}$ Gran, welches 1,65 Gran concreter Salzsäure gleich ist.

b) Die Auflösung wurde hierauf durch Schwefelsäure gefällt. Das schwefelsaure Blei wog, nachdem es in mäßiger Rothglühehitze ausgetrocknet worden, $106\frac{1}{4}$ Gran; wodurch 78,58 Bleioxyd angezeigt sind.

c) Nachdem aus der Flüssigkeit die noch hinterhaltige Schwefelsäure durch salpetersauren Baryt hinweggeschafft worden, wurde sie zum größten Theil durch Ammonium neutralisirt, und nun aus selbiger die Phosphorsäure durch Fällung mit essigsauerm Blei abgeschieden. Letzteres wog nach gelindem Ausglühen 88 Gran; welches die Menge der concreten Phosphorsäure mit 19,73 Gran bestimmt.

Die übrige Flüssigkeit nach schon gedachter Art geprüft, zeigte keinen in Betracht zu ziehenden Eisengehalt an.

Hundert Theile dieses Braun-Bleierzses bestehen demnach aus:

Bleioxyd	-	-	-	78,58
Phosphorsäure	.	.	.	19,73
Salzsäure	.	.	.	1,65.
				<hr/>
				99,96.

* * *

Ein anderweitiges Braun-Bleierz kommt zu Schemnitz in Hungarn, wiewohl nur sparsam, in kleinern, auch zum Theil nur nadelförmigen Krystallen vor. Eine vollständige Analyse erlaubte der geringe Vorrath desselben nicht; im Kleinen aber bestätigte sowohl die Prüfung auf nassem Wege, als das Verhalten vor dem Löthrohre, dafs es nebst dem Bleigehalte, ebenfalls auch die Phosphorsäure zum Bestandtheile habe.

IV.

Gelbes Bleierz von Wanlock-Head.

Das zu Wanlock-Head in Schottland vorkommende Zitrongelbe Bleierz erscheint nur in sehr kleinen säulenförmigen Krystallen, die aber zum Theil so verwachsen sind, dafs sie hohle Pyramiden, mit drusiger Oberfläche zu bilden scheinen.

Das eigenthümliche Gewicht derselben fand ich: 6,560.

Die gelbe Farbe dieses Erzes konnte vermuthen lassen, dafs dessen Bleigehalt, gleich dem Gelb-Bleierze von Bleiberg in Kärnthen, mit Molybdaenoxyd verbunden seyn mögte; in der Prüfung aber ergab sich, dafs es zu den phosphorsauren Bleierzen gehöre.

Auf der Kohle fließt es zur grünlich-weißen undurchsichtigen Perle, mit einzelnen breiten glänzenden Flächen; oder zu einer Kugel, deren Oberfläche aus sich durchkreuzenden Stralen gebildet wird.

a) Hundert Gran fein gerieben und mit verdünnter Salpetersäure übergossen, löseten sich in der Wärme bis auf einige unbedeutende Flocken auf. Die filtrirte farblose Auflösung mit salpetersaurem Silber versetzt, gab $10\frac{1}{2}$ Gran salzsaures Silber, welches 1,62 Gran Salzsäure andeutet.

b) Aus der Auflösung wurde hierauf durch Schwefelsäure der Bleigehalt als schwefelsaures Blei gefällt, welches, nachdem es durchgeglühet worden, $108\frac{1}{3}$ Gran wog; wofür 80 Gran Bleioxyd zu berechnen sind.

c) Nachdem aus der rückständigen Flüssigkeit die Schwefelsäure durch salpetersauren Baryt hinweggeschafft, und sie hierauf durch Ammonium zum größten Theile neutralisirt worden, wurde daraus die Phosphorsäure mittelst des essigsauren Bleies abgeschieden. Aus der in 80 Gran bestehenden Menge des erhaltenen phosphorsauren Bleies ergab sich das Verhältniß der concreten Phosphorsäure, nemlich 18 Gran.

In der noch übrigen Flüssigkeit war von den Bestandtheilen des Erzes, aufser einer unbedeutenden Spur von Eisen, nichts weiter enthalten.

Hundert Theile dieses gelben Bleierz von Wanlock-Head hatten also gegeben:

Bleioxyd	-	-	-	80,
Phosphorsäure	-	-	-	18,
Salzsäure	-	-	-	1,62.
				<hr/>
				99,62.

Die gelbe Farbe dieses Erzes scheint blos in einem etwas stärkern Grade der Oxydation des Bleigehalts ihren Grund zu haben. Wird das Erz zerrieben und in einem verstopften Glase mit salzsaurer Zinnauflösung übergossen, so verliert es die gelbe Farbe, und wird weifs.

V.

Graulich - weisses Bleierz.

Endlich habe ich noch ein graulich - weisses Bleierz, in dünnen, starkglänzenden, zusammengehäuften Säulen, untersucht, und ebenfalls als phosphorsaures Bleierz, und zwar in dem Verhältnifs von $4\frac{1}{2}$ Theilen Bleioxyd und 1 Theil Phosphorsäure, gefunden. Da dessen Analyse auf gleiche Art, wie die der vorhergehenden phosphorsauren Bleierze, veranstaltet worden; so erachte ich eine wiederholte Beschreibung

schreibung desselben unnöthig. Der Findort desselben ist mir unbekannt; welches ich um so mehr bedaure, da die phosphorsauren Bleierze nur selten unter weißer Farbe vorkommen.

* * *

Vorstehende Analysen werden nun zu einiger Berichtigung in der Classificirung der Bleierze, in den auf chemische Principien zu errichtenden Mineralsystemen beitragen, und vornehmlich auch die Unhaltbarkeit der von Farben hergenommenen Gattungsnamen darthun können.

Merkwürdig ist das Vorkommen der Salzsäure in den phosphorsauren Bleierzen, und deren darin im Ganzen sich gleichbleibendes Verhältniß gegen die Phosphorsäure.