
XI.

Chemische Untersuchung
des
gelben Kärnthenschen Bleyspath's;
von
Klaproth.

§. I.

Der gelbe Bleyspath, welcher bis jetzt noch allein zu Bleyberg in Kärntzen vorkommt, macht im Bleierzgeschlechte eine besondere, sich sehr auszeichnende, und an schönen Varietäten reiche Erzgattung aus. Die Farbe desselben ist im Ganzen wachs-gelb, mit mehrerlen Abstufungen, davon einige ins röthliche, die mehresten aber in weißgrau übergehen. Meistens findet er sich in 4 bis 8seitigen Tafeln krystallisirt, welche Tafeln bald einzeln und freystehend mit der Seitenkante aufgesetzt, bald zellig durcheinander gewachsen sind; auch gehet die Tafel oft in vollkommene Würfelgestalt über. Die äussern Flächen der Krystallen sind sehr glatt und glänzend; auf dem Bruch aber ist der Glanz noch stärker, und, so wie

wie bey mehreren Gattungen der Bleispath, fast glasartig.

Das Muttergestein dieses gelben Bleispaths besteht in einem dichten, feinen Kalkstein, von gelblicher, weisser oder grauer Farbe.

§. 2.

Die mehren Mineralogen scheinen von diesem Bleispath erst seit der vom Herrn v. Jacquin darüber bekannt gemachten Abhandlung (Miscell. austriac. Vol. II. Vienn. 1781.) Kenntniß erlangt zu haben; und nächst diesen hat Herr Kav. Wulfen durch seine schöne und genaue Beschreibung (K. W. Abhandl. vom Kärnthn. Bleispath, Wien 1785) sich darum verdient gemacht.

Dögleich die chemischen Versuche, welche Herr v. Jacquin über dieses Fossil mit vielem Fleisse angestellt und a. a. O. mitgetheilt hat, mit mehreren merkwürdigen Erscheinungen begleitet sind, so ist doch der Wunsch der Mineralogen, von dessen Bestandtheilen näher belehrt zu seyn, dadurch nicht ganz befriediget worden. Indessen hat der Recensent der gedachten Wulfenschen Abhandlung, in den chem. Annalen vom Jahr 1786, 1 B. 176 S. daraus Anlaß zur Vermuthung genommen, daß in diesem Fossil Wolframmetall enthalten seyn mögte; und in dem 1 Stück der diesjähr. chem. Annalen, S. 58 macht Herr Zeyer bekannt, daß er zwey Bleispath aus Kärnthn untersucht, und gefunden habe, daß sie mit Wolframsäure vererzt sind.

Jene Vermuthung, noch mehr aber diese als eine entschiedene Thatsache dargelegte Behauptung, veranlaßten mich, von der Wahrheit derselben durch eigene Versuche mich zu überzeugen. Allein aus folgender kurzen Erzählung derselben wird sattsam hervorgehen, daß derjenige Stoff, mit welchem das Blei in diesem Kärnthenschen Fossil verbunden oder vererzt ist, nicht Wolframsäure sey, sondern vielmehr in Molybdänsäure bestehe.

§. 3.

Meine erste Sorge richtete ich auf die Reinigung des Bleyspath's von anhängenden fremdartigen Theilen. Da vorläufige Versuche mich belehrt hatten, daß geschwächte Salpetersäure auf dieses Fossil im Kalten keinen Eingriff habe, so übergoß ich den zur Zergliederung bestimmten Vorrath mit kleinen Antheilen der genannten Säure, welche ich wieder abgoß, so bald das Aufbrausen nachließ. Dieses Verfahren wiederholte ich, bis endlich von einer frisch übergossenen Portion Säure keine weitere Effervescenz erfolgte, worauf der Bleyspath mit Wasser abgewaschen und getrocknet wurde. Die zu solcher Reinigung angewandte Salpetersäure enthielt denjenigen, vom Muttergestein herrührenden Antheil der Kalcherde, welche dem Bleyspath von aussen anhängt, und sich nun daraus durch hinzugesetzte Vitriolsäure zum Selenit niederschlagen ließ. Zugleich war hierdurch auch ein beträchtlicher Antheil eines zarten rothen Eisenoxyds abgeschlammmt worden, des sich hiernächst durch Digestion mit Salzsäure, mit

Hinterlassung eines geringen, in Bleispath und Kieselerde bestehenden, Rückstandes, auflösen ließ.

§. 4.

Zwei Drachmen solcher Gestalt gereinigter Bleispath-Kristallen wurden mit gleicher Menge Weinsäure gemischt und in einem Tiegelchen ins Feuer gebracht. Es kam ohne Aufbrausen zum ruhigen Fluß. Die erkaltete Masse war schwachröthlich gefärbt, und oben auf mit zarten, der Bleiglätte ähnlichen Schuppen bedeckt. Ich weichte diese alkalische Masse mit Wasser auf, und sättigte die filtrirte wasserhelle Solution mit Salpetersäure. Die Mischung wurde davon nur wenig trübe; den folgenden Tag aber fand ich den Boden des Glases mit $\frac{1}{2}$ Zoll langen aufrechtstehenden Kristallen bedeckt, die ich folgender Gestalt prüfte.

a) Die Figur derselben besteht aus kleinen starkglänzenden, aufeinandergehäuften Rhomboïdalen Tafeln.

b) Auf der Zunge äußern sie nur einen schwachen metallischen Geschmack.

c) Vor dem Löthrohr auf der Kohle schmelzen sie sehr geschwind und ruhig zu kleinen Kügelgen oder Tropfen zusammen, die aber sogleich von der glühenden Kohle eingesogen werden.

d) Im silbernen Löffelgen schmelzen sie zu grauen Kügelgen, die währenden Erkaltens sich runzeln; und währenden Blasen setzen sie einen weißen Anflug ab.

e) In

e) Zu einer auf der Kohle schmelzenden Perle von mikrosmischen Salze getragen, werden sie schnell aufgelöst, und färben die Perle, nach Verhältniß der hinzugesetzten, Menge grasgrün oder olivengrün.

f) Mit destilirten Wasser übergossen, lösen sie sich darin über der Wärme gänzlich auf.

g) Diese Auflösung, mit Blutlaugensalz versetzt, giebt einen häufigen, flockigen Niederschlag von hellbraunrother Farbe.

h) Zu der wässrigen Auflösung etwas Salzsäure getropfelt und ein Stückgen Zinn hineingelegt oder auch, einige Kristallen in salzsaure Zinnlösung geworfen, theilt der Flüssigkeit eine dunkelblaue Farbe mit.

Nach Maaßgabe dieser Erscheinungen glaube ich, nicht zu irren, wenn ich diese Kristallen für Molybdänsäure, die zum Theil durch Pflanzenalkali neutralisirt ist, ansehe; um so mehr, da Molybdänsäure, welche aus dem Altenberger Wasserbley, durch Detonation mit Salpeter, und nachheriger Präcipitation aus der filtrirten Auflösung der davon entstandenen Masse, durch Salpetersäure, bereitet worden, und welche, währenden Trocknen, eine kristallinische Form anzunehmen pflegt, bey der Gegenprobe sich völlig eben so betrug.

§. 5.

Da aus der Beschaffenheit der, bey gedachten Versuch, nach Auflösung der geschmolzenen Masse, im Filter zurückgebliebenen Bleyerde, es sich ergab,

daß nicht aller Bleispath zerlegt sey, so wiederholte ich diesen Versuch; aber mit Anwendung eines stärkeren Verhältnisses vom Laugensalz, indem ich zu 2 Drachmen Bleispath, 10 Drachmen Weinsteinalkali nahm; auch ließ ich die Masse etwas länger im Flusse, worauf ich sie ausgoß, zerrieb, mit destillirten Wasser aufweichte, und filtrirte. Diese alkalische Auflösung sättigte ich zuerst nur unvollständig mit Salzsäure, wodurch in der Wärme ein weißer, käsigtgeronnener Niederschlag erfolgte. Dieser Niederschlag enthielt zwar Molybdänsäure; allein mit einem größern Antheil Bleierde vermengt, welche letztere sich, nach Auflösung in Salzsäure, in nadel förmigen Hornblenkristallen absonderte.

Nach Abschreibung dieses Niederschlags aus der mit Salzsäure halbgesättigten alkalischen Solution, sättigte ich letztere mit gedachter Säure nunmehr völlig, so daß die Säure hervorstach. Sie triebte sich aufs Neue, aber nur mäßig, worauf ein weißer Niederschlag, auf ähnliche Weise wie Stärkemeel sich in kaltem Wasser zu Boden setzt, sich ansammelte; welcher, nachdem er vorsichtig edulcerirt und getrocknet worden, eben so, wie der im 4. §. gedachter krystallinischer Niederschlag, geprüft wurde, und sich diesem ganz gleich erwies; bis auf den Umstand, daß er sich im destillirten Wasser nicht für sich allein, sondern erst nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure, klar auflösete.

Nachdem nunmehr die Flüssigkeit durchs Abdampfen in einer gläsernen Evaporirschale, in die
Enge

Enge gebraucht wurde, fiel der übrige, darin noch befindliche Molybdänkalch, als ein feines, schweres gelbes Pulver nieder, welches, nachdem es gesammelt, ausgefüßt und getrocknet worden, von schöner, gesättigter Zitronsfarbe erschien.

§. 6.

Die, nach Aufweichung der mit Alkali geschmolzenen Masse, im Filter gesammelte weiße Bleerde fand sich mit einem Antheil Kieselerde verunreinigt. Auf der Kohle geschmolzen, reducirte sie sich nicht gänzlich zum Bleeforn, sondern ein Theil derselben verwandelte sich in ein klares hellgelbes Bleeglasstückchen. Die bengenischte Kieselerde hinderte nemlich hier die Reduction des ganzens Bleengehalts auf eben die Weise, als wie es der Fall ist, wenn man ein, aus drey Theilen Bleefalch und ein Theil Kieselerde geschmolzenes Bleeglas auf der Kohle zu reduciren versucht. Ich lösete daher diesen Bleefalch in verdünnter Salpetersäure auf, schied durchs Filter diese Kieselerde davon ab, und schlug nun den Bleengehalt durch Vitriolsäure zum Bleevitriol nieder.

Daß ein Theil dieser Kieselerde schon mit dem Bleyspath vermengt gewesen seyn müsse, belehrte mich der noch folgende Versuch der Auflösung des Bleyspathes durch Salzsäure. Ob aber democh nicht der größte Theil derselben erst bey der Arbeit als zufällig hinzugekommen, und währenden Schmelzen von der Tiegelmasse aufgelöset seyn möge, würde sich bey Wiederholung dieser Arbeit alsdann ergeben, wenn, statt eines gemeinen Tiegels, eine porcelläner, oder eiser-

ner, angewendet würde: welcher Erörterung ich mich indessen begeben mußte, da mein Vorrath dieses Fosfils zu Ende ging; über dem auch diese Frage bloß einen Nebenumstand betrifft.

§. 7.

Ich versuchte noch das Verhalten einiger Säuren auf den Kärnthner Bleispath. Eine Drachme gereinigter Bleispath wurde mit reichlicher Menge Salpetersäure übergossen und digerirt. Es wurde davon ein großer Theil, aber nicht alles, aufgelöst. In der Auflösung verbreiteten sich weiße, lockere Flocken, die auf Seidpapier gesammelt, darauf in Gestalt einer Membrane betrockneten und am Tageslichte bleich anliesen. Diese Substanz zeigte viel übereinstimmendes mit derjenigen Molybdänsäure, welche aus Wasserbley auf nassem Wege, nemlich durch öfteres darüber abgezogene Salpetersäure, war bereitet worden. In der filtrirten salpetersauren Auflösung befand sich, nebst dem Bleigehalte, auch noch ein beträchtlicher Antheil des Molybdänkalchs. Vitriolsäure schlug daraus den Bleivitriol nieder, und hiernächst fällte Blutlaugensalz den Molybdängehalt in lockern braunrothen Flocken.

§. 8.

Eine Drachme gereinigter gelber Bleispath mit Salzsäure digerirt, lösete sich, bis auf einen geringen Antheil Sanderde, nach und nach gänzlich, klar und farbenlos auf; setzte aber bald häufige Hornbleykrystallen ab. Nach Absonderung derselben wurde die übrige Auflösung durch Abdampfen in die Enge gebracht,

bracht, während dessen die an der Seite der Evaporirschale sich ansetzende salinische Rinde schön blau anlief; welche Farbe sich wieder verlor, wenn, bei gelinden Umschütteln, jene Rinde von der Flüssigkeit wieder aufgelöst wurde. Die concentrirte, und von dem sich noch angefundnen Hornbley abgegossene Flüssigkeit nahm eine schöne dunkelblaue Farbe an, die sich aber nach Verdünnung mit Wasser wieder verlor. Nach Sättigung mit Alkali fiel ein weißer Niederschlag, der sich als Molybdänsäure erwies, aber noch mit einigen Bleugehalte verunreinigt war

§. 9.

Bleyerde und Molybdänsäure machen also die Bestandtheile des gelben Bleyspath's, von Bleyberg in Kärnthen, aus. Diese mineralogische Neuigkeit ist, als das erste Beyspiel dieser Art, merkwürdig; indem sonst die Molybdänsäure, außer in dem Molybdanerze selbst, noch nicht vorgekommen ist. Auch fließen aus obigen Versuchen einige, die Kenntniß von den chemischen Eigenschaften dieser halbmetallischen Substanz, erweiternde Erfahrungen. So ist es, unter andern bemerkenswerth, daß die äußere Beschaffenheit des Molybdänstoffs nach dem, zur Ausscheidung aus den alkalischen Solutionen angewendeten Verfahren, auch verschieden ist, indem er theils in Krystallenform, theils als eine weiße, theils als eine citronengelbe Erde, erscheint. Im ersten Zustande ist er in bloßen Wasser und in Säuren auflöslich; im zweyten Fall befördert ein kleiner Zusatz von Salzsäure die Auflösung im Wasser; im Zustan-

de der gelben Erde hingegen widersteht er der Auflösung in Wässern und Säuren. Der Grund dieses verschiedenen Betragens liegt darin, daß die Molybdänsubstanz in den beiden ersten Fällen durch einen mit ihr verbunden gebliebenen Antheil Laugensalz zum unvollkommenen Mittelhalze gebildet ist; im letztern Falle aber, nemlich in Gestalt einer gelben Erde, scheint sie mehr im Zustande eines bloßen Metallkalchs sich zu befinden.

§ 10.

Diese Erscheinung des Molybdänkalchs unter einer gelben Farbe hat wahrscheinlich die Gelegenheit gegeben, den das Blei veretzenden Stoff im Kärnthenschen Bleispathe für Wolframsäure anzusehen.

Das Löthrohr ist jedoch allein schon hinreichend beide Metallstoffe von einander zu unterscheiden. Der gelbe Molybdänkalch verliert nemlich schon bei der ersten Berührung der Flammenspitze die Farbe, und wird olivengrün, fließet aber sogleich zu kleinen Kügelgen oder Tröpfgen, die von der Kohle sehr bald eingefogen werden; und mit mikroskopischen Salze geschmolzen, färbt er die davon entstehende Perle mit grüner Farbe.

Der gelbe Wolframkalch hingegen verwechselft durchs Glühen die gelbe Farbe mit einer blauen oder schwarzen, bleibt aber übrigens, als ganz unsmelzbar, auf der Kohle zurück; und mit mikroskopischen Salze geschmolzen ertheilt er diesem eine reine himmelblaue Farbe.

§. 11.

Ueber das Verhältniß der gedachten beiden Bestandtheile im Kärnthner Bleispathe gegen einander ist mit noch einige Ungewißheit übrig geblieben, wovon die Ursache sowohl in der Auflöslichkeit des Bleisalzes in Laugenlösungen, noch mehr aber in der leichten Auflöslichkeit der Molybdänsäure, wenn sie sich noch im Zustande eines zusammengesetzten Salzes befindet, ihren Grund hat; daher bei Bearbeitung kleiner Portionen, ein etwas beträchtlicher Verlust nicht füglich zu verhüten steht. Bei Zergliederung größerer Mengen auf einmal, würde solcher Verlust, folglich auch ein daher entspringender Irrthum in der Berechnung, weniger beträchtlich ausfallen.