universität innsbruck
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Handbuch der Soda-Industrie und ihrer Nebenzweige

Handbuch der Schwefelsäure-Fabrikation

Lunge, Georg

Braunschweig, 1903

Vierzehntes Kapitel. Nebenprodukte der Schwefelsäurefabrikation

urn:nbn:at:at-ubi:2-5160

Vierzehntes Capitel.

Nebenproducte der Schwefelsäurefabrikation.

Das wichtigste Nebenproduct ist da, wo kupferhaltige Pyrite verarbeitet werden, eben das Kupfer selbst, zugleich mit dem dabei gewonnenen Eisenoxyd, häufig auch Silber; darüber wird später ausführlich gehandelt werden. Bei nicht kupferhaltigen Pyriten wird dagegen nur ausnahmsweise das Eisen und das Zink derselben gewonnen. Es ist natürlich hier nur die Rede von solchen Metallen, deren Gewinnung nicht Hauptzweck des ganzen Processes ist.

Außerdem kann man als Nebenproducte der Schwefelsäurefabrikation anführen: Thallium, Selen.

Die Abbrände von nicht kupfrigem Kies (vergl. über Zusammensetzung derselben oben S. 214 f. und unten) werden häufig zum Aufschütten von Wegen gebraucht, und geben recht feste, trockene und gleichmäßige Wege, welche sich freilich bald zu Staub zerfahren und dann bei nassem Wetter sehr kothig sind. Außerdem wird durch den Regen aus ihnen Eisen- und Zinksulfat ausgelaugt und kann in benachbarte Brunnen gelangen (Sarrazin, Arch. d. Pharm. **209**, 418).

Zur Absorption von Schwefelwasserstoff sind diese Abbrände oft in Vorschlag gebracht worden, und sollen (nach der Zeitschr. f. d. chem. Großgewerbe **1**, 70) als Reinigungsmasse für Leuchtgas und zur Desinfection von Abtrittsgruben wirklich einige Verwendung gefunden haben. In ausgedehntem Maßstabe wird dies schwerlich der Fall sein, da diese Abbrände lange nicht so energisch absorbirend auf H_2S wirken, wie gefälltes Eisenhydroxyd oder Raseneisenstein, und die Reinigungsapparate daher enorm groß gemacht werden müßten. Eher scheint noch dauernden Erfolg zu versprechen die a. a. O. erwähnte Verwendung bei der Fabrikation von Eisenvitriol, zur Neutralisation der bei der Oxydation bituminöser Schiefer der Braunkohlenformation entstandenen Schwefelsäure, wozu man bisher Eisen benutzte.

Auch auf nassem Wege hat man damit [oder mit „purple ore“ (s. unten)] Schwefelalkalien zersetzen wollen, jedoch ohne Erfolg. Dagegen ist dies möglich nach Glühen des Eisenoxyds mit Soda, wobei ein Eisenoxydnatron (Natriumferrit) entsteht, welches sehr energisch auf Lösungen von Schwefelalkalien wirkt. Hierauf beruhen u. a. die Sodafabrikationsverfahren von Arrot und Ellershausen (vergl. zweiten Band).

Eiſen. Früher konnte man die Abbrände von (nicht kupferhaltigem) Pyrit nicht zur Darſtellung von Eiſen benutzen, weil ſie wenigſtens 4 Proc. Schwefel und häufig noch mehr enthielten. Zu den erſten Verſuchen der Verwerthung ſolcher Abbrände in der Eiſeninduſtrie gehört der von der Geſellſchaft St. Gobain gemachte. Dieſe ſtellte ſchon 1873 zu Wien Eiſen aus nichtkupfrigen Pyritrückſtänden aus, deren vollſtändige Entſchwefelung durch wiederholte Röſtung in dünnen Schichten im Perret'ſchen Ofen erzielt worden war. Zu dieſem Zwecke wird abwechſelnd je eine Platte dieſes Ofens mit Abbränden und eine andere mit friſchem Feinkies beſchickt; die bei der Verbrennung des Feinkieſes ſich entwickelnden heißen Gaſe beſtreichen dann die mit den Abbränden bedeckten Platten und bewirken eine Nachröſtung (Hofmann's amtl. Bericht 1875, **1**, 164).

Seit jener Zeit iſt in Behandlung von Pyrit, ſowohl in Stücken als in Pulverform, großer Fortſchritt gemacht worden, und es gelingt deſſen Entſchwefelung bis zu weit höherem Grade, aber natürlich nur dann, wenn das Erz rein iſt, d. h. wenig oder kein Schwefelzink und Schwefelblei enthält. Man kann ſolche reine Erze in Stücken bis auf 2,5 oder ſelbſt 2 Proc., und in Pulverform ſogar bis unter 1 Proc. Schwefel in den Abbränden ausbrennen, und kann in dieſem Falle die letzteren wie gewöhnliche (ziemlich unreine) Eiſenerze verhütten. Bei dem ſchönen Schwefelkies von Aguas Teñidas (S. 38) kann man ſelbſt den Stückkies bis auf 1 Proc. Schwefel und noch darunter abröſten.

Um das abgeröſtete Erzklein in größeren Mengen im Hohofen verhütten zu können, ohne ihn zu verſtopfen, hat man ſehr häufig verſucht, es mit verſchiedenen Materialien einzubinden, jedoch ohne großen Erfolg. Ein neueres engliſches Patent von J. Cahen (10. Juni 1875) ſoll wiederum das Gleiche bewirken; er formt die Abbrände mit Theer, Torf und Kalkſtein zu paſſenden Klumpen, welche im Hohofen niedergeſchmolzen werden; das erhaltene Eiſen ſoll außergewöhnlich rein ſein, indem der Schwefel von dem Kalk aufgenommen wird, und der Torf zur Bildung von ſich verflüchtigendem Phosphorwaſſerſtoff beiträgt(?). Auch J. L. Bell bindet das Erzklein mit Kalk ein, läßt die daraus geformten Ziegel oder Klumpen durch Erhärten des Kalkes Conſiſtenz annehmen und verwendet ſie dann im Hohofen. Alle ſolche künſtliche Conglomerate werden bei dem großen Drucke im Hohofen doch bald zermalmt und wirken nicht viel beſſer als das pulverförmige Erz.

Der Georgs-Marien-Bergwerks- und Hüttenverein (deutſch. Pat. Nr. 61061) läßt die aus Kiesabbränden dargeſtellten Preßſteine ſintern, um ſie beſſer verhütten zu können. Die gepreßten, noch feuchten Briquettes werden in einem Brennofen aufgeſtellt, deſſen Sohle durch darunter angebrachte Canäle mittelſt Gasfeuerung (z. B. von Gichtgas) geheizt wird; die Flamme geht dann in den Ofenraum hinein und direct durch die Steine hindurch. Die Hitze wird weiter durch zwei Koksfeuer geſteigert, deren Flamme ebenfalls direct durch die Steine hindurch ſtreicht, und wird ſchließlich bis auf Weißgluth gebracht. (Näheres Ztſchr. f. angew. Chem. 1892, S. 186).

Richter (Dingl. polyt. Journ. **199**, 292; Wagner's Jahresber. f. 1871, S. 21) verfolgte die Anwendung der Pyritabbrände in einem Kokshohofen durch die Analyſe aller in Frage kommenden Producte. Wenn der Beſchickung auf

38 geröfteten Magneteiſenſtein und $1^1/_2$ Blackband noch 25,5 Kiesabbrände von der auf S. 215 gegebenen Zuſammenſetzung, alſo mit 4,35 Proc. SO_3 und 1,53 S in anderer Form, und 35 Kalkſtein beigegeben wurden, ſo fiel unter beſonders günſtigen Verhältniſſen ein Roheiſen von nur 0,022 Proc. Schwefel; bei minder garem Gange des Ofens jedoch (Abnahme der Temperatur im Schmelzraum), obwohl auf 53,5 andere Eiſenerze nur 12 Kiesabbrände und 33,5 Kalkſtein genommen wurde, zeigte das Roheiſen 0,049 — 0,088 — 0,096 — 0,224 Proc. Schwefel. Bei einer dritten Gattirung von 19,2 Kiesabbränden, 46,5 anderen Eiſenerzen, 30,1 Kalkſtein und 4,2 Kapſelſcherben ſchwankte der Schwefelgehalt des Eiſens von 0,033 bis 0,060 Proc., bei noch weiterem Zuſatze von 3,77 Proc. Kapſelſcherben kam er auf 0,110 bis 0,146 Proc. In die ſchwefelärmeren Eiſenſorten ging immer eine große Menge Silicium ein, bis zu 3,485 Proc.

Die Abbrände von der Röſtung des Schwelmer Kieſes (vergl. S. 26) ſollen namentlich ein vorzügliches Mittel zur Darſtellung von Beſſemerroheiſen abgeben, da ſie äußerſt wenig Phosphor und Kupfer enthalten, welcher letztere für die Qualität des Stahles ſehr ſchädlich iſt. Nach F. Schmidt (Berg- und hüttenmänniſche Zeitung 1878, S. 68) hatten Rückſtände von Schwelmer Kies folgende Zuſammenſetzung:

Eiſenoxyd	90,547	65,056 Fe
Eiſenoxydul	0,520	
Doppelt Schwefeleiſen	0,574	
Schwefelblei	0,142	
Schwefelkupfer	0,026	
Manganoxydul	0,463	
Thonerde	1,448	
Kalk	0,388	
Magneſia	0,220	
Schwefelſäure	1,110	
Phosphorſäure	0,035	
Kieſelſäure	3,447	
Waſſer	0,897	
	99,817	

Paur (Deutſch. Pat. Nr. 8730) behandelt die gemahlenen Abbrände mit einer Löſung von übermangansauren Alkalien, durch welche Natriumſulfat und MnO_2 entſtehen ſollen. Das erſtere wäſcht man aus, und der Rückſtand giebt dann ein manganhaltiges, ſchwefelfreies Eiſenerz (das wohl recht theuer käme!).

Arnois (Amer. Pat. Nr. 413428) will Pyritabbrände dadurch in eine brauchbare Malerfarbe umwandeln, daß er ſie bei dunkler Rothgluth in einer oxydirenden Atmoſphäre mit einem Gemiſche von Calciumcarbonat und Kochſalz in verſchiedenen Verhältniſſen behandelt. [Vermuthlich ließen ſich auch andere der bekannten Verfahren zur Behandlung von Colcothar (15. Capitel) hier anwenden, aber nur bei ſehr reinen Pyriten, wie bei dem von Aguas Teñidas, wird man ein für ſolche Zwecke hinreichend reines Product erhalten.]

A. und P. Buisine (Compt. rend. 1892, **115**, 51) finden (wie schon längst vorher Cl. Winkler, vergl. Capitel 15), daß sich Pyritabbrände leichter als gewöhnlich angenommen in Ferrisulfat umwandeln lassen, nämlich durch Mengen mit der nöthigen Menge von Schwefelsäure von 60° B. (71° D.) und Erhitzen auf nicht über 300° C. Die entstehende graue Masse ist kaum löslich in Wasser, wird aber leicht löslich durch Hydratisirung bei etwas erhöhter Temperatur. Das entstehende Product ist für viele Zwecke als äußerst billiges Ferrisalz direct anzuwenden, oder kann durch Digestion mit metallischem Eisen in Eisenvitriol umgewandelt werden. — Auch Eisenchlorid läßt sich leicht darstellen, indem man die Salpetersäuredämpfe aus Sulfatöfen in Cylinder, die mit Abbränden beschickt sind, streichen läßt, wobei sie unter Temperaturerhöhung absorbirt werden.

Zink. Zinkhaltigen Kies, z. B. denjenigen von Meggen, kann man in den Pyritöfen nie so gut wie reines Erz entschwefeln, da das Zinksulfat zu seiner Zersetzung zu große Hitze beansprucht. Die Abbrände von solchen Erzen enthalten sowohl zu viel Schwefel, als auch zu viel Zink, als daß sie ohne besondere Behandlung zur Entfernung dieser Beimengungen in der Eisenindustrie verwerthet werden könnten. Hierauf bezieht sich das Verfahren von P. W. Hofmann zur Verwerthung der Abbrände von Meggener Schwefelkies (Zeitschr. d. Vereins deutsch. Ingenieure **18**, 521). Er fand, daß sich diese sehr schwer entschwefeln ließen, und daß dies von einem Zinkgehalte herrühre, welcher manchmal bis 6 Proc. steigt. Das Zink ist in den Abbränden als Sulfat enthalten, welches sich bekanntlich erst in sehr hoher Temperatur zersetzt. Man kann den Zinkvitriol daraus durch methodische Auslaugung mit Wasser von 40° gewinnen, aber verunreinigt mit Eisenvitriol und daher schwer verkäuflich; dagegen gelingt die Lösung sämmtlicher Schwierigkeiten, wenn man den Laugen von 1,25 Volumgewicht für jedes Aequivalent der darin enthaltenen Schwefelsäure ein Aequivalent Kochsalz zusetzt und auf 30° erwärmt, wodurch man Laugen von 1,38 Volumgewicht erhält; beim Erkalten krystallisirt Glaubersalz in solchen Massen aus, daß es alle Unkosten deckt. Die Mutterlauge enthält Chlorzink mit mehr oder weniger Kochsalz, Eisenvitriol, Zinkvitriol und Glaubersalz. Beim Eindampfen auf 54° B. = 1,60 Volumgewicht scheiden sich aber sämmtliche fremde Salze aus, und es bleibt Chlorzink zurück, mit nur Spuren von Sulfaten und Eisen, welches in fester oder flüssiger Form in den Handel gebracht wird, namentlich zum Imprägniren der Eisenbahnschwellen. Die Rückstände vom Auslaugen der Sulfate ꝛc. werden aus den Auslaugekästen entfernt und einige Tage zum Trocknen an der Luft liegen gelassen, wobei sie zum großen Theile in Staub zerfallen; beim Durchwerfen durch ein Sieb findet man, daß das Durchfallende fast schwefelfrei ist, während die gröberen zurückbleibenden Stücke noch viel Schwefel (jedenfalls als Monosulfuret) enthalten. Die Gewinnung des Chlorzinks wird schon fabrikmäßig betrieben; die Eisenrückstände können bei günstigen Transportverhältnissen ebenfalls im Hohofen verwendet werden. In Außig verarbeitete man früher den auf ganz ähnliche Weise gewonnenen rohen Zinkvitriol durch Zusatz von Chlorcalcium (von der Schwefelregeneration aus

Sodarückstand) auf gefällten Gyps für Papierfabriken und Chlorzink. Diese Fabrikation hat jedoch schon längere Zeit, wesentlich aus Mangel an Absatz, aufgehört.

Crentz (Chem. Ind. 1883, S. 258) giebt an, daß das Verfahren von Hofmann keine weitere Verbreitung erlangt habe, weil die Reaction nicht so glatt vor sich gehe, als dies dort hingestellt sei. Das in der Chlorzinklauge zurückbleibende Natriumsulfat ist bei der Verwendung zur Imprägnirung von Holz schädlich. Ebensowenig konnte man durch Vermischen der Lösungen von Chlornatrium und Zinksulfat in der Kälte, wie sie in dem amerikanischen Patent Nr. 236 051 vorgeschrieben ist, gute Ergebnisse erhalten. Diese Schwierigkeit wird durch die Bildung von Doppelsalzen von Zink und Natrium verursacht. Man wendet daher am besten Chlorcalcium (vergl. oben) in folgender Weise an. Die Kiesabbrände werden so lange wie möglich der Verwitterung überlassen, um die Eisen- und Manganverbindungen, sowie die schweflige Säure zu oxydiren. Man laugt sie dann aus, und erhält aus 3 Proc. Zink enthaltenden Abbränden eine Lösung von Zinksulfat vom specif. Gew. 1,16, welche fast ganz eisenfrei ist und nur Spuren von Mangan und Kobalt enthält. Diese Lauge wird mit Chlorcalciumlauge, wie sie vom Weldon-Verfahren abfällt, vom specif. Gew. 1,116 vermischt, indem man ein wenig Zinksulfat im Ueberschuß läßt. Es entsteht ein Niederschlag von Gyps, welchen man abfiltrirt. Die klare Lauge, vom specif. Gew. 1,075, wird in einer eisernen Pfanne mit Oberfeuer verdampft, wobei man ein wenig Chlorkalk zur Ausfällung von Mangan und Kobalt im Zustande von Superoxyden zusetzt. Bei einer Concentration von 1,5 sind die letzten Spuren von Gyps niedergeschlagen und die klare Lauge enthält nur Chlorzink mit ein wenig Zinksulfat, nicht mehr, als bei der Auflösung von Bruchzink in käuflicher Salzsäure entsteht. Dieses Verfahren hat den Nachtheil, Brennmaterial zur Abdampfung der Lauge zu erfordern, aber es liefert eine zur Imprägnirung von Holz vollkommen geeignete Lauge. Man kann die Abdampfkosten sparen, wenn man die rohe Chlorzinklauge auf Zinkhydroxyd (für Reinigung von Sodarohlauge von Sulfid) behandelt, indem man Kalk zusetzt und den Niederschlag durch ein Sandfilter abfiltrirt.

Egestorff's Salzwerke (Deutsch. Pat. Nr. 23 712) reinigen Pyritabbrände von Zink durch Verwitterung und Auslaugung. Zu der Lauge setzen sie Calcium- oder Bariumcarbonat und behandeln sie mit einem Luftstrome. In diesem Falle wird das Eisen rasch niedergeschlagen, und man erhält einerseits ein zinkfreies Eisenoxyd, andererseits ein eisenfreies Zinksalz.

Die Königshütter Berg- und Hüttenverwaltung (Deutsch. Pat. Nr. 28 465) unterwirft zinkhaltige Abbrände der chlorirenden Röstung und laugt mit schwacher Salzsäure aus. Nöthigenfalls wird die Lauge entkupfert und soweit abgekühlt, daß Glaubersalz auskrystallisirt. Das Zink bleibt in der Mutterlauge und wird auf bekannte Art (vermuthlich hauptsächlich als krystallisirter Zinkvitriol) verwerthet.

Kosmann (Fischer's Jahresber. 1886, S. 268) erklärt, daß alle bis dahin vorgeschlagenen Verfahren zu obigem Zwecke von zweifelhaftem ökonomischem Werthe seien.

Herberts (Deutsch. Pat. Nr. 38 780) behandelt zinkhaltige Pyritabbrände in einem eisernen Kessel mit gespanntem Dampf, wodurch Zink- und Eisensulfat in Lösung gehen, während Eisenoxyd im Rückstande bleibt. In einem neuen Patente (Nr. 41 333) giebt er einige Verbesserungen hierzu an.

Niemann (Deutsch. Pat. Nr. 38 070, Fischer's Jahresber. 1887, S. 510) behauptet, daß bei dieser Behandlung nur ein Drittel des Zinks in Lösung gehe. Er kehrt deshalb zu der chlorirenden Röstung zurück, setzt aber noch Ferrisulfat hinzu, welches er durch Behandlung von gemahlenen Pyritabbränden mit heißer Schwefelsäure erhält. Man macht ein Gemisch aus Abbränden mit 8 bis 10 Proc. rohem Ferrisulfat und 15 bis 18 Proc. Kochsalz und röstet dies mehrere Stunden lang in einem Flammen- oder Muffelofen unter Luftzutritt bei einer 500° C. nicht übersteigenden Temperatur. Das Product kann man mit Wasser allein, ohne Zusatz einer Säure, auslaugen; der ausgewaschene Rückstand enthält nur 1 bis 1,5 Proc. Zink, 0,3 bis 0,6 Proc. Schwefel und 55 Proc. Eisen, und ist daher ein brauchbares Eisenerz. Die Lauge enthält alles im Erz vorhandene Kupfer, Chlorzink und Natriumsulfat. Man kann nach seiner Angabe diese Salze nicht durch Eindampfen auf das specif. Gew. 1,53 trennen, wobei sich Doppelsalze von Zink und Natrium bilden, wohl aber durch Concentration der auf 1,32 bis 1,36 eingedampften Lauge im luftverdünnten Raum. Durch dieses Verfahren soll die Verwerthung der bis dahin so lästigen Abbrände von deutschem Schwefelkies wirklich erreicht werden.

Auch die Elektricität hat man zur Niederschlagung des Zinks aus den durch die beschriebenen Verfahren erhaltenen Laugen herbeigezogen, jedoch ohne ökonomischen Erfolg.

Perino (Deutsch. Pat. Nr. 46 748) macht ein inniges Gemenge von Abbränden mit Ferrinitrat und setzt dies mäßiger Wärme aus; bei etwa 50° entweichen salpetrige Dämpfe und Zinksulfat wird gebildet, während das Schwefeleisen weniger leicht angegriffen wird. Der Proceß wird bei 150 bis 200° zu Ende geführt. (Er wird sich schwerlich bezahlt machen, auch wenn man die Salpetersäure möglichst regenerirt.)

In dem Flugstaube und Kammerschlamme vieler Pyritsorten sind von seltenen Elementen bekanntlich Selen und Thallium enthalten. Das erstere hat bis jetzt keine industrielle Anwendung gefunden, obwohl für photometrische Zwecke die merkwürdige Eigenschaft des krystallinischen Selens, mit der Intensität des Lichtes seine elektrische Leitungsfähigkeit zu verändern, benutzt worden ist.

Das Thallium dagegen wird wenigstens hin und wieder schon in etwas größerem Maßstabe dargestellt, und dürfte z. B. als Material für optisches Glas eine gewisse Verwendung finden, wo es die Alkalien ersetzt, und in Folge seines außerordentlich hohen Atomgewichtes (204) zusammen mit Mennige und Quarzsand das specifisch schwerste und daher am meisten lichtbrechende Glas giebt, welches man bis jetzt hat darstellen können (Lamy).

Die Darstellung des Thalliums geschieht nach Schaffner (Wagner's Jahresber. f. 1871, S. 1) aus dem Flugstaube von Meggener Kies, welcher sich in einer großen gemauerten Kammer absetzte, ohne der Einwirkung salpetriger

Dämpfe ausgeſetzt zu ſein, da die Salpeterſäure erſt in den Kammern zugeſetzt wurde. Er iſt durch Eiſenoxyd roth gefärbt, enthält viel arſenige Säure, Ferriſulfat, etwas Zinkoxyd, Bleioxyd, Spuren von Antimon und Silber, Thalliumſulfat ꝛc. [Carſtanjen (Wagner's Jahresber. f. 1868, S. 10) fand darin 3,5 Proc. Thallium.] An den Wänden der Kammer ſaßen Kryſtalle der von Reich entdeckten Verbindung von arſeniger Säure mit Schwefeltrioxyd. Der Flugſtaub wird mit Dampf ausgekocht, am beſten mit Zuſatz von etwas Schwefelſäure, da ein Theil des Thalliums als baſiſches Sulfat zugegen zu ſein ſcheint und der Auflöſung entgehen würde. Nach dem Abſitzen wird das Klare abgehebert und durch Baumwollenzeug filtrirt, der Rückſtand noch einmal ausgekocht. Aus den Flüſſigkeiten wird nun durch Salzſäure das Thallium als Chlorür ausgefällt. Der noch ſehr unreine, röthlich gefärbte Niederſchlag wird mit kaltem Waſſer ausgewaſchen und durch Eintragen in heiße concentrirte Schwefelſäure in Sulfat verwandelt; man erhitzt ſo lange, bis alle überſchüſſige Schwefelſäure verjagt iſt. Das Sulfat wird in Waſſer gelöſt, filtrirt und abermals mit Salzſäure gefällt, wobei das Thalliumchlorür jetzt ziemlich rein ausfällt. Wenn es noch nicht rein genug, namentlich ſtark arſenhaltig iſt, ſo muß man die Operation noch einmal wiederholen. Um alles Arſen zu entfernen, leitet man in die Löſung des Thalliumſulfats Schwefelwaſſerſtoff ein, welcher das Arſen mit geringen Mengen von Thallium fällt; aus der von dem Niederſchlage abfiltrirten Flüſſigkeit wird das Thallium mit Salzſäure als ganz reines Thalliumchlorür gefällt und wie oben in Sulfat verwandelt. Letzteres wird nun zu metalliſchem Thallium reducirt, indem ſeine Löſung in einer Porzellan- oder Thonſchale mit metalliſchem Zink einige Stunden digerirt wird. Der erhaltene Metallſchwamm wird mit ausgekochtem Waſſer gewaſchen, zwiſchen Filtrirpapier gepreßt und im Eiſen- oder Porzellantiegel eingeſchmolzen, wobei zur Verhütung von Oxydation Waſſerſtoff oder Leuchtgas eingeleitet wird; man darf nicht zu ſtark erhitzen, um Verflüchtigung zu vermeiden. Das dem Queckſilber ähnliche geſchmolzene Metall wird in Papierformen zu Stängelchen gegoſſen. Aufbewahrt wird es in luftfreiem (ausgekochtem) Waſſer, wobei man das Glas ſchließt, während das Waſſer noch kocht; aber dieſes reagirt doch nach kurzer Zeit etwas alkaliſch. (Am beſten hält es ſich in einer Löſung von Zinkſulfat, nach Privatmittheilung von Herrn Schaffner.) Auch in Form von ſehr ſchönen Kryſtallen kann man das Thallium nach Wöhler's Verfahren erhalten; man hängt in die Thalliumlöſung ein Becherglas mit abgeſprengtem Boden, welches unten mit Blaſe zugebunden iſt. Es wird bis zum Niveau der äußeren Löſung mit Waſſer gefüllt, in dieſes eine Zinkplatte gehängt, und die letztere mit einem Platindrahte verbunden, welcher in die Thalliumlöſung taucht und unterhalb der Blaſe ſpiralförmig zuſammengebogen iſt.

Krauſe (Dingl. polyt. Journ. **217**, 323; Wagner's Jahresber. f. 1875, S. 5) bemerkt, daß die Umſetzung des Thalliumchlorürs mit concentrirter Schwefelſäure bei größeren Mengen eine ſehr unangenehme Arbeit ſei. Er hat aber gefunden, daß man durch eine ſchwache Löſung von kryſtalliſirtem Natriumſulfat (von 3 bis 5° B.) die Umwandlung ſchnell und vollſtändig bewirken kann. Er laugt den Flugſtaub in einem Faſſe mit Waſſer und Dampf aus, hebert die

geklärte ſtarke Lauge in ein zweites Faß ab, und verſetzt die Löſung von Thalliumſulfat darin mit Salzſäure; das Thalliumchlorür ſetzt ſich ſehr ſchnell ab, wenn man die Flüſſigkeit ſtark bewegt, z. B. durch einen Luftſtrom. Man zieht nach kurzer Ruhe die klare Flüſſigkeit ab, füllt das Faß mit reinem Waſſer auf, wärmt mit Dampf an und ſetzt ſo viel kryſtalliſirtes Natriumſulfat zu, daß die Lauge obige Stärke von 5° B. zeigt. Nach ſtarkem Umrühren und vollſtändiger Umſetzung hebert man die Lauge in ein wieder tiefer aufgeſtelltes Faß ab, ſäuert ſie mit Schwefelſäure ſchwach an, und fällt das Thallium mit Zink aus; der Schwamm wird, wie oben von Schaffner beſchrieben, mit luftfreiem Waſſer ausgewaſchen, ſtark gepreßt und geſchmolzen. Das Verfahren erlaubt ohne directes Feuer und in continuirlicher Weiſe zu arbeiten.

Sehr ausführliche Mittheilungen über Thallium hat Nietzki gemacht (Wagner's Jahresber. f. 1876, S. 4). Er fand in dem Flugſtaube der Fabrik von Curtius in Duisburg, welche mit Meggener Kies arbeitete, 0,1 bis 0,2 Proc. Thallium, ausnahmsweiſe bis 1 Proc. Die Fällung des Thalliums als TlCl iſt unvollſtändig; obwohl das in 500 Thln. kalten Waſſers lösliche TlCl in einem großen Salzſäureüberſchuſſe, wie man ihn bei ſeiner Fällung anwendet, viel weniger löslich iſt, ſo bleiben doch auch dann noch 10 Proc. alles Thalliums in der Mutterlauge. Durch Jodkalium kann man dagegen das Thallium viel vollſtändiger als TlJ abſcheiden, und zwar ſchon aus verdünnteren Flugſtaublöſungen. Man fällt deshalb ſowohl die Mutterlaugen von der TlCl-Fällung als die verdünnteren Flugſtaubauszüge nachträglich noch mit KJ. Durch Kochen der TlJ-Niederſchläge mit Schwefelnatrium wird das Jod als NaJ wiedergewonnen, das entſtehende unlösliche Tl_2S mit dem TlCl weiter auf Tl_2SO_4 verarbeitet, und dann das Thallium ſelbſt aus deſſen Löſung durch Elektrolyſe gewonnen, um das Product nicht durch die Beimengungen des Zinks zu verunreinigen. Man kann dann auch gleich rohes Thalliumſulfat anwenden, während ſonſt die directe Fällung mit Zink ſehr läſtig iſt, wegen Entwickelung von Arſenwaſſerſtoff und Reduction von Eiſenoxydſalzen, wobei der entſtehende Eiſenvitriol als Kruſte das Zink bald überzieht und unthätig macht. Selbſt zur volumetriſchen Beſtimmung von Thallium wendet Nietzki das Jodkalium an; doch dürfen die Löſungen nicht zu verdünnt ſein. Die Methode von Stolba (Wagner's Jahresber. f. 1874, S. 1), aus concentrirten Flugſtaubauszügen einen Thallium-, Thonerde- oder Eiſenalaun auskryſtalliſiren zu laſſen, eigne ſich nur für ungewöhnlich thalliumreiche Subſtanz.

Wöhler (Ann. Chem. Pharm. **164**, 74; Wagner's Jahresber. f. 1873, S. 5) ſagt, daß man die Thalliumgewinnung ſehr vereinfachen könne, wenn man aus dem Chlorür das Metall unmittelbar durch Schmelzen mit Natriumcarbonat und Kohle reducirt. Auf 20 Thle. Chlorür nimmt man 8 Thle. trockene Soda und 1 Thl. Kienruß, welche man nach dem Miſchen in einem Thontiegel bei mäßiger Rothgluth zuſammenſchmilzt. Ein kleiner Verluſt findet dabei durch Verdampfen von etwas Chlorür ſtatt, kann aber vielleicht vermieden werden, wenn man das Gemiſch mit Waſſer anrührt, trocknet und dann ſchmilzt.

Das Selen wurde 1817 von Berzelius in dem Bleikammerschlamme der Schwefelsäurefabrik zu Gripsholm entdeckt, welche Fahluner Schwefel (beim Rösten von Erzen erhalten) verwendete. Auch im vulcanischen Schwefel kommt es vor, z. B. nach Phipson 0,264 Proc. in den Solfataren Neapels (Chem. News V. 337); am meisten noch in den kiesigen Erzen, namentlich am Harz, so daß der Flugstaub und Kammerschlamm der Fabriken zu Mansfeld und Oker die beste Quelle dafür ist. Das Selen kommt in verschiedenen allotropischen Zuständen vor, worüber auf die chemischen Lehrbücher verwiesen werden muß. Sein Volumgewicht wird angegeben von 4,26 bis 4,8, Schmelzpunkt 400°, Siedepunkt etwa 700°. Es kommt überall in den Rohmaterialien nur in sehr geringen Mengen vor, ist aber durch seine charakteristischen Reactionen leicht zu entdecken, und concentrirt sich ungemein in dem Schlamme und Flugstaube. In dem Schlamme einiger Harzer Fabriken soll bis 10 Proc. Selen enthalten sein, in dem Flugstaube der Eislebener Fabrik 9 Proc.; man gewinnt davon jährlich einige Centner (Böttger und Kemper, Wagner's Jahresber. f. 1860, S. 169). Ueber französische selenhaltige Schwefelsäure berichten Kuhlmann, Personne und Scheurer-Kestner (ebenda 1872, S. 246); vergl. auch Lunge (Chem. Ind. 1883, S. 128) und Davis (Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 158).

In dem Schlamme kommt das Selen in freiem Zustande vor, weil die beim Rösten entstehende selenige Säure durch die schweflige Säure reducirt wird.

Otto (Lehrb. d. Chem. 4. Aufl. **1**, 633) digerirt den durch Auslaugen mit Wasser vorläufig gereinigten Schlamm mit Salpetersäure und Salzsäure zur Oxydation des Selens, und dampft dann mit Schwefelsäure bis zur Verjagung der ersteren Säuren ein, behandelt den Rückstand mit Wasser und fällt aus der Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniumsulfit erst einen weißen Niederschlag von Quecksilberchloroselenit, dann aus dem Filtrate durch mehr Ammoniumsulfit und Schwefelsäure das Selen selbst. Auch aus dem quecksilberhaltigen Niederschlage kann man noch das Selen gewinnen durch Oxydation mit Salpetersäure, Verdampfen, Neutralisiren mit Soda, Schmelzen mit Salpeter, Kochen mit Salzsäure, um SeO_3 zu SeO_2 zu reduciren, und Fällen des Selens aus der Lösung durch SO_2.

Nach Liebe (Wagner's Jahresber. f. 1860, S. 178) zieht man die oxydirte und mit Schwefelsäure eingedampfte Masse mit Wasser aus, neutralisirt mit Soda in geringem Ueberschusse, dampft zur Trockniß ein, vermischt den Rückstand mit dem gleichen Gewichte Salmiak, röstet die Masse in einer Porzellanschale, wobei der Salmiak die SeO_2 reducirt, und laugt mit Wasser aus, wobei reines Selen zurückbleibt.

Böttger zieht das Selen aus dem mit Wasser ausgewaschenen Kammerschlamme mit einer concentrirten Lösung von neutralem Natriumsulfit aus und filtrirt in verdünnte Salzsäure, welche das Selen sofort niederschlägt (Dingl. polyt. Journ. **176**, 405; Wagner's Jahresber. f. 1865, S. 223).

Bei Otto (a. a. O.) finden sich noch verschiedene andere Darstellungsarten des Selens; eine neuere Beschreibung giebt Nilson (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **7**, 1719; Wagner's Jahresber. f. 1875, S. 294) über die Verarbeitung des

Chemisches Institut Innsbruck

Fahluner Kammerschlammes auf Selen. Man kann diesen nicht gut nach der von Otto angegebenen Methode verarbeiten, sondern wendet besser Cyankalium an, wobei man für 2 Thle. angewendeten Cyankaliums 1 Thl. Selen erhält. Man braucht nur den ausgewaschenen Schlamm mit einer concentrirten Lösung von Cyankalium bei 80 bis 100° zu digeriren, bis eben seine rothe Farbe in reines Grau verwandelt ist, den Rückstand mit siedendem Wasser auszulaugen, zu filtriren und Salzsäure der Lösung zuzusetzen; das Selen fällt sofort in kirschrothen Flocken aus, indem die frei gemachte Selencyanwasserstoffsäure sich beinahe augenblicklich in Selen und Blausäure zerlegt; der zugleich gelöste Schwefel aber bleibt als Rhodanwasserstoff in Lösung. Das so erhaltene Selen enthält nur ein wenig Kupfer, Eisen und vielleicht Spuren von Quecksilber; rein erhält man es durch Lösen in Salpetersäure, Verdampfen im Wasserbad zur Trockene, Sublimiren des erhaltenen Anhydrids im trockenen Luftstrome und Behandlung seiner Lösung mit schwefliger Säure und Salzsäure.

Kienlen (Bull. Soc. Chim. [2] **34**, 440) zeigte, daß das Selen, welches durch die Schwefligsäure im Gloverthurme reducirt wird, sich in der Schwefelsäure auflöst, der es bisweilen eine blutrothe Farbe mittheilt. Wenn man die Säure mit der dreifachen Wassermenge verdünnt, so wird das Selen niedergeschlagen. Gloversäure enthält bis 17,3 mg, Kammersäure 23,3 mg Selen auf das Kilogramm. Wenn man solche Schwefelsäure zur Salzsäurefabrikation benutzt, so verflüchtigt sich das Selen mit der Salzsäure und setzt sich in den ersten Vorlagen als ein röthlicher Schlamm ab, welcher 41 bis 45 Proc. Se enthält, während die Salzsäure bis zu 21,4 mg Se im Kilogramm enthält. Man kann das Selen aus dem Schlamm durch Chlor ausziehen, welches es zu seleniger und Selensäure oxydirt. Wenn die rothe Farbe zerstört ist, wird die Masse filtrirt, das Filtrat mit Salzsäure gekocht und das Selen durch Natriumsulfit niedergeschlagen.

Borträger (Dingl. polyt. Journ. **247**, 505) fand in dem rothen Schlamme aus Gloverthurmsäure (aus Rio Tinto-Kies dargestellt) nach dem Waschen und Trocknen 12,60 Proc. Se (zusammen mit 76,30 Proc. $PbSO_4$ ꝛc.). Er erhält daraus das Selen durch Erhitzen in Thonretorten bis zu starker Rothgluth unter Luftabschluß, in Form eines schwarzen, metallischen Sublimats, welches von arseniger und seleniger Säure durch Waschen mit starker Aetznatronlauge befreit wird.

Divers und Shimosé Chem. News Nr. 1256) fanden in Schwefelsäure aus japanesischem Schwefel 0,37 g Tellur und 0,15 g Selen im Liter, und in dem Absatz aus derselben Säure 10,5 Proc. Selen und 1,2 Proc. Tellur. Shimosé (Chem. News Nr. 1260) beschreibt auch das von ihm zur Ausscheidung des Selens und Tellurs angewendete Verfahren, nämlich Neutralisation des Absatzes mit Soda, Entfernung des Selens durch Digestion mit starker Cyankaliumlösung bei mäßiger Wärme (zuerst in der Kälte), Verdünnung der Mischung mit Wasser und Erhitzen bis beinahe zum Kochen. Die Lösung, welche das Selen enthält, wird mit Salzsäure behandelt, um das Selen abzuscheiden; auf der anderen Seite giebt der Absatz, welcher nach dem Abgießen der Cyankaliumlösung zurückgeblieben ist, das Tellur ab, wenn man ihn mit Schwefel-

ſäure und etwas Salpeterſäure behandelt und durch die ſo erhaltene Löſung Schwefelwaſſerſtoff ſtreichen läßt.

Von der Mansfeld'ſchen Kupferſchieferbauenden Gewerkſchaft (Wagner's Jahresber. f. 1876, S. 297) wurden 1875 an Selen producirt:

Selen	2,378 kg	à 151,26 Mk.	=	359,70 Mk.
Selenhaltiger Flugſtaub	4,5 „	à 27,11 „	=	122 „

Die Gewinnung von Kupfer aus den Pyritabbränden.

Man kann dieſe Fabrikation eigentlich nicht als Nebenarbeit bei der Schwefelſäurefabrikation betrachten, ſondern mit ebenſo vielem, wenn nicht größerem Rechte, die letztere als Nebenzweig der Kupfergewinnung anſehen, inſofern als in den kupferhaltigen Erzen der Werth des Kupfers denjenigen des in ihnen enthaltenen Schwefels meiſt überwiegt; freilich tritt, was die Endproducte betrifft, der Werth des Kupfers gegen den der Schwefelſäure meiſt bedeutend in den Hintergrund. Selbſt in den großen engliſchen Fabriken wird jetzt nur noch in wenigen Fällen die Extraction des Kupfers aus den Abbränden in demſelben Etabliſſement mit der Fabrikation der chemiſchen Producte vorgenommen; die erſtere iſt in einigen großen Hütten concentrirt, welche an den Mittelpunkten der chemiſchen Induſtrie errichtet worden ſind, und denen die Pyritabbrände von einer ganzen Reihe von Fabriken geliefert werden. Eine der größten Pyrit-Bergwerksgeſellſchaften, die Tharsis Sulphur and Copper Extracting Company, liefert ihr Erz überhaupt an die Conſumenten nur unter der Bedingung, daß die Abbrände wieder an die Kupferhütten derſelben Geſellſchaft zurückgehen. Ein ähnliches Etabliſſement iſt z. B. von einer Anzahl rheiniſcher Fabriken zu Duisburg gegründet worden, ebenfalls baſirend auf der Extraction ſpaniſcher kupferhaltiger Kiesabbrände.

Obwohl nun alſo die Gewinnung des Kupfers aus dem eigentlichen Rahmen der Schwefelſäure- und Sodafabrikation heraustritt, ſo iſt ſie doch in ganz England mit derſelben auf das Innigſte verknüpft und beſteht auch in Deutſchland ein ähnliches Verhältniß zum großen Theile. Eine Beſchreibung dieſes Gegenſtandes ſcheint alſo hier am Platze zu ſein.

Der Kupfergehalt der hier in Betracht kommenden Erze (über welche man oben S. 35 ff. vergleiche) iſt meiſt ſo gering (ſelten über 4 Proc.), daß eine Verhüttung derſelben auf gewöhnlichem Wege meiſt gar nicht lohnend erſcheint. Dieſe wird erſt dadurch ermöglicht, daß zunächſt die erſte nöthige Hüttenoperation, das Röſten, nicht in der Art vorgenommen wird, daß die Röſtgaſe in die Luft gehen, ſondern in der Art, daß dieſelben in einem Kammerſyſteme auf Schwefelſäure verarbeitet werden; daß alſo auch der in den Erzen enthaltene Schwefel die Unkoſten bezahlen hilft. Damit iſt es jedoch noch nicht abgethan. Auch die Röſtrückſtände (Abbrände) ſind noch zu arm an Kupfer um auf gewöhnlichem Wege verhüttet zu werden; allenfalls geht es noch an, ſie auf einen Stein zu ſchmelzen, durch Zuſatz von etwas ungeröſtetem Pyrit, Quarzſand und Rohſchlacke, und dieſen den Kupferhütten zur weiteren Verarbeitung zu übergeben; aber es kommt dabei nur ein Theil des Kupfers zu Gute, und die Koſten werden nicht

viel mehr als gedeckt. Sobald die Mengen des auf dieſe Weiſe in den Handel kommenden armen Erzes größer wurden, konnte an eine Verwendung auf dieſem Wege nicht mehr gedacht werden. Andere Uebelſtände beim Steinſchmelzen, wie ſie ſich zu Oker ergeben haben, ſind weiter unten angeführt.

Es tritt daher neuerdings (ſeit 1865) in dieſem Falle immer die Extraction des Kupfers auf naſſem Wege (hydrometallurgiſche Kupfergewinnung) ein. Dieſe iſt ſchon ſeit unvordenklicher Zeit aus den durch Verwitterung der Erze entſtandenen Grubenwäſſern durch Niederſchlagung mit metalliſchem Eiſen geſchehen, als Cementkupfer, aber die Methoden, um das Kupfer abſichtlich in ſolche Verbindungen zu verſetzen, daß es zur Auflöſung und nachheriger Niederſchlagung befähigt wird, gehören ſämmtlich erſt der neueren Zeit an. Genaue Beſchreibungen der früheren Methoden findet man in Percy's Metallurgie, bearbeitet von Knapp, **1**, 445 (1863); neuere Methoden in Stölzel's Metallurgie **1**, 714 und in Hofmann's amtlichem Bericht über die Wiener Ausſtellung von 1873, **1**, 885 (der betreffende Artikel iſt von Bruno Kerl); auch auf die meiſten Jahrgänge von Wagner's und Fiſcher's Jahresbericht muß in dieſer Beziehung verwieſen werden.

Da ein ſpecielles Eingehen auf alle je vorgeſchlagenen oder wirklich ausgeführten naſſen Kupferextractionsmethoden dem Zwecke dieſes Werkes fern liegt, ſo ſei in Bezug auf dieſelben auf die oben genannten Quellen verwieſen, und hier nur diejenige Methode beſchrieben, welche ſeit einer Reihe von Jahren ausſchließlich zur Verhüttung der Kiesabbrände von Schwefelſäurefabriken dient, nämlich die chlorirende Röſtung und nachherige Fällung durch Eiſen. Wie es ſcheint, findet der ſo intereſſante, von Schaffner herrührende, aber gewöhnlich nach Sterry Hunt und Douglas benannte Auslaugungsproceß mit Eiſenchlorür in den Schwefelſäurefabriken und den direct von ihnen reſſortirenden naſſen Kupferhütten noch keine Anwendung, und muß deshalb auch in dieſer Beziehung auf die Literatur verwieſen werden.

Die erſten Verſuche in dieſer Richtung ſtammen her von Hunt (engl. Patent vom 21. Jan. 1840), namentlich aber von Longmaid (Patente vom 20. Oct. 1842 und 1. Jan. 1844). Der Letztere beſchrieb ſchon ganz genau die Grundzüge des Verfahrens, ſo wie es heute ausgeübt wird, freilich mit der Abſicht, das Glauberſalz und Chlor zu Hauptproducten zu machen, und arbeitete es auch praktiſch im Großen aus, ſo daß man ohne Frage ihn als den Begründer der naſſen Kupferextraction anſehen muß. Nachdem kleine Abänderungen des Verfahrens noch patentirt worden waren (z. B. von Goſſage, 17. Juli 1850), tritt das Verfahren mit großem Eclat als „neues“ im Jahre 1856 auf, wo Bechi in Florenz und Haupt aus Freiberg es zum Zugutemachen der Erze zu Capanne-Vecchie anwendeten (Wagner's Jahresber. f. 1858, S. 68). Recht bezeichnend iſt es, daß noch 16 Jahre nach Longmaid ein ſo ausgezeichneter Metallurg wie Gruner das Verfahren ſo ſchief beurtheilen konnte, daß er meinte, der Erfolg des von ihm für neu gehaltenen Bechi'ſchen Proceſſes ſei weniger dem Einfluſſe des Kochſalzes, als dem feineren Zermahlen zuzuſchreiben.

Der Proceß von Bechi und Haupt wurde auf den Namen von Hähner am 7. März 1856 in England patentirt, und zeichnet ſich vor dem Long-

maid'ſchen nur durch viel größere Complicirtheit aus, indem man dreimal ſtatt einmal röſtet, iſt daher auch längſt verlaſſen worden. Schaffner (ſiehe bei Percy-Knapp, S. 452; Kerl's Metall. Hüttenkunde, 2. Aufl., **2**, 591; Wagner's Jahresber. 1862, S. 119; 1871, S. 139) erweiterte 1862 die Kenntniſſe über das Verfahren; hauptſächlich aber geſchah dies durch die in England im Großen durchgeführten Verſuche von Phillips, Henderſon, Tennant u. A.

Die erſte Anwendung des Eiſenſchwammes rührt von Goſſage her (Dingl. polyt. Journ. **154**, 395); ſpäter wird ſie wieder von Aas (Wagner's Jahresber. f. 1862, S. 133), und ein Jahr ſpäter noch einmal von G. Biſchof patentirt (Wagner's Jahresber. f. 1863, S. 153).

Das jetzt in England allgemein übliche Verfahren iſt namentlich in folgenden Publicationen beſchrieben worden: Clapham (Chem. News **23**, 26; Wagner's Jahresber. f. 1871, S. 134); Wedding und Ulrich (Zeitſchr. f. d. Berg- und Hüttenw. **19**, 298; Wagner's Jahresber. f. 1872, S. 152); Lunge (Dingl. polyt. Journ. **204**, 288; **214**, 466; **215**, 54 und 229; **219**, 323; Wagner's Jahresber. f. 1872, S. 170; 1875, S. 188 und 307; 1876, S. 175); Gibb (Chem. News **31**, 165 und verſchiedene privatim gedruckte Vorträge in der Tyne Chemical Society). Ein zuſammenfaſſender Bericht darüber iſt von Bode gegeben worden (Dingl. polyt. Journ. **231**, 254, 357, 428).

Die folgende Beſchreibung iſt theils auf obige Aufſätze, theils auf weitere Wahrnehmungen des Verfaſſers gegründet. Ferner iſt die Publication von Bräuning über die Unterharzer Hüttenproceſſe (Zeitſchr. f. Berg-, Hütten- und Salinenweſen im preußiſchen Staat 1877, S. 156) ausführlich benutzt worden. Neuere Veröffentlichungen, wie z. B. diejenige von Egleſton (Fiſcher's Jahresber. 1886, S. 170) haben nichts Weſentliches hinzugefügt.

Die drei wichtigſten Erzſorten, welche in den engliſchen Fabriken zur Anwendung kommen, enthalten ſämmtlich 47 bis 49 Proc. Schwefel und haben folgenden Gehalt an Kupfer und Silber:

	Kupfer (Proc.)	Silber (Unzen per Ton)
Rio Tinto	3,80	1,20
Tharſis	3,50	0,75
San Domingos (Portugal) . .	3,70	0,75

(Es ſei hier ein für allemal bemerkt, daß bei den edlen Metallen die „Unze“ nicht das gewöhnliche Handelsgewicht $= {}^1/_{16}$ Pfund $= 437{}^1/_2$ grains $= 28{,}350$ g bedeutet, ſondern die „ounce Troy“ von 480 grains $= 31{,}104$ g, von welchen 32 666 auf die engliſche Ton gehen.)

Die „ordinären Kupfererze“ zu Oker im Unterharz beſtehen im Allgemeinen aus 60 Proc. Schwefelkies, 23 Proc. Kupferkies, 6 Proc. Blende, 2 Proc. Bleiglanz, 9 Proc. Gangart (ausführliche Analyſe S. 57).

Der Schwefelgehalt in den Abbränden, ſo wie ſie von den Schwefelſäurefabriken geliefert werden, wechſelt außerordentlich; ſo gut wie nie unter 2 Proc. ſinkend, ſteigt er andererſeits ſelbſt über 10 Proc. Letzteres iſt freilich ſehr ſchlechte Arbeit; aber 4 bis 5 Proc. Schwefel wird ſchon für gute Arbeit gehalten,

und ſo viel iſt auch in der That für den Kupferextractionsproceß nöthig; ſelbſt bis zu dem $1^1/_2$ fachen des Kupfergehaltes darf der Schwefelgehalt ſteigen, aber nicht höher. Zu Oker liefert man die Abbrände mit 5 bis 8 Proc. Schwefel und 6 bis 9 Proc. Kupfer für die naſſe Extraction ab. Wenn der Pyrit von den Schwefelſäurefabriken zu gut gebrannt ankommt, ſo ſetzen die Kupferhütten noch etwas friſchen (ungebrannten) Pyrit zu, um genügend Schwefel für das erſte Stadium ihres Proceſſes zu haben.

Die Zuſammenſetzung der Kiesabbrände, wie ſie den Kupferhütten zugehen, wird durch folgende Analyſen von Gibbs gezeigt:

	Rio Tinto	Tharſis	San Domingos	Ytteroen
Kupfer } berechnet als	1,65	1,50	1,55	1,01
Eiſen } Cu_2S u. Fe_2S_3	3,64	3,23	3,76	3,33
Schwefel }	3,53	3,15	3,62	3,10
Kupferoxyd	2,75	2,56	2,70	0,39
Zinkoxyd	2,02	0,55	0,47	6,46
Bleioxyd	0,47	0,70	0,84	0,06
Silber	0,0037	0,0023	0,0023	—
Kobaltoxyd	0,007	0,032	0,033	—
Wismuthoxyd	0,013	0,010	0,013	—
Kalk	0,20	0,25	0,28	2,30
Eiſenoxyd	77,40	77,00	78,15	68,06
Schwefelſäure SO_3 . . .	6,10	5,25	5,80	6,56
Arſenſäure As_2O_5 . . .	0,24	0,17	0,25	0,05
Unlösliches	1,45	5,85	1,85	8,74
	99,47	100,25	99,32	100,06

Phillips giebt für die Abbrände von San Domingos-Erz folgende Zuſammenſetzung:

Schwefel	3,66
Arſen	0,25
Eiſen	58,25
(= 83,0 Eiſenoxyd)	
Kupfer	4,14
Zink	0,37
Kobalt	Spur
Blei	1,24
Kalk	0,25
Unlösliches	1,06
Feuchtigkeit	3,85
Sauerſtoff und Verluſt	26,93

Wedding und Ulrich fanden in Proben von Widnes (a) und Hebburn (b):

	Schwefel		Kupfer	
	a	b	a	b
Ueberhaupt	4,12	3,75	4,08	5,75
Davon mit Wasser zu extrahiren .	43	37	46	26,1
„ „ Salzsäure zu extrahiren .	55	59	22,2	13,3
Im Rückstande	2	4	31,8	60,6
	100	100	100	100

Nach Hjelt enthalten die Abbrände von spanischem Pyrit 0,19 Proc. Arsen.

Die Abbrände zu Oker zeigten im Durchschnitt einer monatlichen Betriebsperiode:

Kupfer (hauptsächlich als CuO vorhanden) .	7,83 Proc.
Eisen (vorherrschend als Fe_2O_3)	40,53 „
Blei (als PbO)	2,09 „
Silber	0,008 „
Zink (als Zinkoxyd)	1,95 „
Mangan (als Mn_3O_4)	0,40 „
Schwefel	3,80 „
Schwefelsäure (entsprechend 3,8 S)	9,51 „
Thonerde	4,43 „
Sonstige Gangart	11,65 „

Der Schwefel ist jedenfalls größtentheils an Eisen gebunden, nämlich als ungeröstete Erzpartien, wie man sie beim Zerschlagen bisweilen als Kerne wahrnehmen konnte. Die Schwefelsäure ist theils an Kalk, theils an Metalloxyde gebunden, und zwar, wie man aus den bekannten Vorgängen bei den Röstprocessen schließen darf, in erster Linie an CuO und ZnO, in zweiter Linie an FeO oder Fe_2O_3. Hieraus ergiebt sich Folgendes als die wahrscheinlichste Zusammensetzung obiger Abbrände:

Kupferoxyd	9,80 Proc.
Eisenoxyd (entsprechend 37,2 Proc. Eisen) .	53,14 „
Schwefelkies (entsprechend 3,8 Proc. Schwefel)	7,13 „
Bleioxyd	2,25 „
Silber	0,008 „
Zinkoxyd	2,43 „
Manganoxyd	0,57 „
Schwefelsäure	9,51 „
Thonerde	4,43 „
Sonstige Gangart	11,65 „
	100,918 Proc.

Diese Abbrände wurden früher in 2 m hohen Schachtöfen (Krummöfen) zu Gute gemacht, wobei man schon beim ersten Schmelzen auf einen reichen (55proc.) Kupferstein und etwas Schwarzkupfer hinarbeitete. Bei dem bedeutenden Eisenoxydgehalt der Abbrände konnte man höhere Oefen wegen ihrer zu energisch

reducirenden Wirkung nicht anwenden. Die Schattenseiten der Krummofenarbeit waren nun: kurze Dauer der Schmelzcampagnen — 48 bis 72 Stunden — hoher Verbrand und relativ bedeutende Metallverluste durch Flugstaubbildung und

Fig. 367.

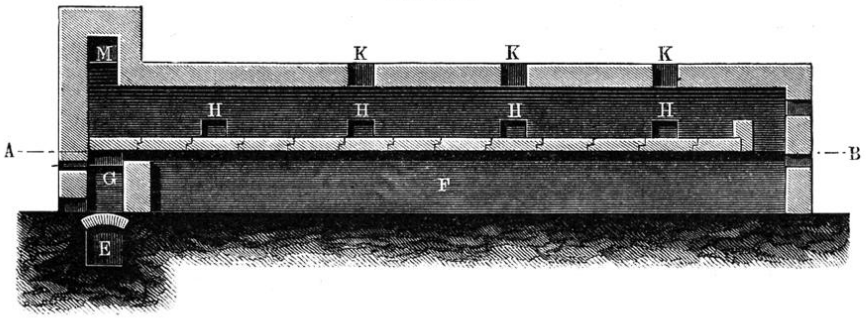


Fig. 368.

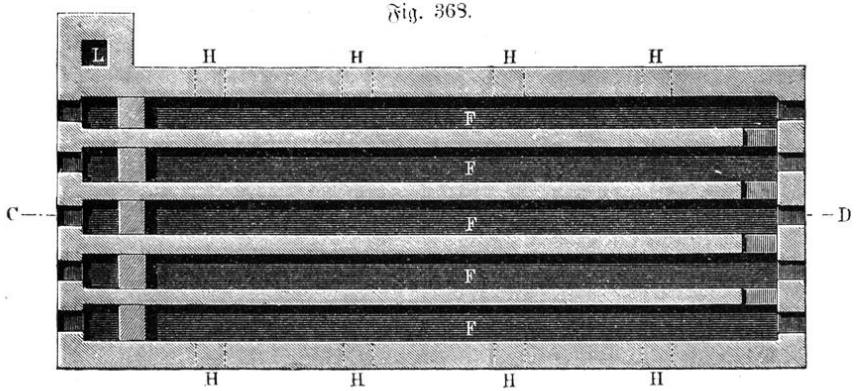
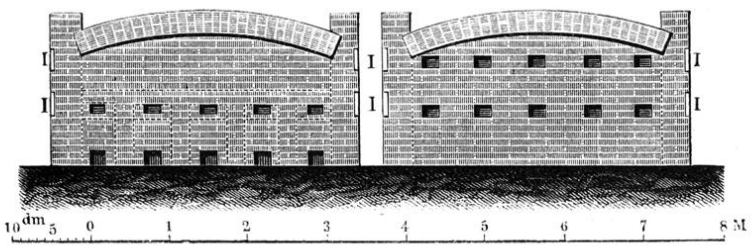


Fig. 369. Fig. 370.



Verschlackung des Kupfers. Man ist deshalb neuerdings zu dem englischen nassen Extractionsverfahren übergegangen.

Die Abbrände werden zunächst *fein gemahlen*, entweder durch Walzwerke oder Kollermühlen, und dabei gleich mit der erforderlichen Quantität

Chlornatrium (gewöhnlich in seiner billigsten Form, als Steinsalz) gemischt. In den mit Handarbeit betriebenen Oefen variirt dessen Quantität von 10 bis 20 Proc.; im Durchschnitt beträgt sie 15 Proc. Dagegen bei Anwendung der unten zu beschreibenden Oefen mit Drehheerd und mechanischer Bearbeitung braucht man nur $7^1/_2$ Proc. Salz vom Gewichte der Abbrände. Die gemahlene Mischung wird durch einen mit Drahtnetz bedeckten Cylinder gesiebt; auf jeden laufenden Zoll (25 mm) kommen acht Maschen. Das im Siebe Zurückbleibende kommt unter die Mühle zurück und muß ganz durchgemahlen werden, damit die Mischung immer eine bestimmte Zusammensetzung habe. Wenn eine ganze Partie feingemahlen ist, wird sie durch Elevatoren in „Hunde" gestürzt und auf Schienenbahnen über die Röstöfen geführt.

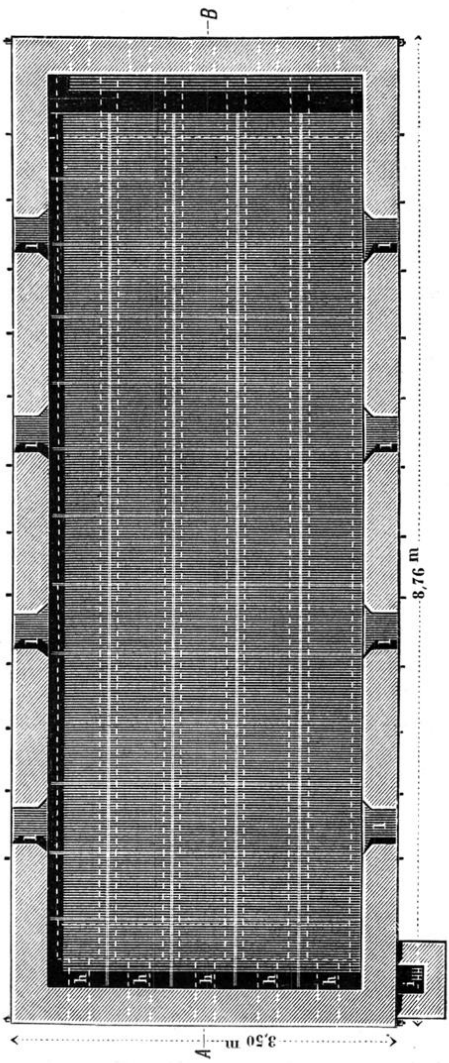


Fig. 371.

Zu Oker mischt man die Abbrände mit 15 Proc. (früher 20 Proc.) Staßfurter Kalisalz (Carnallit), und mahlt auf 2 mm Korngröße. Im Staßfurter Salz sind Chlormagnesium, Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorcalcium und Wasser beim Röstprocesse wirksam.

Die chlorirende Röstung wird in Oefen sehr verschiedener Construction vorgenommen. Man kann diese in folgende Classen eintheilen:

1. Gewöhnliche Flammöfen, ähnlich z. B. den Sodaöfen, waren anfangs gebräuchlich, sind aber schon längst aufgegeben worden.

2. Flammöfen mit Gasfeuerung (angewendet namentlich in Lancashire, zu Widnes, Runcorn ꝛc.). Diese sind in den Figuren 367 bis 370 (a. v. S.) illustrirt.

Drei Generatoren liefern das Gas für acht Röstöfen; das Gas strömt aus dem Hauptcanale in den quer über die Breite des Ofens hindurchlaufenden

Canal *E*, steigt von da durch fünf, einzeln mit Schiebern regulirbare, Canäle *G* aufwärts, geht durch die Züge *F* unter die Sohle des Ofens und von da direct über das Röstgut hinweg, durch den Fuchs *M* nach dem Schornstein *L*. [Vorher sollte ein Condensationsthurm eingeschaltet werden!] Die Verbrennungsluft wird durch je zwei Reihen von Oeffnungen mit Schiebern eingeführt, welche in den beiden Giebelwänden angebracht sind, in der Art, daß die eine Reihe mit den Zügen unter dem Ofen, die andere mit dem Raume über der Feuerbrücke communicirt. Man kann dadurch die Verbrennung so reguliren, daß noch unverbranntes Gas bis über die Feuerbrücke gelangt und erst dort entzündet wird. *HH* sind die Arbeitsöffnungen zur Bearbeitung und Entleerung des Ofens, *K* Beschickungsöffnungen im Ofengewölbe, verschlossen durch lose Eisenplatten und darüber gestreutes Erzpulver, *I* Verankerungsplatten. Jeder solcher Ofen faßt 2250 kg Erz. Diese Oefen werden auch zu Oker angewendet; die hier gebräuchlichen Oefen sind bei Bräuning (Taf. VII) gezeichnet und hier in den Figuren 371 bis 374 wiedergegeben. Sie verarbeiten in 24 Stunden je zwei Chargen à 2500 kg, also zusammen 5 Tons Abbrände. Es bedeutet hier *f* den Hauptcanal für das Gas, welches in die fünf unter der Ofensohle hinlaufenden Canäle *g* eintritt; *h* sind die Schlitze zur Einführung der atmosphärischen Luft, *i* der Fuchs zur Abführung der gemischten Feuer- und Röstgase in den Condensationsthurm, *l* die vier Arbeitsöffnungen, *m* die Chargirtrichter.

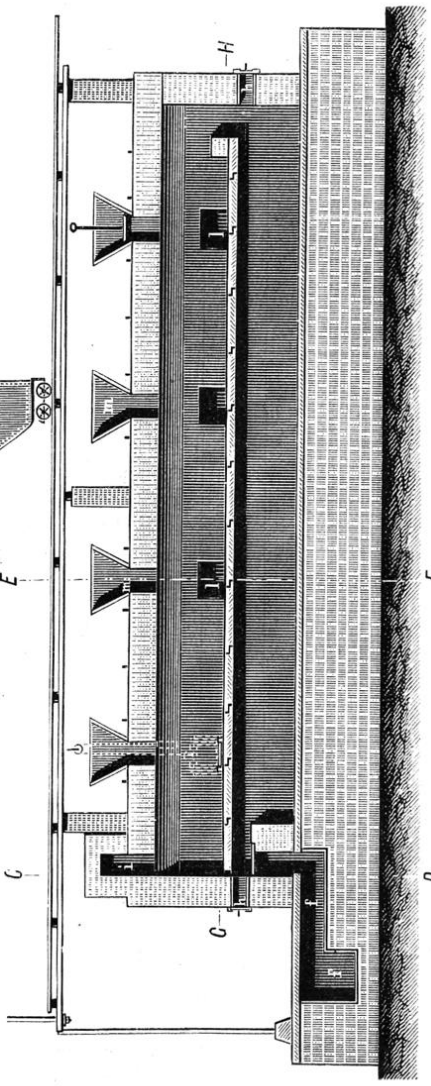


Fig. 372.

3. Muffelöfen (gebraucht in allen Fabriken der Tharsis Sulphur and Copper Company, sowie auch in Deutschland). Fig. 375 bis 377 (a. S. 729).

Hierbei kommt die Flamme mit dem Röſtgute nicht direct, ſondern nur durch das Mauerwerk der Sohle und des Gewölbes hindurch in Berührung. Der Arbeitsraum ſelbſt iſt die Muffel *G* mit den einander gegenüberliegenden Arbeits- und

Fig. 373.

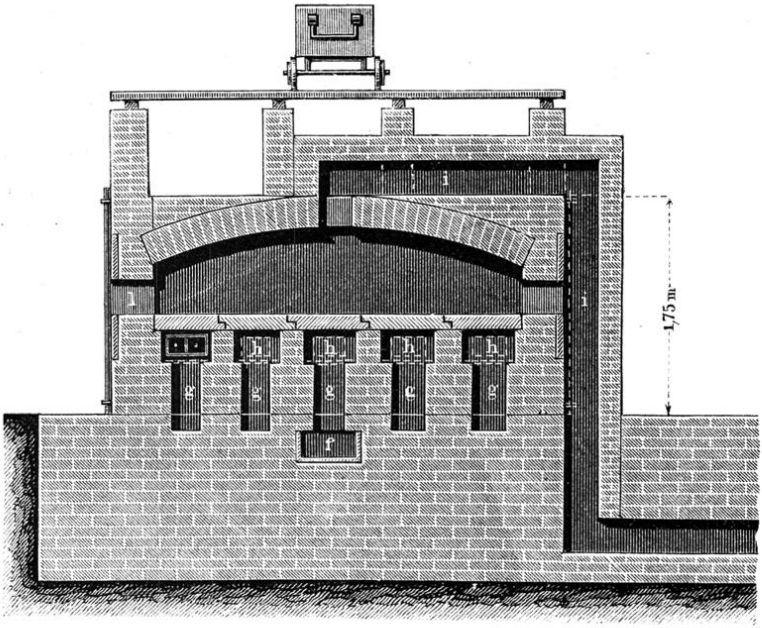
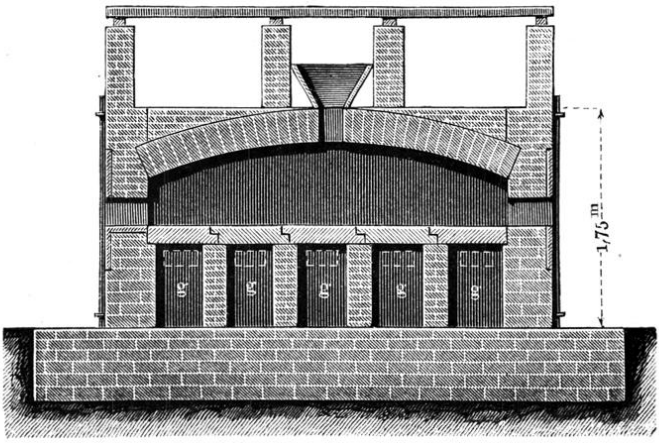


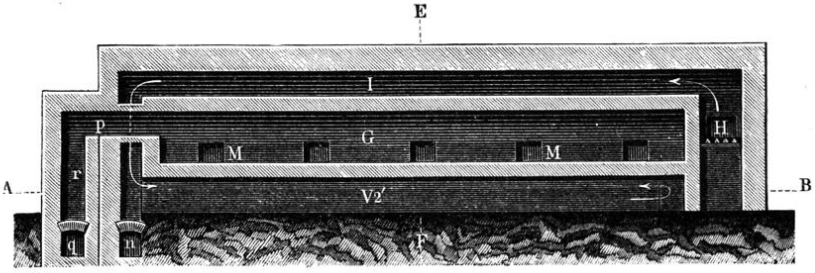
Fig. 374.



Auszugsthüren *M*. Ihr Boden wird gebildet durch die Thonflieſen, welche die Feuerzüge *V L* bedecken; ihre Decke durch ein dünnes Gewölbe. Das Erz liegt darin in dünnen Schichten und empfängt die zu ſeiner Röſtung nothwendige Luft

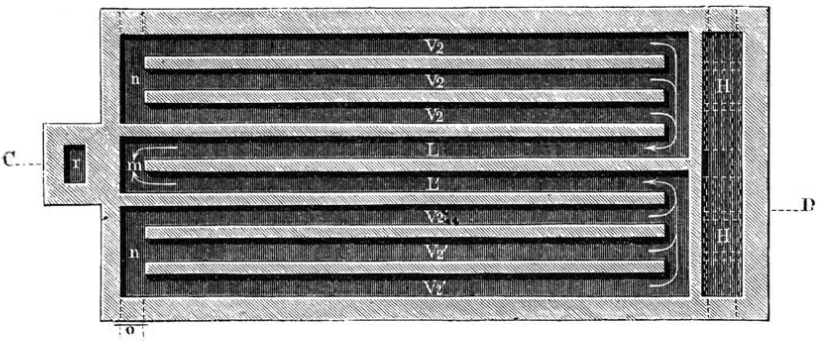
nur durch die Arbeitsthüren *M*, während bei den übrigen Ofenthüren auch der überſchüſſige Sauerſtoff in der Feuerluft mitwirkt. Die Flamme zieht von dem

Fig. 375.



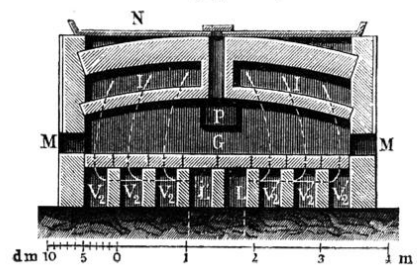
zweitheiligen Roſte *H* zuerſt durch *I* über das Muffelgewölbe weg, dann abwärts unter die Muffel in je drei zu beiden Seiten liegende Canäle V_2 und V_2'. Die

Fig. 376.



Gaſe von je drei Canälen vereinigen ſich in einem Zuge *L* und *L′* und gelangen, nachdem ſie in entgegengeſetzter Richtung zurückgegangen ſind, durch *m* abwärts nach dem unter der Hüttenſohle ſenkrecht zur Längserſtreckung des Ofens gelegenen Canale *n*, der in den Hauptſchornſtein einmündet. Bei *o* iſt ein Regulirungsſchieber; *p* iſt die Austrittsöffnung für die Röſtgaſe; dieſe ſteigen durch *r* abwärts nach dem horizontalen unterirdiſchen Canale *q* und gelangen von da zu den Säure-Condenſationsthürmen. Auf dem Ofen iſt eine eiſerne Schale *N* zum Vorwärmen des Erzgemiſches angebracht; dieſelbe communicirt mit der Muffel durch mehrere Röhren, von welchen die eine auf dem Durchſchnitte Fig. 377 ſichtbar iſt, und welche für gewöhnlich mit Eiſenplatten bedeckt ſind; durch Aufheben der letzteren wird das

Fig. 377.



Gemisch in die Muffel herabgelassen. (Fig. 375 bis Fig. 377 sind aus Stölzel's Metallurgie, S. 736 und 738, entnommen.)

Fig. 378.

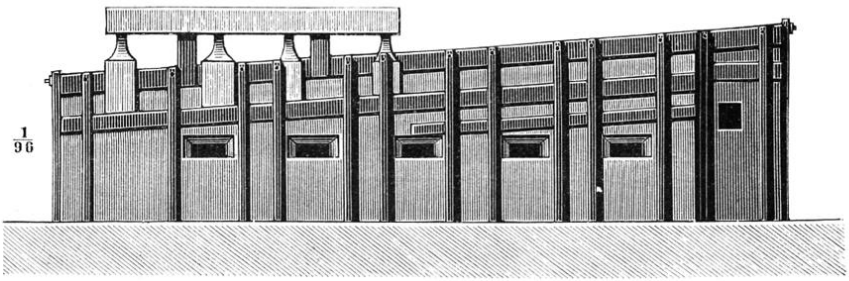


Fig. 379.

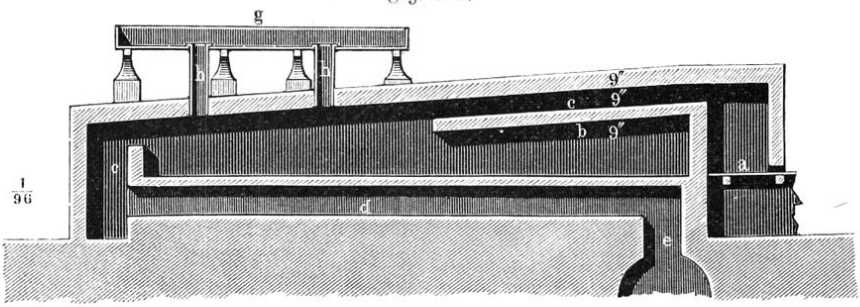
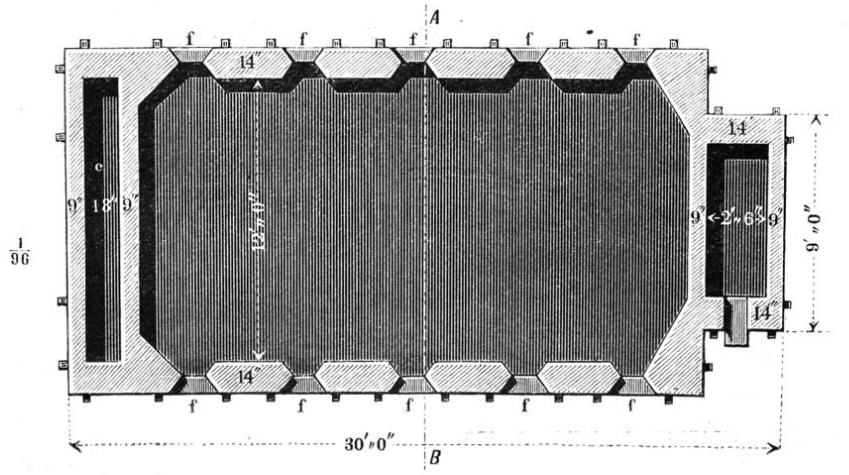


Fig. 380



4. Combinirte Oefen (gebraucht in der Bede Metal Company zu Hebburn-on-Tyne). Man könnte sie Halbmuffelöfen nennen; sie sind in den

Figuren 378 bis 381 dargestellt. Bei diesen Oefen wird die Flamme von dem Feuerheerde *a* aus nicht direct auf das Röstgut spielen gelassen, sondern zunächst von diesem durch ein, über die halbe Länge des Ofenraumes hinreichendes, Schutzgewölbe *b* abgehalten; dann aber bestreicht sie die Ofensohle direct, und steigt durch den Fuchs *c* hinab, um in acht Canälen *d d* unter der (aus Thonfliesen bestehenden) Ofensohle zurückzugehen und bei *e* in einen unterirdischen Canal zu entweichen, welcher zu dem Säurecondensator führt. Die Arbeitsthüren *f f* dienen zum Umkrählen und Entleeren; die Pfanne *g* zum Vorwärmen der Beschickung, die Röhren *h h* zu deren Einführung in den Ofen. Das Schutzgewölbe *b* hat den Zweck, eine Ueberhitzung derjenigen

Fig. 381.

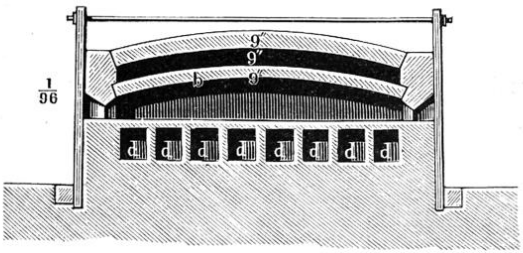
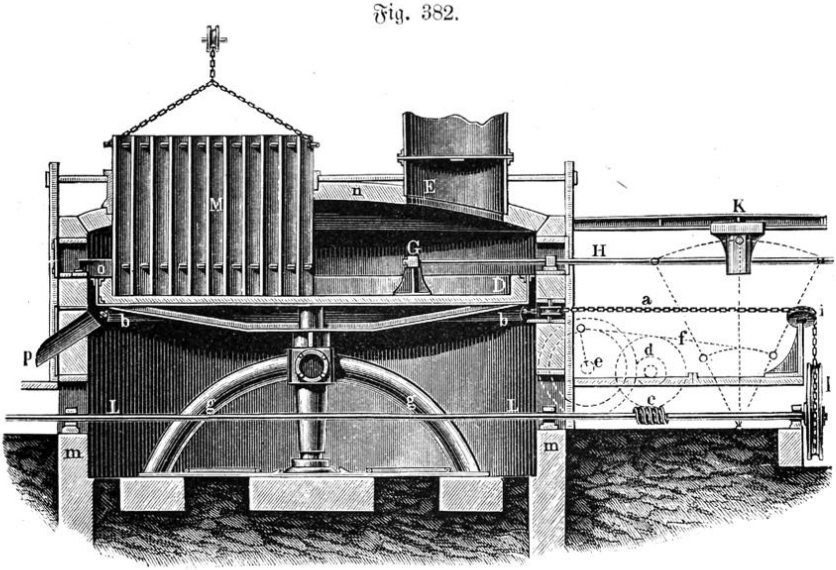


Fig. 382.

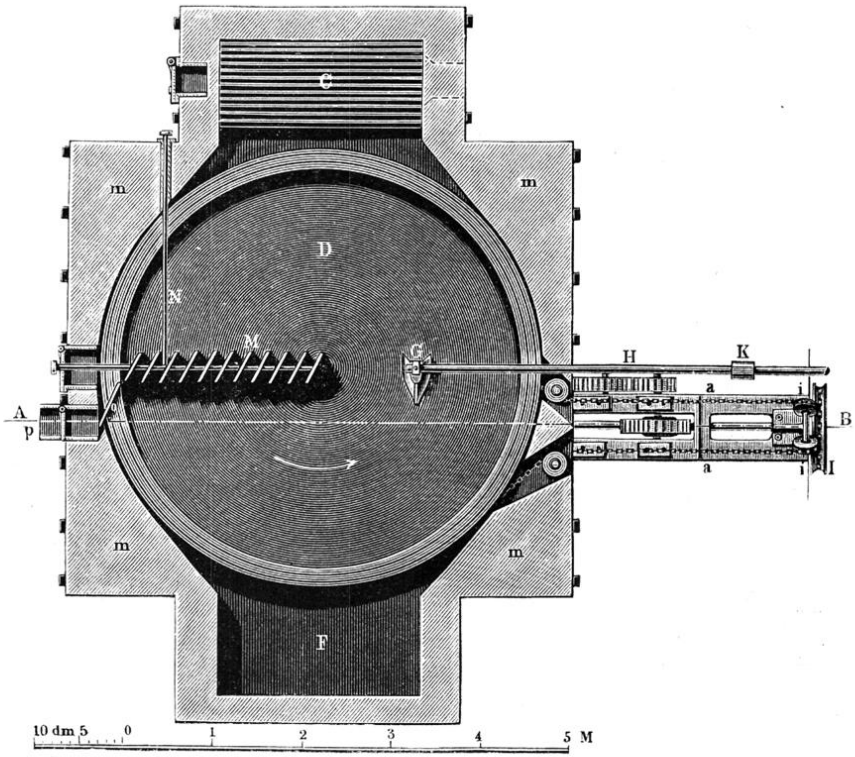


Erzpartien zu vermeiden, welche der Feuerbrücke zunächst liegen, und in welchen das Kupfer leicht todt geröstet werden könnte; in der That ist die heißeste Partie dieser Oefen die hinterste, und die unter dem Schutzgewölbe liegende wird nur ganz dunkelrothglühend. (Die eingeschriebenen Maße sind englische.)

5. Mechanischer Röstofen mit rotirendem Heerd, erfunden 1872 von Gibbs und Gelstharpe, und in zwölf Exemplaren in den Bede Metal Works neben den vorigen fungirend.

Die Fig. 382 bis 385 stellen diesen Ofen dar. Die Ofensohle besteht aus einer kreisrunden Pfanne aus Kesselblech *bb*, welche mit Chamottesteinfutter *D* versehen ist, welches letztere den Boden des eigentlichen Röstraumes herstellt. Der Röstraum wird ferner durch die Seitenmauern *mm* und das Gewölbe *n* begrenzt; an der einen Seite desselben befindet sich eine Feuerung *C*, deren Flamme über den Herd weg nach *F* schlägt, von wo sie, zugleich mit den Röstgasen, in einem unterirdischen Canale nach dem Säurecondensator zieht. Die Pfanne *bb* ruht auf einer stehenden Welle, welche vermittelst der röhrenförmigen Arme *gg*, der

Fig. 383.

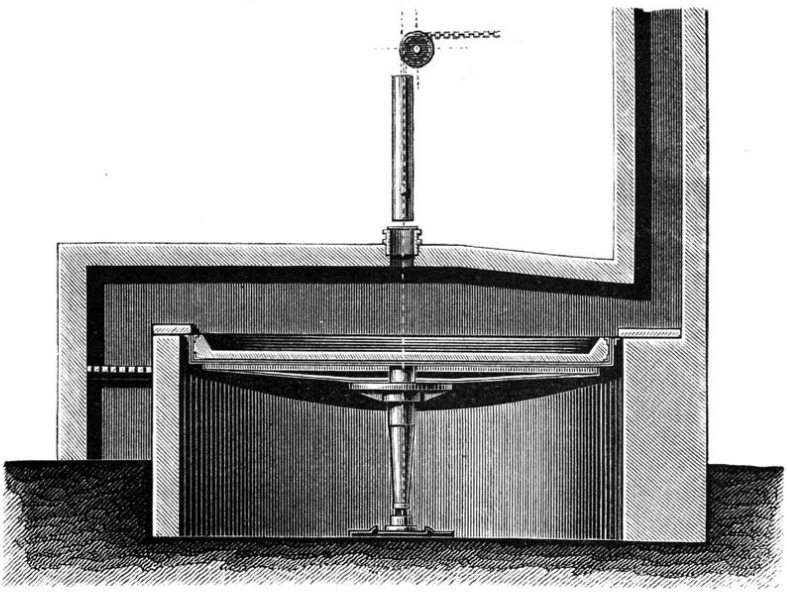


zwischen diesen befindlichen Büchse und des Zapfenlagers am Boden ihre Führung empfängt. Die Welle geht unten in einen Spurzapfen aus, welcher in dem erwähnten Lager läuft; eine kleine, durch die Maschine mit betriebene, Pumpe pumpt fortwährend aus einem Blechgefäße Oel in das Lager ein, dessen Ueberfluß in das Blechgefäß zurückläuft. Die Bewegung der Pfanne um ihre senkrechte Axe erfolgt von der Betriebswelle *L* aus vermittelst einer endlosen Kette *a*, welche über die größere Rolle *I*, die Leitrollen *ii* und in einer unter der Pfanne *g* angebrachten Hohlkehle um diese herum läuft. Von derselben Welle geht die mechanische Bearbeitung der Ofenbeschickung aus, welche durch den in radialer

Richtung langsam hin- und hergehenden, gußeisernen Pflug *G* geschieht. Dieser empfängt seine Bewegung von der Schnecke *c* aus, welche, wie die punktirten Linien andeuten, die Zähnräder *d* und *e* treibt; an dem letzteren befindet sich eine Kurbelwarze, welche mittelst einer Beutelstange *f* ihre Bewegung auf einen Hebelarm überträgt, der mit seinem oberen, gabelförmigen Ende vermittelst in Coulissen gehender Zapfen das Querhaupt *K* und die Pflugstange *H* in hin- und hergehende Bewegung setzt.

Indem sich nun gleichzeitig der kreisförmige Ofenherd in seiner horizontalen Ebene umdreht, und der an der Stange *H* sitzende Pflug *G* langsam hin und her geht, wird der ganze Inhalt der Röstpost gründlich umgewendet, und zwar sind die Geschwindigkeiten so angeordnet, daß während eines Umganges der

Fig. 384.

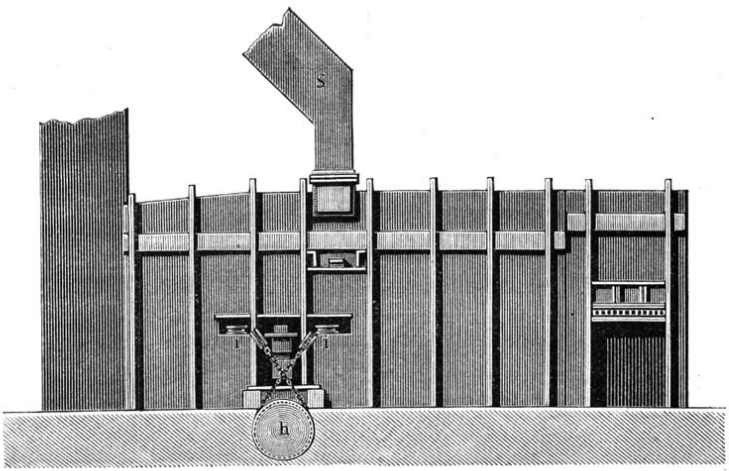


Pfanne *b* der Pflug *G* nur einmal vom Centrum zur Peripherie oder umgekehrt vorrückt. Zur Beschickung des Ofens dient ein länglicher Trichter *E*, welcher in einen Schlitz des Gewölbes eingelassen und für gewöhnlich durch einen Schieber verschlossen ist. Zum Ausräumen des Ofens dient ein System von diagonal zum Ofen, aber parallel zu einander gestellten und fest verbundenen Eisenplatten *M* aus sehr starkem Kesselblech, welche während der Arbeit über dem Ofen hängen und durch Kette und Gegengewicht balancirt sind. Sie hängen vertical über einem radialen, durch einen Schieber verschließbaren Schlitz im Ofengewölbe, welcher eine Fortsetzung des den Trichter aufnehmenden Schlitzes bildet, und werden durch diesen, wenn es Zeit zum Ausräumen ist, durch das Gewölbe bis auf die Ofensohle niedergelassen. Sie werden dann in ihrer Stellung durch die von außen eingeschobene Stange *N* festgehalten. Die Figuren zeigen die Ausräume-

platten gerade in Function. Bei der Umdrehung des Heerdes wirft dann eine jede der Platten das ihr zugeführte Röſtgut gegen die Peripherie hin in den Pfad der zunächſt nach außen ſtehenden Platte, von welcher es bei der nächſten Umdrehung wieder weiter nach außen geworfen wird, bis es ſchließlich an der in der Arbeitsöffnung angebrachten Platte *o* ankommt, und aus dem Heerdraude heraus in eine Rinne *p* geworfen wird, durch welche es auf den Boden außerhalb des Ofens fällt.

Damit ſich die Pfanne frei um ihre Axe drehen könne, ſtehen die Seitenwände *m m* 25 mm von dem Rande der Pfanne ab; die dazwiſchen emporſteigende Luft iſt es namentlich, welche die Röſtung bewirkt. Das Mauerwerk reicht bis ganz auf die Hüttenſohle, und die unter dem Heerde befindliche Maſchine iſt nur durch eine eiſerne Thür zugänglich, alſo vor dem Kohlen- und Erzſtaube geſchützt. Alle Theile der Maſchinerie ſind außerordentlich ſtark gearbeitet und halten da-

Fig. 385.



durch ſehr lange ohne Reparaturen, ausgenommen der gußeiſerne Pflug *G*, welcher alle vierzehn Tage ausgewechſelt werden muß, was aber immer weniger koſtet, als der Verſchleiß der Gezähe bei den Handöfen. Auch die Ausräumungsplatten leiden ſehr wenig, weil ſie der Wirkung der Hitze immer nur ganz kurze Zeit ausgeſetzt ſind. Die in den Bede Metal Works befindlichen zwölf mechaniſchen Röſtöfen werden durch zwei Dampfmaſchinen von je achtzehn effectiven Pferdeſtärken mehr als ausreichend verſorgt.

Bei ſämmtlichen Ofenconſtructionen wird derſelbe Zweck verfolgt, und iſt demnach die Arbeitsweiſe eine ähnliche. Es ſoll nämlich in allen Fällen das Erz vollſtändig abgeröſtet werden, und zwar ſo weit, daß das Kupfer in Sulfat übergeht und wegen der Anweſenheit des Kochſalzes ſich ſofort mit dieſem in Kupferchlorid und Glauberſalz umſetzt, während das Eiſen ſo gut wie vollſtändig in Eiſenoxyd übergehen und dadurch unlöslich werden ſoll. Jedenfalls wird bei dieſem Proceſſe, wegen der gleichzeitigen Einwirkung von SO_3 und O auf NaCl,

auch Chlor frei, welches zur Chlorirung des Kupfers (und der anderen vorhandenen Metalle) ſehr beitragen wird. Daneben wird aber namentlich Chlorwaſſerſtoff gebildet, welcher die Oxyde des Kupfers, Silbers, Zinks ꝛc. in Chloride verwandelt, während das Eiſenchlorid bei der Röſttemperatur nicht mehr beſtehen kann, alſo auch nicht bei dieſer entſteht. Die Bildung von Salzſäure wird in Oker abſichtlich durch Anwendung von Carnallit ſtatt Kochſalz befördert, weil das in erſterem vorhandene waſſerhaltige Chlormagneſium bekanntlich ſehr leicht in MgO und HCl zerfällt. Nöthig iſt dies jedoch durchaus nicht, da eben ſchon das bei der Röſtung entſtehende $CuSO_4$ mit $2\,NaCl$ ſich in $CuCl_2$ und Na_2SO_4 umſetzt. Uebrigens entſteht auch ſtets Kupferchlorür, Cu_2Cl_2. Wegen der Flüchtigkeit und Unbeſtändigkeit der Chlorverbindungen des Kupfers bei ſehr hohen Temperaturen darf man nicht über ſchwache Rothgluth hinausgehen, wobei der in den Abbränden noch etwa vorhandene Kupferkies nur unvollſtändig abgeröſtet und deshalb auch nicht chlorirt wird. Es darf alſo ſolcher roher Kupferkies (Halbſchwefelkupfer) nicht in irgend erheblicher Menge in den Abbränden vorkommen, wenn man den naſſen Extractionsproceß anwenden will, und ſind deshalb Erze mit mehr als 8 Proc. Kupfer, deren Abröſtung in den chemiſchen Fabriken nie vollſtändig genug geſchehen kann, nicht mehr durch dieſen Proceß, ſondern durch den Schmelzproceß zu Gute zu machen. In England iſt das Verhältniß noch ungünſtiger (ſiehe unten).

Vielfältige Erfahrung hat gelehrt, daß ohne Anwendung von Kochſalz, alſo ohne chlorirende Röſtung, es nie auch nur annähernd möglich iſt, den Punkt zu treffen, wo das leichter zerſetzbare Ferriſulfat ſchon zerlegt iſt, während das ſchwerer zerſetzbare Kupferſulfat noch als ſolches exiſtirt, alſo wo das Eiſen in unlöslicher, das Kupfer in löslicher Form vorhanden iſt. Wenn Eiſenoxyd in löslicher Form zurückbleibt, ſo geht es natürlich in die Laugen über und verurſacht bei der Kupferfällung einen großen Verluſt an metalliſchem Eiſen zur Reduction der Ferriſalze zu Ferroſalzen. Wenn umgekehrt ſchon viel Kupfer ebenfalls in unlösliche Form übergegangen iſt, ſo braucht man mehr Salzſäure zu deſſen Auflöſung. Ganz vermeiden läßt ſich eine Bildung von in Waſſer unlöslichem Kupferoxyde und Kupferchlorür auch bei keiner Methode der chlorirenden Röſtung.

Der Röſtproceß wurde von Wedding zu Widnes bei einem Gasflammofen in allen Einzelheiten beobachtet und beſchrieben. Die Röſtpoſt von 2250 kg Erz, mit Beimiſchung von 17 Proc. Salz, wird nach dem Herablaſſen auf den Heerd auf dieſem ausgebreitet und ganz allmälig erhitzt, bis an der Feuerbrücke ſchwache Rothgluth eintritt; man wendet nach einer Stunde um und überläßt das Erz bei abgeſchloſſenem Gas ſich ſelbſt und der durch die Luftcanäle einſtrömenden Luft, ſo daß nach zwei Stunden an der Feuerbrücke kaum noch ein Glühen wahrzunehmen iſt. Nach einſtündigem Röſten iſt von dem Kupfergehalte der Poſt

mit Waſſer	auszieh-	bar	54	Proc.;	nach drei	Stunden	51	Proc.
„ Salzſäure	„		38	„	„	„	42	„
„ Salpeterſäure	„		8	„	„	„	7	„

Nach Verlauf von drei Stunden iſt die Poſt ganz dunkel und wird nun mit einem 7 bis 10 cm breiten Spatel, mit Harke und Kratze gut durchgearbeitet; Nachfeuern ſollte dabei nicht mehr nöthig ſein, weil ſchon von Anfang an die Temperatur hoch genug geſteigert ſein ſoll; bei dem Umkrählen der Poſt, welches mit kleinen Unterbrechungen jetzt regelmäßig geſchieht, erhöht ſich die Temperatur von ſelbſt durch die chemiſchen Reactionen, was nach $4^3/_4$ Stunden (vom Anfang an gerechnet) bemerklich wird, bis die Hitze nach $5^1/_4$ Stunden auf dunkle Kirſchrothgluth geſtiegen iſt. Bis zu dieſem Punkte entwickeln ſich reichlich weiße Dämpfe und blaue Flammenſcheine; von jetzt an nehmen dieſe ab, und es iſt die Hauptaufgabe des Röſters, darauf zu ſehen, daß die Erhitzung des Röſtgutes eine gleichmäßige werde und daß nicht einzelne Stellen ſtärkere blaue Flammenſcheine zeigen als andere. Nach $6^1/_2$ Stunden ſind dieſe faſt ganz verſchwunden, und dieſer Umſtand, zugleich mit der grünlichgrauen Farbe des Röſtgutes, ſind die praktiſchen Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Gare. Man zieht jetzt Probe, und wenn deren Unterſuchung die Beendigung des Röſtproceſſes ergiebt, ſo zieht man das (jetzt $6^1/_2$ bis $6^3/_4$ Stunden im Ofen befindliche) Erz aus demſelben heraus. Von dem Kupfergehalte ſind jetzt

75 Proc. mit Waſſer,
20 „ „ Salzſäure,
5 „ „ Salpeterſäure

zu extrahiren. Bei guten Arbeitern dauert das Röſten mit dem Gasflammofen nur ſechs Stunden.

Wedding bemerkt, daß der Schwefelgehalt der wäſſerigen Auszüge continuirlich zunimmt, und daß Proben der geröſteten Erze von verſchiedenen Werken beweiſen, wie ungleichmäßig der Proceß ausgeführt wird, daß aber bei ſorgfältigſter Arbeit in der That die beſten Reſultate erzielt werden. Es iſt eben die Aufgabe des Röſters, zunächſt das Röſtgut zu erhitzen und dadurch die chemiſchen Reactionen einzuleiten, dann aber dieſelben bei möglichſt niedriger Temperatur bis zum Ende zu unterhalten und gleichmäßig durch das ganze Erzquantum zu verbreiten. Sehr weſentlich iſt es, das Erz nie länger im Ofen zu laſſen, als genau erforderlich; dies wird erſchwert durch die Höhe der Erzſchicht (13 bis 15 cm), welche aber andererſeits den Chlorirungsproceß erleichtert, da die in dem, von oben und vom Boden erhitzten, Erze aufſteigenden Gaſe um ſo mehr Gelegenheit haben, mit allen Theilen deſſelben in Berührung zu kommen.

Es liegt auf der Hand, daß der von Wedding beſchriebene Röſtproceß von der Geſchicklichkeit der Arbeiter durchaus abhängig iſt, während man bei dem mechaniſchen Ofen von Gibbs und Gelstharpe ſein Augenmerk ausſchließlich auf die Feuerung zu richten braucht. In der That iſt bei dem ſo viel gründlicheren continuirlichen Umrühren in dem mechaniſchen Ofen eine geringere Temperatur erforderlich, welche nie bei Tage ſichtbare Rothgluth erreicht.

Zu Ocker, wo man ebenfalls Gasöfen mit Unterfeuer und über den Herd direct über die Charge zurückkehrender Flamme anwendet, erhitzt man jede Charge von 2500 kg Erz mit 15 Proc. Kaliſalz innerhalb vier Stunden zur ſchwachen Rothgluth, unterbricht dann die Feuerung und krählt ununterbrochen um. In

Folge der eingeleiteten chemiſchen Reactionen ſteigert ſich die Temperatur zunächſt noch von ſelbſt, geht aber zu Ende der Röſtperiode wieder zurück. Während der „Krählperiode“, welche circa fünf Stunden dauert, werden die Luftſchieber der Gasfeuerung geöffnet, um der atmoſphäriſchen Luft Zutritt zu dem Röſtgute zu geſtatten; nach Beendigung derſelben wird das Erz gezogen und der Ofen von Neuem beſetzt. Alle 24 Stunden werden zwei Chargen gemacht.

I. Das Röſtgut, in der Mitte des Röſtproceſſes entnommen (von einer mit 20 Proc. Carnallit verſetzten Poſt), zeigte:

In Waſſer löslich

Cu	1,94	Proc.	berechnet	als	$CuCl_2$	3,11	Proc.
Ag	0,003	„	„	„	AgCl	0,004	„
Fe	0,74	„	„	„	$FeCl_2$	1,68	„
Al_2O_2	0,12	„	„	„	$Al_2(SO_4)_3$	0,39	„
Mn	0,69	„	„	„	$MnCl_2$	1,58	„
Ni	0,20	„	„	„	$NiCl_2$	0,44	„
Zn	1,60	„	„	„	$ZnCl_2$	3,40	„
CaO	2,76	„	„	„	$CaCl_2$	6,27	„
MgO, K_2O, Na_2O			„	„	Sulfate	18,15	„
						35,024	Proc.

In Waſſer unlöslich:

Cu	4,32	Proc.	berechnet	als	CuO (löslich in HCl)	5,12	Proc.
					Cu_2S (löslich in Königswaſſer)	0,29	„
Pb	0,39	„	„	„	$PbSO_4$	0,57	„
Fe	34,49	„	„	„	Fe_2O_3	45,38	„
					$Fe_2(SO_4)_3$	3,27	„
					FeS_2	2,64	„
Al_2O_3	3,30	„	„	„	Al_2O_3	3,30	„
Mn	0,03	„	„	„	Mn_2O_3	0,04	„
Zn + Ni	0,29	„	„	„	ZnO + NiO	0,36	„
CaO	0,45	„	„	„	$CaSO_4$	1,09	„
SO_3	1,86						
S	1,47						
Cl	Spur						
Unlöslich in Säuren						2,96	„
						65,02	Proc.

II. Röſtgut nach Beendigung des Röſtproceſſes entnommen:

In Waſſer löslich:

Cu	3,86	Proc.	berechnet	als	$CuCl_2$	8,17 Proc.
Ag	0,005	„	„	„	$AgCl$	0,006 „
Fe	0,60	„	„	„	$FeCl_2$	1,38 „
Al_2O_3	0,17	„	„	„	$Al_2(SO_4)_3$	0,56 „
Zn	1,64	„	„	„	$ZnCl_2$	3,42 „
Mn	0,75	„	„	„	$MnCl_2$	1,71 „
Ni	0,07	„	„	„	$NiCl_2$	0,15 „
CaO	1,60	„	„	„	$CaCl_2$	3,17 „
MgO, K_2O, Na_2O			„	„	Sulfate	20,50 „
						39,036 Proc.

In Waſſer unlöslich:

Cu	2,57	Proc.	berechnet	als	CuO . . .	3,18 Proc.
					Cu_2S . . .	0,03 „
Pb	1,17	„	„	„	$PbSO_4$ . .	1,26 „
Fe	34,56	„	„	„	Fe_2O_3 . .	47,91 „
					$Fe_2(SO_4)_3$.	1,02 „
					FeS_2 . . .	1,18 „
Al_2O_3	0,44	„	„	„	Al_2O_3 . .	0,44 „
Zn	0,37	„	„	„	ZnO . . .	0,46 „
Mn + Ni	Spur					
CaO	0,49	„	„	„	$CaSO_4$ . .	1,19 „
SO_3	1,49	„				
Cl	Spur					
S	0,64	„				
Unlöslich in Säuren						3,69 „
						60,36 Proc.

Auch in Bezug auf den Salzzuſatz ergiebt ſich für den mechaniſchen Ofen der Vortheil, daß in ihm unter ſonſt gleichen Umſtänden nur $7\frac{1}{2}$ Proc. Salz nöthig ſind, während man mit den Handöfen das Doppelte braucht. In vielen Fällen wird nur ein Theil des Salzes gleich dem Erze zugemiſcht und noch mehr nachträglich zugeſetzt. Bei den Muffelflammöfen röſtet man zuerſt neun Stunden mit 12 Proc. Salz und dann mit weiteren 8 Proc. Salz noch drei Stunden lang.

Bei den combinirten Oefen mit Schutzgewölbe iſt das Erzgewicht 2850 kg und die Röſtdauer acht Stunden, bei den mechaniſchen Oefen 5080 kg Erz und neun Stunden Röſtdauer. Bei Muffelöfen (mit ſechs Arbeitsthüren, alle

gleichzeitig abröſtend) beobachtete ich Röſtpoſten von 1800 kg mit ſechsſtündiger Röſtdauer.

Gibb giebt folgende Analyſen des mit verſchiedenen Arten von Oefen erhaltenen Röſtgutes:

	Gasofen		Muffelofen		Mechaniſcher Ofen	
	Proc.	Proc. Cu	Proc.	Proc. Cu	Proc.	Proc. Cu
Kupferchlorid	4,03	= 1,90	4,25	= 2,00	6,70	= 3,15
Kupferchlorür	0,32	= 0,20	0,35	= 0,21	0	
Kupferoxyd	1,26	= 1,00	0,88	= 0,70	0,32	= 0,25
Chlornatrium	2,50		3,40		0,90	
Natriumſulfat	13,18		17,40		14,03	
Unlösliches Kupfer		0,15		0,12		0,13
Total Kupfer		3,25		3,03		3,53

Die Hauptſache bleibt immer, daß ſo wenig Kupfer als möglich in einem in Waſſer und verdünnten Säuren unlöslichen Zuſtande verbleibt; in den obigen Fällen ſchwankt dieſes Quantum nur zwiſchen 0,12 bis 0,15 Proc., und das nur einen kleinen Bruchtheil eines Procentes günſtigere Reſultat der Muffelöfen ſoll nach Gibb durch vermehrten Brennmaterialaufwand (50 bis 100 Procent) mehr als compenſirt werden. Am günſtigſten ſtellt ſich das Verhältniß bei dem mechaniſchen Ofen, in welchem ſo gut wie gar kein Kupferchlorür und ſelbſt bei den ſchlimmſten Erzen ſelten über $^1/_4$ Proc. Kupferoxyd entſteht. Zu Oker hat ſich als Durchſchnittsreſultat der continuirlich vorgenommenen Proben herausgeſtellt, daß von dem in den Erzen enthaltenen Kupfer 75 Proc. in Waſſer, 20 Proc. in verdünnter Salzſäure und 5 Proc. in Königswaſſer löslich ſind.

Wenn der Kupfergehalt des Pyrites über 4 Proc. ſteigt, ſo kann man denſelben (oder die Abbrände davon) in England durch den naſſen Extractionsproceß nicht mehr mit Vortheil verwerthen. Auf den Bede Metal Works ſind viele Verſuche mit reicheren Erzen gemacht worden, haben aber ergeben, daß ſchon bei 6 Proc. Kupfergehalt das Salz, die Kohlen und der Arbeitslohn zu theuer kommen. Vor Allem aber ſpielt hier ein anderer Umſtand mit: bei der in England allgemein üblichen, höchſt irrationellen corniſchen Kupferprobe wird etwa 2 Proc. zu wenig Kupfer angezeigt, was bei einem armen Erze natürlich einen viel größeren relativen Theil des ganzen Kupfergehaltes (oft über die Hälfte) ausmacht, als bei reicheren, und dadurch ſtellen ſich erſtere für den naſſen Extractionsproceß vortheilhafter als letztere. Im Unterharz, wo dieſer Grund wegfällt, findet man, daß man noch bei einem Kupfergehalte der Erze von bis 8 Proc. den naſſen Extractionsproceß mit Vortheil anwenden kann.

Der Schwefelgehalt der Erze ſoll zum Kupfergehalte in einem beſtimmten Verhältniſſe ſtehen, wie ſchon oben bemerkt; bei vierprocentigen Erzen ſoll der Schwefelgehalt höchſtens auf 6 Proc. ſteigen dürfen; erwünſchter und gewöhnlicher iſt ein dem Kupfergehalte gleicher Procentſatz an Schwefel. Wenn er

dagegen noch weiter herabſinkt, ſo muß man etwas friſchen Pyrit zuſetzen. Je höher der Schwefelgehalt iſt, um ſo mehr Salz muß man zuſetzen und um ſo länger dauert die Röſtung.

Die Proben, welche man zur Beurtheilung der Röſtung anſtellt, ſind ſehr einfacher Art, was ſchon darum nöthig iſt, weil ſie ſehr ſchnell angeſtellt werden müſſen. Man laugt ein beſtimmtes Maß des Röſtgutes, ohne Abwägen, mit Waſſer und verdünnter Salzſäure, ganz wie im Großen, aus, kocht den Rückſtand dann mit Königswaſſer, überſättigt mit Ammoniak und läßt abſitzen; die mehr oder weniger tiefblaue Farbe der Cuprammoniumlöſung giebt dann ſchon hinreichenden Aufſchluß über den Gehalt der Probe an unlöslichem Kupfer.

Condenſation der Röſtgaſe. Bei allen beſchriebenen Ofenconſtructionen ſind dieſe mit den Feuergaſen gemengt, mit Ausnahme der Muffelöfen; doch ſind die Röſtgaſe auch in dieſen mit Luft ſo gemengt, daß eine Condenſation von ſtarker Säure dabei nicht möglich iſt. Zwar wird die Säure aus Muffelöfen immer etwas ſtärker als aus offenen Flammöfen; es kommt aber darauf wenig an, da ja ohnehin dieſe Säure nur in ganz verdünntem Zuſtande zum ſpäteren Auslaugen gebraucht wird. In den Röſtgaſen ſind (neben Sauerſtoff und Stickſtoff) weſentlich enthalten: ſchweflige Säure, Schwefelſäure (als Anhydrid), Salzſäure, Chlor und ſehr geringe Quantitäten von Metallchloriden. Henderſon hatte vorgeſchlagen, das Kupfer ganz und gar als Chlorid zu verflüchtigen und in den Condenſationsthürmen aufzufangen; dieſer Vorſchlag hat ſich aber als ganz unpraktiſch erwieſen. Die geringe Menge von Kupfer (circa $^1/_4$ Proc. des ganzen Kupfergehaltes), welche in die Condenſationsthürme übergeht, iſt doch nicht verloren, da man die condenſirte Säure zur Auslaugung des Röſtgutes braucht.

Die Condenſation der aus den Röſtöfen entweichenden Gaſe erfolgt in Thürmen ganz ähnlicher Art, wie ſie ſpäter bei der Salzſäure ausführlich beſchrieben werden ſollen, alſo aus Mauerwerk mit Theer und Sand als Mörtel, oder beſſer aus mit Theer getränkten Sandſteinplatten gebaut und mit Koksſtücken, feuerfeſten Steinen u. dergl. gefüllt. Bei Muffelöfen kann man Koksfüllung anwenden, aber bei allen übrigen Oefen muß man die Thürme mit Ziegeln u. dergl. füllen und von vorn herein größer machen, weil ſie die Feuergaſe ſowohl als die Röſtgaſe aufzunehmen haben. Ihre Dimenſion muß ſich ganz nach der Größe der Anlage richten; für zwölf Oefen genügt ein Thurm von 2,5 m Seite und 12 bis 15 m Höhe im Lichten. Die Ofengaſe treten unten ein, begegnen einem von oben in den Thurm einlaufenden Waſſerſtrahle, welcher die Säuren aus ihnen auswäſcht und treten oben wieder aus, um in einem Canale oder Rohr abwärts geführt zu werden und in die Eſſe zu gelangen.

Man findet auch Thürme aus weiten Thonröhren, wie ſie gleichfalls im zweiten Bande bei der Salzſäure beſchrieben werden.

Die ſämmtliche darin condenſirte Flüſſigkeit (ein Gemiſch von ſchwacher Schwefel- und Salzſäure; die ſchweflige Säure wird bei der Condenſation durch das Chlor in Schwefelſäure übergeführt) wird bei der folgenden Operation, der Laugerei, benutzt und reicht häufig noch nicht einmal aus, um alles Kupferoxyd und Kupferchlorür aufzulöſen.

Auslaugen der abgeröſteten Miſchung. Dieſelbe wird in kleinen Wagen (Hunden) mittelſt ſchmalſpuriger Eiſenbahnen über jeden der Auslaugekäſten gebracht und in dieſe entleert. Das einzige für dieſe zu Gebote ſtehende Material iſt Holz; die meiſten Metalle ſind durch die ſaure Natur der Auslaugungsflüſſigkeit, Stein, Asphalt ꝛc., durch Koſtſpieligkeit und durch die Hitze des Röſtgutes ausgeſchloſſen. Da es aber unmöglich iſt, ſo große Holzgefäße gegen die unumgängliche rauhe Behandlung und die heißen ſauren Laugen dicht zu halten, ſo iſt der ganze Boden des Laugereigebäudes mit einer dicken Schicht Asphalt überzogen und nach einer Seite hin geneigt, ſo daß alle aus den Fugen der Gefäße auslaufenden kupferhaltigen Laugen nach einem Sammelbrunnen ablaufen. Nach demſelben Sammelbrunnen leiten thönerne Rinnen hin, welche in den Boden eingelaſſen ſind und in welche die geſättigten Kupferlaugen abgezogen werden.

Die Auslaugekäſten ſelbſt ſind viereckig, etwa 3,4 m im Quadrat oder etwas größer und 1,2 bis 1,6 m im Lichten tief. Sie beſtehen aus trockenen, gut abgehobelten Bohlen von 75 mm Stärke, welche durch Eckbalken, Schraubenbolzen ꝛc. zuſammengehalten werden. Die Fugen werden durch Zwiſchenlegen von etwas Mennigkitt vor dem Zuſammenſchrauben gedichtet, diejenigen des Bodens noch beſonders durch getheerten Hanf kalfatert und das ganze Gefäß mit heißem Theer angeſtrichen. (Zu Oker wendet man ausgebleite Holzgefäße an, deren Koſten ſehr hoch und welche wohl auch vielen Reparaturen ausgeſetzt ſind.) Auf ihren Boden kommen hochkantige Latten, dann gelochte Thonplatten oder Bretter; auf dieſem Losboden wird eine Schicht von geſiebten Schlacken aus den Feuerungen ausgebreitet und zuletzt kommt eine 7 bis 15 cm hohe Schicht von Haidekraut oder Koks. Zu Oker nimmt man als Filtrirſchicht Stroh. Zur Leitung für die Laugen dienen thönerne und Kautſchukröhren von 75 bis 100 mm Durchmeſſer, letztere mit eiſernen Quetſchhähnen. Um die Laugen von einem Bottich auf den anderen, oder von dem Sammelbrunnen in die Bottiche ꝛc. zu drücken, ſind einfache Injectoren von Thonmaſſe vorhanden. In jedem Bottich iſt ein Dampfrohr zur Erwärmung angebracht.

In jedes Gefäß kommen nun etwa 10 Tons Röſtgut, noch ganz heiß von den Oefen, und werden zunächſt mit ſchwächerer Lauge von früheren Operationen eben bedeckt, welche ſich durch die Hitze der Maſſe ſelbſt erwärmt. Nach ein bis zwei Stunden wird die nun verſtärkte und geſättigte Lauge durch ein Zapfenloch unter dem Losboden abgelaſſen und kommt zur Fällung mit Eiſen. Alsdann wird das Zapfenloch geſchloſſen und die Laugerei mit heißem Waſſer fortgeſetzt, wobei man ſchwächere Laugen erhält, welche zunächſt auf ein neubeſchicktes Gefäß gedrückt werden, wie eben beſchrieben. Man laugt gewöhnlich auf dieſe Weiſe dreimal aus und bekommt dadurch alles in Waſſer lösliche Salz, welches das meiſte und reinſte Kupfer und 95 Proc. des in den Kieſen enthaltenen Silbers enthält. Dann folgt ein öfteres (bis ſechsmaliges) Auslaugen mit der in den Condenſationsthürmen enthaltenen, ſchwachen Säure, oder, wenn dieſe nicht ausreicht, mit angekaufter, ſtark verdünnter Salzſäure. Bei mechaniſchen Oefen iſt dies nicht nöthig, weil in dieſem Falle das Kupferchlorid ohnehin meiſt in Waſſer löslich iſt, aber gewöhnlich bei durch Handarbeit betriebenen Oefen.

Die Erſparniß von Säure beim Auslaugen iſt nicht nur dann von Wichtigkeit, wenn ein Theil derſelben angekauft werden muß, ſondern ſelbſt wenn genügend Thurmſäure vorhanden iſt, weil man mit der letzteren dem Kupfer Arſen und Wismuth zuführt. Die bei Anwendung von Säure entſtehenden Laugen enthalten nämlich viele Verunreinigungen, namentlich auch Arſen, Wismuth, Antimon und Blei, nach Gibb auf 100 Thle. Kupfer 5,4 Thle. Arſen und 0,3 Thle Wismuth, und werden daher in den meiſten Werken beſonders behandelt, weil ſie ein viel unreineres Kupfer geben.

Hauptregel iſt es, jede Lauge nur wenige Stunden auf dem Erze ſtehen zu laſſen; die neun Waſchungen jedes Gefäßes ſollen mit dem Ein- und Ausräumen nur zwei Tage dauern; für je 5 Tons täglich erhaltenen Röſtgutes braucht man alſo je einen Kaſten, und außerdem noch im Ganzen einige mehr zur Reſerve.

Der Rückſtand von der Auslaugerei wird nach einigem Abtropfen auf eine Halde geſtürzt und ſpäter an Eiſenhütten abgegeben. Es iſt gerade dieſer Rückſtand, deſſen Werth den naſſen Kupferextractionsproceß in dieſem Falle vortheilhafter als den trockenen macht, da man es gelernt hat, ihn als ein werthvolles Eiſenerz zu behandeln, wobei es unter dem Namen „purple ore“ oder „blue billy“ geht. Seine Zuſammenſetzung geht aus folgenden Analyſen von ziemlich typiſchen Proben hervor:

Eiſenoxyd	90,61	95,10
Kupfer	0,15	0,18
Schwefel	0,08	0,07
Phosphor	0	—
Bleiſulfat	1,46	1,29
Calciumſulfat	0,37	0,49
Natriumſulfat	0,37	0,29
Chlornatrium	0,28	—
Unlösliches	6,30	2,13
	99,62	99,55
Metalliſches Eiſen	63,42	66,57

Dieſes Erz iſt alſo ſehr reich an Eiſen, ganz frei von Phosphor und enthält ſehr wenig Schwefel; ſein geringer Kupfergehalt ſtiftet durchaus keinen Schaden. Der einzige ihm anhängende Nachtheil iſt der Zuſtand der feinen Zertheilung, in welchem es ſich befindet. Man hat, aber ohne pecuniären Erfolg, verſucht, es mit Kalk einzubinden und in Hochöfen zu verwenden (vergl. oben S. 711); dagegen iſt man dahin gekommen, es direct in ſeinem pulverigen Zuſtande zu ein Sechſtel und ſelbſt ein Viertel in Gattirung mit anderen, ſtückigen, Eiſenerzen zu verhütten, mit Kalkſtein als Zuſchlag; man kann ſowohl graues als weißes Roheiſen daraus erblaſen. Die größte Menge dieſes Erzes wird jedoch zur Fütterung (fettling) des Bodens und der Seiten von Puddelöfen, an Stelle von Friſchſchlacken und Rotheiſenſtein, benutzt, wozu es ſich vorzüglich eignet. Seine directe Umwandlung in Schmiedeiſen und Stahl iſt im Großen

mit Erfolg durchgeführt worden (Du Puy, Chem. News 39, 36). Zu Oker wird es mit Leichtigkeit bei den dort durchgeführten Hüttenproceſſen verwendet, wobei ſein geringer Rückhalt an Kupfer noch nützlich verwendet wird; man erhält dort auf 100 Thle. Abbrände etwa 75 Thle. Extractionsrückſtände von folgender Zuſammenſetzung:

Eiſenoxyd	79,0	Proc.
Thonerde	3,0	„
Magneſia und Alkalien	1,0	„
Kalk	2,5	„
Schwefelſäure	5,5	„
Unlöslich in Säuren	6,0	„

Das purple ore wird um ſo mehr geſchätzt, je freier es von kieſeliger Gangart iſt, und aus dieſem Grunde wird das von ſpaniſchen und portugieſiſchen Kieſen ſtammende dem aus Norwegen kommenden vorgezogen.

Behandlung von bleihaltigen Pyritrückſtänden. Das Blei, welches in vielen Pyriten enthalten iſt, bleibt als Sulfat im Rückſtande, und bei deſſen Behandlung auf Kupfer findet ſich das Bleiſulfat dem Eiſenoxyd beigemengt, deſſen Verwerthung im Hochofen es nur benachtheiligen kann. Schaffner (Fiſcher's Jahresber. 1880, S. 136) beſeitigt und verwerthet das Blei in folgender einfacher und billiger Weiſe. Nachdem das Erz wie gewöhnlich chlorirend geröſtet und ausgelaugt worden iſt, wodurch auch die löslichen ſchwefelſauren Salze entfernt werden, giebt man auf die Auslaugerückſtände eine Chlorcalciumlöſung (beim Weldon-Proceſſe in großer Menge als Nebenproduct gewonnen) von 6 bis 8° B., auf circa 40° erwärmt, und ſäuert mit Salzſäure an. Unter dieſen Bedingungen entſteht ſofort durch Wechſelzerſetzung Gyps und Chlorblei, welche in der ſauren Flüſſigkeit gelöſt bleiben. Man läßt die Lauge ab und über metalliſches Eiſen fließen, wodurch das Blei metalliſch gefällt wird. Nach dem Auswaſchen iſt das Eiſenerz ganz frei von Bleiſulfat. Zugleich entfernt die Behandlung mit Chlorcalcium die letzten Spuren von Kupfer und Silber aus dem Erze, da ſowohl Kupferchlorür als Chlorſilber in der Chlorcalciumlauge löslich ſind; ſie werden gleichzeitig mit dem Blei ausgefällt. Uebrigens iſt das Blei in einer mit Salzſäure angeſäuerten Löſung von $PbCl_2$ in $CaCl_2$ mit Schwefelwaſſerſtoff kaum nachzuweiſen.

Wo man das Kupfer mit ſchwammförmigem Eiſen fällt, wird ein Theil des purple ore zur Darſtellung des letzteren verwendet.

Die Wirkung des Auslaugens geht am beſten aus folgender Tabelle von Gibb hervor, welche zugleich den großen Unterſchied zwiſchen den durch Handarbeit betriebenen und den mechaniſchen Röſtöfen erweiſt:

	Mechanischer Ofen	Proc. Cu	Handofen	Proc. Cu
Löslich in Wasser:				
Kupferchlorid	4,16	1,96	3,81	1,82
Kupferchlorür	0	—	0,19	0,12
Kupfersulfat	1,83	0,81	0	—
Ferrosulfat	0,15	—	0	—
Ferrisulfat	0,75	—	0	—
Zinksulfat	2,01	—	1,95	—
Calciumsulfat	1,29	—	1,39	—
Natriumsulfat	9,17	—	11,13	—
Natriumchlorid	0	—	2,64	—
Löslich in verdünnter Salzsäure:				
Kupferoxyd	0,015	0,01	0,33	0,21
Kupferchlorür	0,225	0,18	1,01	0,81
Bleisulfat und Eisenoxyd	nicht best.	—	nicht best.	—
Rückstand (durch Differenz) „Purple Ore“	80,40	0,08	77,55	0,11
	100,00	3,04	100,00	3,07

Die Zusammensetzung der Kupferlauge ist nach Gibb in Grammen per Liter:

von Handöfen		von mechanischen Oefen	
Natriumsulfat	144,1	Natriumsulfat	110,9
Natriumchlorid	63,9	Natriumchlorid	4,1
Chlor in Verbindung mit Schwermetallen	67,1	Kupferchlorid	53,2
Kupfer	53,0	Kupferchlorür	0,8
Zink	6,9	Zinksulfat	10,1
Blei	0,6	Bleisulfat	0,8
Eisen	0,5	Ferrosulfat	4,3
Calcium	0,7	Calciumsulfat	5,0
Silber	0,047	Silber	nicht best.

Zu Oker wird der Proceß folgendermaßen geführt. Man laugt das Röstgut in Posten von je 5 Tons, und zwar zuerst mit der sogenannten Endlauge, welche sich im Verlaufe des Processes immer wieder regenerirt, aus. 100 Thle. der letzteren von 1,145 Vol.-Gew. = 18° B. enthielten:

Cu	Pb	FeO	Fe_2O_3	Al_2O_3	ZnO	MnO	CoO + NiO
0,015	Spur	2,14	0,15	0,11	0,06	0,31	0,01

CaO	MgO	Alkalien	Cl	SO_3	As + Sb	Trockensubstanz im Ganzen
0,12	0,52	2,61	2,56	5,89	Spur	14,495 Proc.

Diese Laugen, welche durch die Hebung mittelst des Injectors bereits auf circa 50° erwärmt sind, erhitzen sich, sobald sie mit dem Röstgute in Berührung kommen, durch Auflösung der wasserfreien Salze [jedenfalls auch durch die Hitze des Röstgutes selbst] bis nahe zum Siedepunkte und befördern dadurch den Auslaugeproceß. Wenn das Röstgut von der Endlauge vollständig durchdrungen ist, öffnet man den Abflußhahn und läßt so lange frische Endlauge zufließen, als die unten abfließende Kupferlauge noch eine blaue Färbung zeigt. Diese erste Periode dauert 4 bis 5 Stunden und liefert eine Kupferlauge von 1,355 Volum-Gewicht = 38° B. und von folgender Zusammensetzung:

Cu	Pb	Ag	Bi	$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	ZnO	MnO	CoO + NiO
3,71	0,01	0,005	Spur	0,29	4,97	0,58	0,04

CaO	MgO	Alkalien	Cl	SO_3	As + Sb	Summa der Trockensubstanz
Spur	0,27	10,60	12,56	8,95	0,32	42,305 Proc.

Nachdem die erste Laugung beendet ist, läßt man die in den Koksthürmen gewonnene, vorher mit Dampf zum Sieden erhitzte, verdünnte Salzsäure in die Laugekästen fließen und 24 Stunden darin wirken, zieht sie dann ab und läßt noch eine dritte Laugung mit verdünnter Schwefelsäure folgen, wofür man auf 5 Tons Erz 125 kg Kammersäure von 50° B. (53° D.), auf 8° B. (6° D.) verdünnt, und vor Anwendung zum Sieden erhitzt, gebraucht; diese läßt man zwei Tage in Berührung mit dem Erze, jedenfalls so lange, bis die entstandene Kupferlauge neutral reagirt.

Ihre Analyse zeigte:

Cu	$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	ZnO	MnO	Co + Ni	CaO	MgO	Alkalien
0,58	2,13	0,06	0,12	0,02	0,07	0,04	0,62

Cl	SO_2	Summa der Trockensubstanz
0,13	2,39	6,160 Proc.

Die ersten kupferhaltigen Laugen enthalten den größten Theil des Silbers und hält man sie deshalb von den später entstandenen Laugen, die ein scheidewürdiges Kupfer nicht mehr ergeben, getrennt.

Das Kupferchlorid löst sich natürlich in der Endlauge sehr leicht; auch das Kupferchlorür wird bei Gegenwart von Chloralkalien in der Wärme ohne Schwierigkeit gelöst; das Kupferoxyd endlich soll durch das Eisenchlorür der Endlaugen in Chlorür und Chlorid umgesetzt und dadurch löslich werden ($2\,FeCl_2 + 3\,CuO = Fe_2O_3 + Cu_2Cl_2 + CuCl_2$); aber dies könnte nur durch innige, auf mechanischem Wege bewirkte, Vermischung der Endlauge mit dem Röstgute geschehen und man zieht es deshalb vor, nur etwa 75 bis 80 Proc. des Kupfers mit der Endlauge zu lösen und den Rest durch eine Nachlaugung mit verdünnten Säuren in Lösung zu bringen. Man vermißt übrigens in der Abhandlung von Bräu-

ning eine Andeutung darüber, wie man der Anhäufung von Verunreinigungen in der Endlauge vorbeugt; es wird jedenfalls nur ein Theil derselben verwendet und ein anderer weglaufen gelassen, so daß stets partielle Erneuerung stattfindet.

Glendinning (Engl. Pat. Nr. 8602, 1885) verwandelt das in den Laugen enthaltene Kupferchlorür in Chlorid, indem er Luft einbläst, wobei wenigstens 2 Mol. freie HCl auf 1 Mol. Salz und nicht unter 3 Mol. $FeCl_2$ auf 2 Cu_2Cl_2 vorhanden sein müssen. [Es ist nicht klar, warum dies geschieht, da dann doch mehr Eisen zur Ausfällung verwendet werden muß.] Wenn Arsen zugegen ist, soll man den Ueberschuß von freier Salzsäure durch Alkali oder Kupferoxyd wegnehmen; dann wird beim Durchleiten der Luft das meiste Arsen in Verbindung mit Eisenoxyd niederfallen.

Rawson (Chem. News **49**, 161) beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung von Kupferchlorür in Kupferlaugen durch Chamäleon.

Fällung des Kupfers aus den Laugen. Es geht dieser Fällung zuweilen noch eine besondere Behandlung zur Gewinnung des Silbers voraus, welche jedoch erst am Schlusse beschrieben werden soll. Die Fällung des Kupfers geschieht jetzt überall durch metallisches Eisen, nachdem die sehr sinnreiche Methode von Gibb wieder aufgegeben worden ist. Es soll deshalb in Bezug auf die letztere auf meine ausführliche Beschreibung in Dingl. polyt. Journ. **204**, 308 (Wagner's Jahresber. f. 1872, S. 183) verwiesen und hier das Princip nur mit wenigen Worten angedeutet werden. Das Kupfer wurde durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen, welcher in einem späteren Stadium des Processes erhalten wird; der Niederschlag von Schwefelkupfer wurde in einer Filterpresse gewaschen, gepreßt und in Flammöfen in gewöhnlicher Weise wie ein reicher Stein verschmolzen. Die saure Mutterlauge, welche das sämmtliche Glaubersalz enthielt, wurde in einem Ofen zur Trockniß verdampft, mit Kohlenklein gemischt und in einem anderen Ofen reducirt, wobei eine Schmelze mit 34,86 Proc. Schwefelnatrium und 2,40 Proc. Natriumcarbonat entstand (genaue Analyse a. a. O.). Diese wurde mit heißem Wasser ausgelaugt, die Lösung in systematischer Weise mit unreiner, durch Verbrennung von Koks erhaltener, Kohlensäure behandelt und dabei einerseits Schwefelwasserstoff ausgetrieben, welcher eben zur Fällung des Kupfers im ersten Stadium des Processes diente, und zweitens eine Lösung von Natriumcarbonat erhalten, welche nach dem Eindampfen und Calciniren als Soda in den Handel ging. Es ließ sich das ganze Verfahren jedoch nur auf die Laugen anwenden, welche durch die mechanischen Röstöfen, also mit einem Minimum von Kochsalzzusatz, erhalten waren, denn bei den gewöhnlichen Laugen würde auf 4 Thle. Natriumsulfat 1 NaCl kommen, und dieses Gemisch eine viel zu geringhaltige Soda geben. Dieses sehr geistreiche und in seinen Einzelheiten genau durchgearbeitete Verfahren war längere Zeit in den Bede Metal Works im größten Maßstabe in Ausführung, ist aber doch wieder aufgegeben worden, theils weil die Kohlensäure zu theuer war, theils weil sich keine Ofensohle construiren ließ, welche den sauren Laugen auf längere Zeit hätte Widerstand leisten können, theils weil die Qualität der erhaltenen Soda zu ungleich war, und endlich weil man das Kupfer nur als Sulfid erhielt und also mit größeren Kosten verschmelzen mußte, als bei der Eisenfällung.

Zu dieser letzteren verwendet man entweder Schmiedeisen, oder Gußeisen (beide natürlich als Bruch) oder aus dem Rückstande reducirtes „schwammförmiges“ Eisen. Abgesehen von dem letzteren, ist das dünnste Bandeisen am besten, und werden z. B. die Bänder von Baumwollen- und Espartoballen dazu gern genommen. Doch fällt bei leichtem Brucheisen, welches nie so rein ist, als schweres, auch das reducirte Kupfer unreiner aus (vergl. unten). Die Fällung geschieht dann in hölzernen Kästen genau von derselben Art, wie sie zum Auslaugen gebraucht werden, mit Dampfleitung versehen. Sie werden mit dem Brucheisen gefüllt, Kupferlauge wird darauf gebracht und Dampf eingelassen; die Erwärmung wird fortgesetzt, bis eine durch Einhalten eines blanken Eisenstreifens angestellte Probe zeigt, daß alles Kupfer gefällt ist. Zu Oker erhitzt man je nach dem Concentrationsgrade der Laugen zwei- bis dreimal zum Sieden; ehe sämmtliches Kupfer ausgefällt ist; der Proceß dauert ein bis drei Tage und man rechnet einen Eisenverbrauch vom gleichen Gewichte wie das erhaltene Kupfer, wonach ein großer Theil des letzteren als Chlorür in Lösung gewesen sein muß. Alle vier Wochen wird das Cementkupfer aus den Fällgefäßen entfernt und abgewaschen.

Nach der Fällung läßt man in einigen Fabriken die Laugen durch ein Haarfilter abfließen, um das fein vertheilte Kupfer zurückzuhalten; das Kupfer wird dann von dem rückständigen Eisen durch Abspritzen mit einem Wasserstrahle, nöthigenfalls durch ein Schwenksieb, Bürsten ꝛc. abgewaschen und in Sammelkästen absitzen gelassen. In anderen Hütten wendet man eine viel zweckmäßigere Einrichtung an, nämlich runde Bottiche mit hölzernem Rührwerk, in deren oberem Theile durch Latten ein ringförmiger Raum für das Brucheisen abgesondert ist; das Umrühren der Flüssigkeit bewirkt dann, daß erstens jeder Theil der Flüssigkeit viel schneller in Berührung mit dem Eisen kommt und daher die Entkupferung viel schneller stattfindet als bei der oben erwähnten Methode; zweitens aber wird auch das ausgeschiedene Kupfer gleich von dem Eisen abgewaschen, kann mit der entkupferten Lauge in besondere Klärbottiche abgelassen, und der Proceß in dem Fällbottich nach Nachfüllung von etwas Eisen sofort ohne Unterbrechung wieder in Gang gesetzt werden.

Ein continuirlich wirkender Kupferfällapparat, welcher aber in der Praxis für den hier vorliegenden Zweck noch nicht gebraucht zu werden scheint, ist von Hauch construirt worden (Dingl. polyt. Journ. 223, 286). Er besteht aus einem um seine horizontale Axe rotirenden Fasse, welches innen mit Leisten versehen und mit Eisenbohrspänen angefüllt ist; Kupferlauge wird eingelassen und wegen der Rotation des Fasses ziemlich schnell entkupfert, wobei zugleich das Kupfer immer vom Eisen abgespült wird. Durch Combination mehrerer Fässer mit systematischem Einfließen der Lauge in das am längsten in Arbeit stehende kann man es dahin bringen, einen continuirlichen Zufluß von Kupferlaugen und continuirlichen Abfluß von entkupferten, das Kupfer in Suspension haltenden, Laugen zu bewirken. (Abbildung und genaue Beschreibung a. a. O.)

Ein anderer continuirlicher Kupferfällungsapparat rührt von Kerpely her (Wagner's Jahresber. 1877, S. 165).

Am schnellsten geht der Fällungsproceß vor sich bei Anwendung von „schwammförmigem“ Eisen, welche namentlich auf den Bede Metal Works

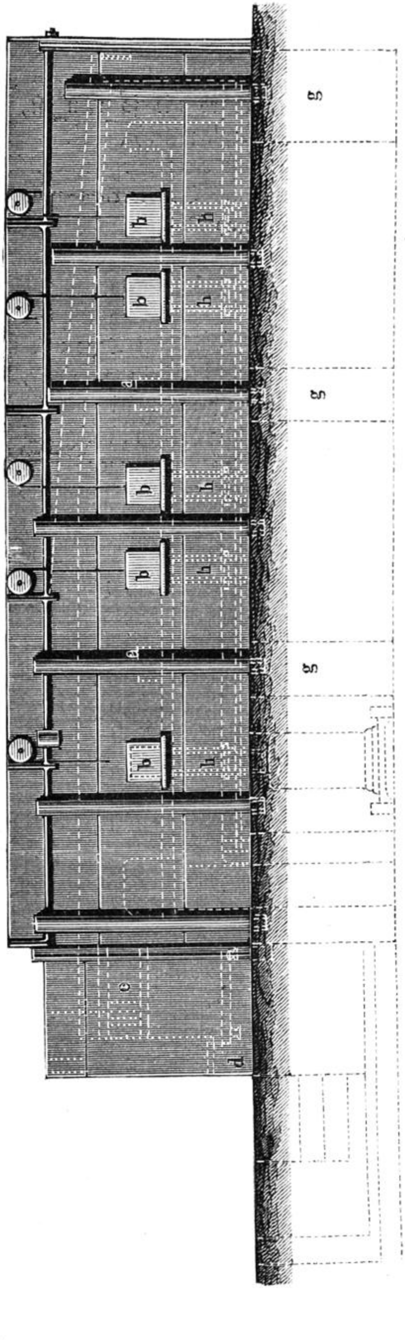


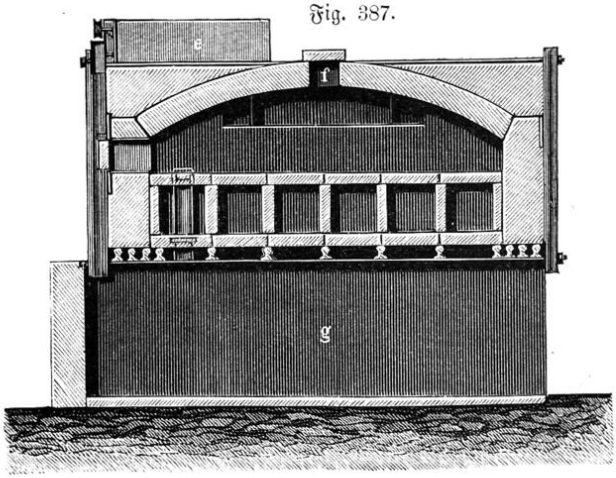
Fig. 386.

geschieht. Das zu seiner Darstellung angewendete Verfahren ist von dem Verfasser in Dingl. polyt. Journ. **219**, 325 (Wagner's Jahresber. f. 1876, S. 177) beschrieben und der dabei benutzte Ofen abgebildet worden. Das betreffende Product wird immer dargestellt durch Reduction von Eisenoxyd mit Kohle bei so niedriger Temperatur, daß das Eisen sich nicht carburiren und nicht schmelzen kann, sondern im fein vertheilten Zustande, als „Schwamm“, bleibt. Diese Methode, welche in der Metallurgie des Eisens und Stahles vielleicht eine große Rolle zu spielen bestimmt ist (hierher gehören besonders die Versuche von C. W. Siemens), ist in England schon seit 1837 in Angriff genommen worden; für Präcipitation von Kupfer, aber nur auf trockenem Wege, haben es Bronac und Deherrypon 1859 angewendet, und auch für die nasse Kupferextraction führte Gossage noch in demselben Jahre die Anwendung des Eisenschwammes ein, auf welche dann Aas 1861 und Bischof 1862 noch einmal Patente nahmen. Am angeführten Orte sind verschiedene vorgeschlagene Ofenconstructionen beschrieben worden.

In der Praxis der Kupferextraction wird nur eine einzige Art Ofen zur Darstellung des zum Präcipitiren dienenden Eisens angewendet. Dies ist ein Flammofen von der Art, daß die Feuergase, nachdem sie direct über die Beschickung gegangen sind, unter der Herdsohle wieder zurückkehren und dieselbe indirect heizen. Die Figuren 386 bis 388 zeigen die Construction des Ofens in allen wesentlichen Einzelheiten. Die Gesammtlänge des Ofens ist 8,753 m

in der vorliegenden Zeichnung, kann aber bis 19 m genommen werden. Die Arbeitssohle ist 6,695 bis 7 m lang und 2,438 m breit; sie ist durch niedrige, 229 mm hohe Mauern *a a* in drei Abtheilungen getheilt, welche auf der einen Seite je zwei Arbeitsthüren *b b* haben (oder auch die der Feuerbrücke nächste Abtheilung nur eine Thür). Jede Abtheilung wird für sich bestellt, und fertig gemacht; ein Hinüberschaffen von einer in die andere findet nicht statt. Die gußeisernen Arbeitsthüren müssen luftdicht schließen, zu welchem Zwecke sie in Nuthen laufen; ganz dasselbe ist der Fall mit der Feuerthür. Der Feuerraum ist darauf eingerichtet, eine reducirende Flamme zu erzeugen; die Rostfläche ist 1,219 m × 0,914 m und die Träger *d* sind 1,016 m, neuerdings sogar 1,422 m, unter der Feuerbrücke angebracht, so daß man eine sehr tiefe Schicht des Brennmaterials erhält, welche es nicht gestattet, daß freier Sauerstoff in das Innere des Ofens gelangt. Die Ofensohle wird von Chamotteplatten gebildet, von 102 mm Dicke und mit in

Fig. 387.



einander gefalzten Rändern; sie ruhen theilweise auf Mauern, welche zugleich die Wände der unteren Zugcanäle bilden, theilweise auf Eisenschienen. Die Flamme, welche durch die unteren Züge gestrichen ist, steigt dann in einem senkrechten Schachte entlang der Feuerbrücke hinab, und von dort geht sie nach dem Schornsteine. Ein Register von feuerfestem Thone befindet sich in dem abgehenden Zuge; es muß jedesmal geschlossen werden, ehe eine Arbeits- oder Feuerthür geöffnet wird. Ueber das 229 mm dicke Ofengewölbe erstreckt sich eine flache gußeiserne Schale *e*, welche von kurzen Säulchen und Trägern unterstützt wird. Sie dient dazu, das Erz zu trocknen und mit Kohle zu mischen; die Mischung wird von dort nach dem Inneren des Ofens eingebracht, zu welchem Zwecke gußeiserne Röhren *f*, 152 mm im Durchmesser, durch das Gewölbe hindurch geführt sind. Der ganze Ofen ruht auf Mauerpfeilern *g*, und die Hüttensohle auf der Arbeitsseite muß hinreichend über derjenigen auf der Abfuhrseite erhöht sein, damit man auf der letzteren die Entleerungskästen zwischen den Tragpfeilern unter den Ofen selbst schieben kann. Die Entleerung erfolgt durch eiserne (152 mm weite) Röhren *h*,

welche gerade vor den Arbeitsthüren in jeder Ofenabtheilung von der Ofensohle durch die Züge durch nach unten hin gehen. Die Entleerungskästen, Fig. 389 und 390, sind von Eisen, von rectangulärem Querschnitt und sich nach oben verjüngend. Der Deckel *a* ist fest, und hat in seiner Mitte eine 152 mm weite Oeffnung mit aufstehender Flansche *b*, durch welche der Kasten mit der Entleerungsröhre verbunden wird. Der Boden des Kastens ist beweglich und dreht sich an der einen Seite um Angeln *c*, während die andere mit Bolzen und Vorsteckern zur Befestigung versehen ist. Die Oeffnung im Deckel ist durch eine gußeiserne Platte leicht verschließbar. Das Ganze läuft auf vier Rädern derart, daß sie die Bewegung des Bodens nicht hindern. Der Inhalt jedes Kastens ist 0,340 cbm.

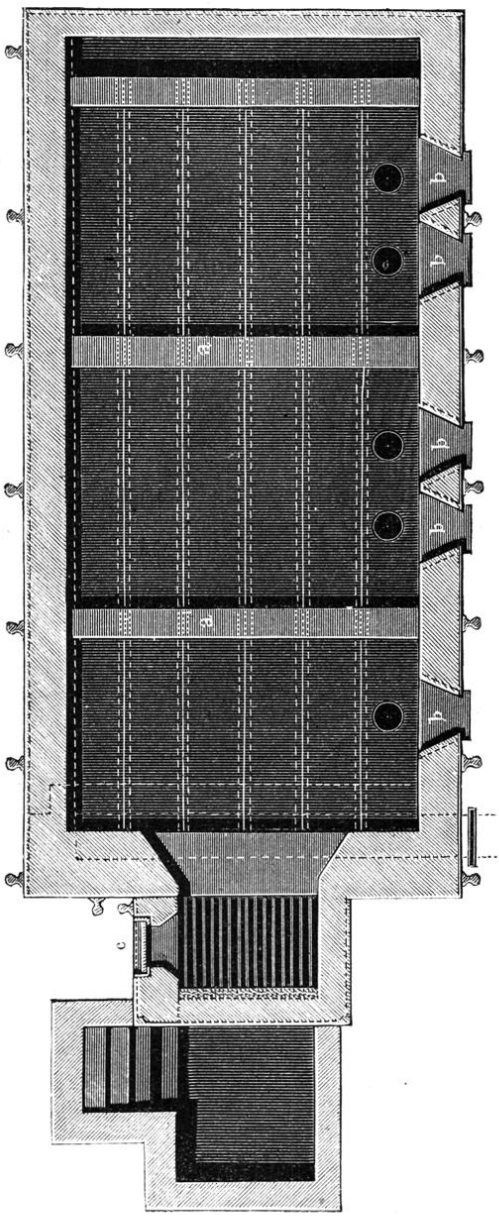


Fig. 388.

Wenn der Ofen hellrothglühend ist, kann er beschickt werden. Die Beschickung besteht für jede Abtheilung aus 1016 kg trockenem „purple ore“ (von der Kupferextraction zurückbleibendes, mehr oder weniger unreines Eisenoxyd) und 305 kg Steinkohlen, welche durch ein Sieb von acht Maschen pro Linearzoll (circa 32 Maschen pro 10 cm) hindurchgegangen ist. Wie schon oben erwähnt, geschieht die Beschickung von der gußeisernen Schale über dem Ofengewölbe aus. Die Feuer- und Arbeitsthüren werden verschlossen, so daß die Luft einzig und allein durch die Kohlen auf dem Roste eintritt, wobei man dafür sorgt, daß die brennende Masse nicht hohl wird,

wodurch unverbrauchter Sauerstoff in das Ofeninnere gelangen könnte. Die Reductionszeit in der ersten (der Feuerbrücke zunächst liegenden) Abtheilung beträgt neun bis zwölf Stunden; in der zweiten Abtheilung 18 Stunden und in der dritten 24 Stunden. Die Dicke der Schicht auf der Ofensohle beträgt etwa 152 mm. Man muß während der Reductionszeit jede Abtheilung zwei- oder selbst dreimal umkrählen. Trotzdem man dabei den Schieber zumacht, kommt doch etwas Luft in den Ofen; aber das Umarbeiten ist ganz unvermeidlich, weil die Masse sonst zusammenbacken würde. Die oben angegebene Zeit bezieht sich auf helle Rothgluth; man kann auch bei sehr schwacher Rothgluth arbeiten, und das dabei gewonnene Eisen ist sogar viel besser für Kupferpräcipitirung; aber da man in diesem Falle um so viel längere Zeit zur Reduction braucht (bis 60 Stunden), so ist es nicht vortheilhaft, in dieser Weise zu arbeiten. Bei der großen Tiefe der Feuerung braucht man nur zwei- oder dreimal alle zwölf Stunden frische Kohlen aufzuwerfen (circa 15 Centner auf 20 Centner Erz).

Fig. 389.

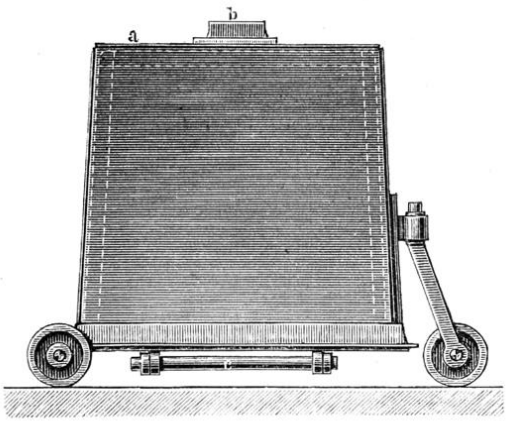
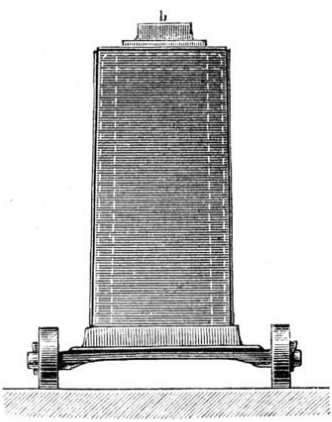


Fig. 390.



Das Ende der Reduction wird durch Probiren festgestellt. Man nimmt eine kleine Probe, bedeckt sie auf einer Eisenplatte mit einem Ziegelsteine, bis sie erkaltet ist, und probirt von dem mittleren (unoxydirten) Theile 1 g mit einer Kupfervitriollösung von bekanntem Gehalte, welche aus einer Bürette unter Umrühren auf den Eisenschwamm laufen gelassen wird; von Zeit zu Zeit nimmt man einen Tropfen heraus und sieht, ob er noch einen Fleck auf einer blanken Messerklinge hervorbringt oder nicht. Nach Beendigung der Reaction in irgend einer der drei Abtheilungen wird der Schieber geschlossen; zwei der Entleerungskästen werden unter den Ofen gefahren, ihre Oeffnungen mit den Ausleerungsröhren durch einen eisernen Reifen und Lehmlutirung verbunden, und die Beschickung möglichst schnell von den Arbeitsthüren aus in sie hinabgestürzt. Die Kästen werden dann mit dem losen Deckel verschlossen, abgefahren und 48 Stunden dem Erkalten überlassen. Sie werden darauf mit einem Krahn gehoben und die Vorstecker losgeschlagen, worauf der Boden sich um die Angeln dreht und die

ganze Masse des reducirten Eisens wegen der nach oben verjüngten Form des Kastens mit Leichtigkeit herausfällt. Der Schwamm wird darauf in einem schweren Kollergange mit 1,83 m im Durchmesser haltenden Läufern fein gemahlen und durch ein Sieb mit 50 Maschen pro Linearzoll (etwa 20 pro 1 cm) gesiebt, worauf er zur Verwendung für die Kupferpräcipitation fertig ist.

Zwei verschiedene Rohmaterialien sind für die Fabrikation des in der Kupferextraction verwendeten Eisenschwammes vorgeschlagen worden, nämlich Pyritabbrände, so wie sie aus den Schwefelsäurefabriken kommen, und das „purple ore“ der Kupferhütten selbst. Aus folgenden Analysen desselben Erzes in beiden Stadien geht der chemische Unterschied derselben deutlich hervor.

	Abbrände	Purple ore
Eisenoxyd	78,15	95,10
Eisen	3,76	—
Kupfer	1,55	0,18
Schwefel	3,62	0,07
Kupferoxyd	2,70	—
Zinkoxyd	0,47	—
Bleioxyd	0,84	0,96
Calciumoxyd	0,28	0,20
Natriumoxyd	—	0,13
Schwefelsäure	5,80	0,78
Arsensäure	0,25	—
Kieseliger Rückstand . . .	1,85	2,13
	99,27	99,55

Sowohl G. Bischof als Gossage schlugen den Gebrauch der Abbrände direct vor, auf Grund des in die Augen springenden Vortheiles, daß man dabei deren Kupfergehalt ohne die vorherige Mühe der nassen Extraction verwerthet. Leider enthalten aber die Abbrände eine merkliche Quantität Arsenik, wie aus obiger Analyse hervorgeht, und dieses Metall bleibt in dem Eisenschwamme, mischt sich dem Cementkupfer bei und verschlechtert die Qualität des schließlich daraus gewonnenen Feinkupfers ganz bedeutend. G. Bischof sagt zwar in seinem Patente von 1862, daß Arsenik und Blei sich bei der Reduction verflüchtigen. Dies ist aber in der That nur mit dem Blei zum großen Theil der Fall; das Arsen existirt in den Erzen wesentlich in Form von arsensaurem Eisen und Kupfer, welche zu beständigen Arsenmetallen reducirt werden, und in der That enthält das aus Abbränden gewonnene schwammförmige Eisen eine derjenigen der Abbrände selbst fast genau entsprechende Quantität Arsen. Auf der anderen Seite bleibt im „purple ore“ nur die unbedeutendste Spur Arsen zurück, und es wird jetzt ausschließlich für Eisenschwamm angewendet. Die folgende Analyse zeigt die Zusammensetzung des daraus in dem oben beschriebenen Ofen auf die beschriebene Weise gewonnenen schwammförmigen Eisens:

Eisenoxyd	8,15	Proc.
Eisenoxydul	2,40	„
Metallisches Eisen	70,40	„
Kupfer	0,24	„
Blei	0,27	„
Kohlenstoff	7,60	„
Schwefel	1,07	„
Thonerde	0,19	„
Zink	0,30	„
Kieseliger Rückstand	9,00	„
	99,62	Proc.

Nach einem späteren Patent (Engl. Pat. Nr. 8093, 1884) behandelt Bischof Eisenoxyd mit „Wassergas“, wie es durch Ueberleiten von Dampf über glühende Kohlen erhalten wird, nachdem durch Abkühlung überschüssiger Dampf daraus entfernt worden ist. Das Gas wird stark erhitzt und in den unteren Theil einer geneigten Retorte eingeleitet, in deren oberes Ende das Erz eingegeben und langsam herabgleiten gelassen wird. Unten kommt es in Berührung mit der Gasmischung und wird durch den darin enthaltenen Wasserstoff reducirt. Das schwammförmige Eisen, welches auf diesem Wege entsteht, wird in einen Behälter ausgeleert, wo es erkalten kann, ohne daß Luft zutritt. Die übrigen Gase, welche den größten Theil ihres Wasserstoffs verloren haben, sind in Folge ihres Kohlenoxydgehaltes noch immer brennbar; sie treffen im oberen Theile der Retorte auf Luft, verbrennen und erhitzen dadurch das Eisenoxyd vor seiner Berührung mit Wasserstoff so weit, daß eine äußere Heizung meist unnöthig ist. Die Arbeit geht bei dunkler Rothgluth vor sich.

Wenn man schwammförmiges Eisen zur Kupferabscheidung anwendet, so thut man dieses unter fortwährendem Umrühren. In manchen Fabriken geschieht dies durch mechanische Rührwerke, in anderen durch Handarbeit, in Gibb's Fabrik durch ein Gebläse, welches durch einen Kautschukschlauch in dem Bottich hin und her geführt wird. Am besten dürfte sich dazu ein Körting'sches Gebläse eignen. Man erhält auf diese Weise eine sehr vollkommene Mischung, und das abgeschiedene Kupfer enthält nur 1 Proc. metallisches Eisen, mit sehr großer Ersparniß an Raum, Apparaten und Arbeit gegenüber der Arbeit mit Brucheisen. Der größeren Billigkeit des Materials und der Behandlung bei Anwendung von Eisenschwamm steht freilich eine größere Verunreinigung des Kupfers durch unreducirte Eisenoxyde und Kohlenstoff gegenüber; die Mehrzahl der Fabriken ist daher bei dem Brucheisen stehen geblieben. Es ist dies natürlich auch eine Frage des localen Preises des letzteren.

Nach G. Bischof soll bei der Anwendung von schwammförmigem Eisen das Arsen erst nach einigen Stunden niedergeschlagen werden, während alles Kupfer viel früher ausgefällt und somit nicht arsenhaltig wird. Gibb dagegen behauptet, nach langjähriger Erfahrung im größten Maßstabe, daß er mit Eisen in beliebiger Form oder Kupferlösungen beliebiger Art nie die geringste Spur Arsen in Lösung gefunden habe, sobald sämmtliches Kupfer ausgefällt ist.

Die Zusammensetzung der durch die verschiedenen Fällungsmethoden gewonnenen Kupferniederschläge geht aus folgender Tabelle von Gibb hervor:

	Niedergeschlagen mit		
	Eisenschwamm	schwerem Brucheisen	leichtem Brucheisen
	Proc.	Proc.	Proc.
Kupfer	67,50	72,50	67,50
Arsen	0,137	0,336	0,160
Silber	0,011	0,046	0,066
Blei	1,30	2,60	1,74
Eisenoxyd	5,15	4,41	7,56
Kohlenstoff	5,10	—	—
Kieselsäure	3,20	—	—

Zu Oker fand man in dem mit Schmiedeeisen gefällten und bei 100° getrockneten Cementkupfer:

Cu	77,45 Proc.	Co + Ni	0,03 Proc.
Pb	0,63 „	CaO	0,10 „
Ag	0,10 „	MgO + Alkalien	2,71 „
Bi	0,006 „	SO_3	4,58 „
As	0,04 „	Cl	1,19 „
Sb	0,15 „	Unlöslich in Säuren	0,61 „
Fe_2O_3	6,72 „		
Al_2O_3	0,99 „	Sauerstoff und Feuchtigkeit durch Verlust	3,654 „
Zn	1,02 „		
Mn	0,02 „		100,000 Proc.

Cementkupfer aus Pyritabbränden, von der Wittkowitzer Hütte, zeigte nach Schneider (Fischer's Jahresber. 1884, S. 162) nach dem Trocknen bei 100°:

Cu	11,30	zusammen 69,45 Cu	CuCl 0,32
Cu_2O	65,31		$FeCl_2$ 0,16
Ag	0,521		$CoCl_2$ 0,29
Au	Spuren		$NiCl_2$ 0,07
Bi_2O_3	0,19		$AsCl_3$ 1,32
Fe_2O_3	3,86		$PbSO_4$ 2,19
ZnO	0,45		Na_2SO_4 3,39
As_2O_3	1,18		$CaSO_4$ 5,32
P_2O_5	0,20		$MgSO_4$ 0,59
			H_2O 2,98
			99,641

Dieſes Product wird von den Hütten entweder an gewöhnliche (trocken arbeitende) Kupferhütten abgegeben oder in den naſſen Extractionshütten ſelbſt verſchmolzen. Das aus den wäſſerigen Löſungen niedergeſchlagene Kupfer, wenn es von dem aus den ſauren Löſungen gewonnenen getrennt gehalten wurde, kann ſtets direct mit Zuſatz von Kalk und Schlacken auf Schwarzkupfer verſchmolzen werden, während das Kupfer aus den ſauren Löſungen häufig ſo unrein iſt, daß man es unter Zuſatz von rohem Erz, auch wohl von Sodarückſtänden und Schlacken zunächſt auf einen Kupferſtein ſchmelzen muß, welcher erſt nach einem zweiten Röſtſchmelzen Schwarzkupfer giebt, das dann dem gewöhnlichen Flammofenraffinationsproceß unterworfen wird. In anderen Werken aber verſchmilzt man den geſammten Kupferniederſchlag auf einmal, und giebt ihn gleich als feuchten Brei in den Ofen. Es iſt übrigens zu beachten, daß der Ofenzug leicht etwas von dem fein vertheilten Cementkupfer fortreißt, und muß die Arbeit dem entſprechend geführt werden. Die Schlacken davon, welche 3 bis 10 Proc. Kupfer enthalten, werden noch verwerthet, indem man ſie unter Zuſatz von Sodarückſtänden (Schwefelcalcium und Calciumcarbonat) in einem runden (1 m weiten) Schachtofen mit vier Formen auf Stein ſchmilzt; die Maſſe ſammelt ſich in einem Vorheerd, wo der Stein ſich von der Schlacke trennt, und die Schlacke (ein Singuloſilicat) continuirlich in untergeſtellte Wagen abfließt. Um ſolche Oefen, in denen mitunter das Schmelzen durch erfolgte Eiſenabſcheidungen erſchwert oder unmöglich gemacht wird, leicht abbrechen und erneuern zu können, wird der obere Ofenſchacht nebſt ſeiner Mantelmauer von eiſernen Säulen getragen, wodurch der untere eigentliche Ofenſchacht bis zu einer Höhe von 1,5 bis 2 m innerhalb der Trägerſäulen ganz frei ſteht. Der darin fallende Kupferſtein enthält etwa 30 Proc. Kupfer und wird auf gewöhnlichem Wege durch Röſten, Schmelzen und Röſtſchmelzen verhüttet.

Die Oefen zum Verſchmelzen des Kupferniederſchlages, welche in den naſſen Kupferhütten in England angewendet werden, ſind Flammöfen von der bekannten, zu Swanſea üblichen, Conſtruction (ſiehe z. B. Stölzel's Metallurgie S. 221). Nach dem Einſchmelzen wird die Schlacke abgeſchöpft, und das Kupfer in Sandformen als Schwarzkupfer, „blister copper“, abgelaſſen. Bei Anwendung von Eiſenſchwamm zur Fällung muß jedoch, weil die vorhandenen Reſte von Kohle die directe Darſtellung von Schwarzkupfer hindern, die eine Hälfte des Cementkupfers in denſelben Oefen calcinirt werden, welche zur chlorirenden Röſtung dienen. Dabei wird die Kohle verbrannt und ein Theil des Kupfers oxydirt; das Röſtgut wird dann mit der anderen Hälfte des Cementkupfers gemiſcht und wie oben auf Schwarzkupfer verſchmolzen. Dieſes wird raffinirt durch Röſtſchmelzen zur Oxydation von Eiſen, Schwefel ꝛc. mit darauf folgender Reduction des entſtandenen Kupferoxydes durch Zuſatz von Holzkohle oder „Polen“ auf die bei der Kupferverhüttung übliche Art und Weiſe.

Das dabei producirte Kupfer iſt rein und zäh, und führt in dem engliſchen Kupfermarkte einen guten Namen. Seine Reinheit gegenüber dem auf trockenem Wege erſchmolzenen Kupfer kann aus folgenden Analyſen erſehen werden:

	Kupfer aus dem naſſen Proceſſe		Kupfer aus dem trockenen Proceſſe	
			Marke B S.	„Tough“ (hammergar)
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
Silber	0,022	0,016	0,035	0,047
Arſen	0,030	0,170	0,105	0,090
Antimon	0	Spur	0,010	Spur
Wismuth	0,006	0,019	0,035	0,130
Blei	0	0,002	—	—

Die völlige Entfernung des Arſens ſoll gelingen nach einem Patente von Biſchof (1862) durch Niederſchlagung mit ſchwammförmigem Eiſen, nach Down (Patent 1870; ſiehe auch Dingl. polyt. Journ. **224**, 197) durch faſt vollſtändige Neutraliſirung der Kupferlaugen mit Kalk, und darauf folgende Fällung mit Eiſen, wobei die fremden Metalle in Löſung bleiben ſollen (?). Gibb erklärt beide Angaben für völlig irrig (vergl. oben S. 753); aber es iſt möglich, daß bei dem Down'ſchen Verfahren das Arſen ſchon vorher, nämlich bei der Neutraliſation, als Eiſenarſeniat entfernt wird.

Statt Eiſen empfahl Weldon (Engl. Pat. Nr. 5607, 1882) als billiger, das bei ſeinem Verfahren der Chlordarſtellung und anderweitig abfallende Chlorcalcium zu verwenden, welches eine gemiſchte Löſung der Chloride von Kupfer und Natrium giebt, die Gyps in Suspenſion hält. Letzteren ſollte man abfiltriren und das Kupfer dann durch Kalk ausfällen. Praktiſche Anwendung ſcheint dieſer Vorſchlag nicht gefunden zu haben; er iſt jedenfalls zu complicirt und theuer.

Selbſtredend kann man das Kupfer auch durch den galvaniſchen Strom niederſchlagen; aber eine Beſchreibung dieſes Verfahrens würde hier zu weit führen.

Behandlung zur Gewinnung des Silbers. Die kupferhaltigen Pyritabbrände enthalten nach Phillips durchſchnittlich 0,0027 Proc. Silber und 0,0001 Proc. Gold. Dieſe Metalle gehen bei der chlorirenden Röſtung in Chloride über und finden ſich, wegen der Löslichkeit des Chlorſilbers in Chlornatrium, das Silber größtentheils, das Gold wenigſtens theilweiſe, in den durch Extraction des Röſtgutes erhaltenen Laugen vor. Um dies zu befördern, wird ſogar von Phillips beim Auslaugen noch beſonders Kochſalz zugeſetzt. Die Gewinnung dieſer Metalle findet jetzt in den meiſten Fabriken ſtatt, und zwar gewöhnlich nach der Methode von Claudet (1871). Dieſe beruht auf der Fällung des Silbers aus den Laugen durch ein in Waſſer lösliches Jodid als Jodſilber, welches in Löſungen von Chloriden ganz unlöslich iſt. Nur die drei erſten Laugen, welche 95 Proc. alles Silbers enthalten (vergl. oben S. 745), werden dazu genommen; die Verdünnung der übrigen Laugen würde die Gewinnung des Silbers aus ihnen unrentabel machen. Man läßt die betreffenden

Laugen, ehe sie zur Fällung mit Eisen kommen, vollkommen klären, läßt sie in einen geaichten Bottich ab und bestimmt ihren Silbergehalt genau, indem man ein abgemessenes Quantum von Lauge mit Salzsäure und einer Lösung von Bleiacetat versetzt und dann Jodkaliumlösung zusetzt. Der fallende Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, getrocknet und mit einem aus Soda, Borax und feinstem Kohlenstaub bestehenden Flusse geschmolzen; der erhaltene Bleiregulus wird abgetrieben und aus dem Gewichte des erhaltenen Silberkorns auf das Gewicht des in den Laugen enthaltenen Silbers geschlossen. Man setzt nun der Lauge ein zur Silberfällung vollständig ausreichendes Quantum einer titrirten Jodkalium- (oder Jodzink-) Lösung zu, deren Verdünnung so bemessen ist, daß es ungefähr $^1/_{10}$ des Volumens der Lauge ausmacht, läßt den Niederschlag absetzen, prüft im Laboratorium, ob wirklich alles Silber gefällt ist, und läßt, wenn dieses der Fall ist, die über dem Niederschlage stehende Lauge nach gehöriger Klärung in die Kupferfällgefäße, wo sie wie andere Kupferlaugen behandelt wird. Die Menge des zur Fällung verbrauchten Jodids ist viel größer, als die der Silbermenge entsprechende, da auch ein Theil des in die Lösung übergegangenen Bleies als Jodblei gefällt wird. Vermuthlich wird das Silber vor dem Blei gefällt; da es aber nicht möglich ist, dem gesammten in der Lösung vorhandenen Silber das zu seiner Fällung nöthige Jodid zuzuführen, bevor es auch mit Bleilösung in Berührung kommt, so erhält man einen sehr viel Blei enthaltenden Niederschlag, welcher nothwendigerweise eine entsprechende Menge Fällungsmittel absorbirt. Die vorzugsweise aus Jodsilber, Jodblei und Bleisulfat (das sich bei der Abkühlung der Lauge mit niederschlägt) bestehende Fällung wäscht man gut mit Wasser aus und behandelt den feuchten Niederschlag, wenn man eine hinreichende Menge davon zusammen hat, in der Wärme mit metallischem Zink unter Zusatz von etwas Salzsäure. Hierdurch werden Jodsilber und Jodblei vollständig, das Bleisulfat theilweise, zersetzt und man bekommt einerseits eine Zinkjodid enthaltende Lauge, welche in einem ihrem Jodgehalte entsprechenden Verhältnisse wieder zur Fällung neuer silberhaltiger Laugen benutzt wird, andererseits einen mit Zinkstückchen vermischten Metallschwamm, welcher folgende Zusammensetzung hat:

Silber	5,95
Gold	0,06
Blei	62,28
Kupfer	0,60
Zinkoxyd	15,46
Eisenoxyd	1,50
Kalk	1,10
SO_3	7,68
Unlöslicher Rückstand	1,75
Sauerstoff und Verlust	3,62
	100,00

und an Silberhütten abgegeben wird. Gewöhnlich wird zu der silberhaltigen Kupferlauge zuerst die von der Reduction des Jodsilbers herrührende Jodzink-

lösung gesetzt und der letzte Rest des Silbers erst mit Jodkaliumlösung gefällt. Ein gewisser Verlust an dem letzteren ist nicht zu vermeiden, trotz aller angewendeten Sorgfalt. Von dem in den Abbränden enthaltenen Silber gewinnt Phillips auf diesem Wege etwa zwei Drittel, von dem Golde ebensoviel; manche Andere sind jedoch damit nicht zufrieden und haben das Verfahren wieder aufgegeben, wahrscheinlich weil in manchen Fällen bei der chlorirenden Röstung zu viel Kupferchlorür entsteht (seine Menge schwankt von 0 Cu_2Cl_2 auf 6,70 $CuCl_2$, bis auf 0,62 Cu_2Cl_2 gegen 3,75 $CuCl_2$), und bei dessen Gegenwart das Silber unvollständig niedergeschlagen zu werden scheint, wenn das lösliche Jodid zugesetzt wird. In der Hütte von Phillips wird ganz besondere Sorge darauf verwendet, die Bildung von Kupferchlorür zu vermeiden, und gerade deshalb ist wahrscheinlich das Claudet'sche Verfahren dort erfolgreicher als anderwärts.

Eine bedeutende Verbesserung des Claudet'schen Verfahrens, wenn sie sich bewährte, würde der Vorschlag vorstellen, den E. L. Mayer 1877 in England patentirt hat. Man soll nämlich die Kupferlösung mit einer Lösung von Leim und Jodkalium fällen; die Kupferlösung kann concentrirt sein und braucht nur wenige Tausendstel Procent Silber zu enthalten. Nach Absetzen des Niederschlages setzt man zu der Lösung etwas Tannin, worauf noch ein geringer Niederschlag entsteht. Die Niederschläge werden mit verdünnter Säure gewaschen, der nämlichen, welche auch zur Lösung der Kupfererze benutzt wird, um die darin enthaltenen Kupferverbindungen zu entfernen. Dann wird der Niederschlag nach Neutralisirung der Säure mit Kalk in einer rotirenden Trommel mit Schwefelalkalien behandelt, so lange, bis alles Jod entfernt ist; die jodidhaltige Lösung wird zur Fällung neuer Silbermengen benutzt, die zurückbleibenden Sulfide von Blei, Silber ꝛc. werden aber auf Silber verarbeitet. Der Zusatz von Leim, resp. später Tannin, hat natürlich den Zweck, das sonst ungemein fein suspendirte und dadurch der Gewinnung zum Theil entgehende Jodsilber in einer größeren Masse gelatinösen Niederschlages einzuschließen und mit zu Boden zu reißen.

Ein anderes, W. Gibb's Verfahren, beruht auf der von ihm gemachten Beobachtung, daß aus einer schwach silberhaltigen Kupferlösung, welche mit Schwefelwasserstoff behandelt wird, der bei weitem größte Theil des Silbers schon mit den ersten Antheilen des Schwefelkupfers niederfällt; er unterwirft also sämmtliche Kupferlaugen vor der Behandlung mit Eisenschwamm erst einer solchen partiellen Fällung mit Schwefelwasserstoff. Die Kupferlaugen, entstanden durch Behandlung des Productes der chlorirenden Röstung von Pyritabbränden mit verdünnter Säure, werden in Holzkästen von 3,4 m im Quadrat und 0,92 m Höhe abgelassen und ein Strom Schwefelwasserstoff eingeblasen. Zur Erzeugung des letzteren dient Sodarückstand, welcher in Holzgefäßen von 1,8 m im Quadrat und 1,8 m Höhe auf einem falschen Boden (Bretter mit Ofenschlacken bedeckt) liegt. Aus einem höher stehenden Bottich fließt verdünnte Salzsäure unter dem Doppelboden ein und 0,6 m unter dem Deckel wieder aus, wobei ihr Zufluß so geregelt wird, daß die austretende Flüssigkeit so gut wie gar keine freie Säure mehr enthält. Die Entwickelungskästen brauchen nicht gasdicht zu sein, weil eine Luftpumpe das Gas aus ihnen beständig aussaugt und in die Fällungsbottiche bläst. Zu dem letzteren Zwecke hat das Druckrohr Ventile für

jeden einzelnen Fällungstrog, und davon ausgehend ein 76 mm weites Kautschukrohr, welches am Boden des Troges liegt, aber durch eine leichte, an seinem Ende befestigte Stange von dem Arbeiter in dem Troge hin und her bewegt wird. Bei dem großen Ueberschusse an Kupfer ist ein Entweichen von freiem Schwefelwasserstoff gar nicht zu bemerken. Die Fällung wird eingestellt, wenn so nahe wie möglich 6 Proc. des Kupfers als Sulfid ausgeschieden sind; man erkennt dies, indem man vor und nach der Fällung des Kupfers mit Cyankalium titrirt, was von Knaben ohne alle chemische Kenntniß ausgeführt wird. Gewöhnlich dauert dies 20 Minuten. Während das ohne Abscheidung des Silbers aus den Pyriten gewonnene Kupfer im Durchschnitt 18 Unzen Silber pro Ton enthält (eine Ton enthält 32 666 ounces troy), findet man nach obiger Operation in dem späterhin durch Eisenschwamm gefällten Kupfer nur noch zwei bis drei, höchstens vier Unzen Silber pro Ton. Die gefällten 6 Proc. Kupfersulfid dagegen enthalten 200 Unzen Silber pro Ton Kupfer. Merkwürdigerweise geben die Laboratoriumsversuche, wobei das gewöhnliche, ziemlich reine, aus Schwefeleisen bereitete Schwefelwasserstoffgas angewendet wurde, lange nicht so günstige Resultate als der Großbetrieb mit dem durch Kohlensäure und atmosphärische Luft sehr verdünnten Gase aus Sodarückstand; es gelingt also zwar im Großen, aber nicht im Kleinen, fast sämmtliches Silber schon mit den ersten 6 Proc. Kupfer niederzuschlagen, und es scheint, als ob gerade die Verdünnung des Gases die Ursache davon wäre. Der Niederschlag ist übrigens sehr voluminös, und man läßt ihn daher, um den Proceß nicht zu sehr aufzuhalten, in den Fällungströgen nur vorläufig absitzen, zieht die klare Lauge ab (zur Fällung mit Eisen) und läßt den Schlamm in besondere Kästen laufen, wo man durch längeres Stehenlassen noch mehr klare Kupferlauge abziehen kann; er wird dann durch öfteres Decantiren mit Wasser möglichst ausgewaschen und schließlich in einer Filterpresse ausgepreßt. Das so erhaltene feuchte Sulfid wird nun in einem Flammofen von derselben Construction, wie sie zur ersten chlorirenden Röstung dienen, geröstet. Man erhält dabei etwa ein Viertel als Kupfersulfat; der Rest ist Oxyd, auch wohl Oxychlorid, und das Silber scheint nach dem Calciniren sämmtlich als Chlorid vorhanden zu sein; wenigstens ist immer mehr Chlor zu finden, als dem Silber entspricht, was sich leicht erklärt, wenn man bedenkt, daß ein so voluminöser Niederschlag, wie der oben beschriebene, sich im Großen nie vollkommen auswaschen und von Salzsäure oder Chloriden befreien läßt.

Das Röstgut wurde früher auf Kupfervitriol verarbeitet, indem man es mit Schwefelsäure behandelte, wobei das Silber vollständig im Rückstande blieb; dieser Rückstand enthielt dann 600 Unzen Silber pro Ton. Weil aber Kupfervitriol nur sehr schwer und zu schlechten Preisen verkäuflich ist, so ging Gibb zu einem complicirteren Verfahren über. Das calcinirte Product wird erst zu einem groben Pulver gemahlen, mit Wasser ausgewaschen und die Kupfersulfatlösung, welche höchstens eine Unze Silber pro Ton Kupfer enthält, wie gewöhnlich mit Eisenschwamm gefällt. Der von Kupfervitriol befreite Rückstand (größtentheils Kupferoxyd) wird dann in schwach conischen Holzbottichen auf eine Filtrirschicht von Stroh und Haidekraut gelegt und mit heißer gesättigter Kochsalzlauge systematisch ausgezogen; er enthält nach dieser Behandlung nur noch drei bis vier

Unzen Silber pro Ton Kupfer, was man vernachläſſigen kann, und wird in den gewöhnlichen Schmelzöfen verhüttet. Die Kochſalzlauge nimmt ſo gut wie ſämmtliches Silber als Chlorid auf, enthält aber, trotz des vorherigen Auswaſchens mit Waſſer, immer noch Kupferchlorid, vermuthlich durch löſende Einwirkung des Kochſalzes auf Kupferoxychlorid. Dieſem unvermeidlichen Kupferchloridgehalte ſchreibt es Gibb zu, daß die einfachſt ſcheinende Methode zur Abſcheidung des Silbers aus der Lauge, die Fällung durch metalliſches Kupfer, als zu zeitraubend aufgegeben werden mußte; es bildete ſich jedenfalls zu viel Kupferchlorür. Man fällt alſo ſtatt deſſen die Löſung mit Kalkmilch, welche alle Metalle niederſchlägt, und behandelt den Niederſchlag (nach dem Auswaſchen des Chlorcalciums durch Waſſer) mit verdünnter Schwefelſäure, welche das Kupfer auflöſt, und nach deſſen Auswaſchen einen Rückſtand von 9 Proc. Silbergehalt (als Chlorſilber), im Werthe von 14 100 Mark pro Ton zurückläßt; dieſer wird dann an Silberſchmelzereien in Birmingham abgegeben. Das Product beſteht außer dem Chlorſilber weſentlich aus den Sulfaten von Kalk und Bleioxyd; es enthält bis 30 Proc. Blei, welches, ebenfalls aus den Pyriten ſtammend, zugleich mit dem Silber durch die verſchiedenen oben genannten Proceſſe geht und ſich mit ihm zugleich immer mehr concentrirt. Seine genaue Zuſammenſetzung iſt:

Silber	8,77
Bleioxyd	28,66
Kupferoxyd	3,75
Eiſenoxyd	2,61
Kalk	13,67
Schwefelſäure (SO_3)	31,72
Chlor	4,70
Waſſer	4,20
Unlöslicher Rückſtand	1,40
	99,48

Die Ausführung der beſchriebenen Proceſſe iſt nicht ſo ſchwierig, als es den Anſchein hat, weil ſämmtliche gewonnene Kupferlaugen einfach in den allgemeinen Fabrikproceß eingehen, und die zu behandelnden Volumina ſich immer mehr und ſchließlich auf ein ſehr kleines Maß reduciren. — Aus einer Ton Pyritabbränden erhält man auf dieſe Weiſe etwa eine halbe Unze Silber im Werthe von 2,50 Mark bei höchſtens 0,75 Mark Unkoſten, entſprechend einem Reingewinne von 1,75 Mark für 1000 kg Abbrände.

Zu Oker verſuchte man, nach Bräuning, nach ganz analogem Princip das Silber durch partielle Ausfällung mit Schwefelnatrium zu gewinnen. In der früher von Gibb dirigirten Fabrik ſoll man übrigens ſpäter zu dem Claudet'ſchen Verfahren übergegangen ſein.

Eine neue Entſilberungsmethode iſt 1875 von Chadwick und Jardine patentirt worden und wird in Henderſon's Fabrik zu Irvine ausgeübt. Man verdünnt dort die Kupferlaugen auf 1,100 bis 1,25 Volumgew. und ſetzt eine ſehr ſchwache Löſung von Bleizucker dazu, welche allem vorhandenen Silber, Arſen, Antimon und Wismuth zuſammen äquivalent iſt, weniger dem ſchon im

Pyrit etwa enthaltenen Blei. Gewöhnlich braucht man per Ton etwa 230 g braunen Bleizucker. Beim Umrühren damit erhält man einen hellgelben Niederſchlag, beſtehend aus 53 Proc. Bleiſulfat, 5 bis 6 Proc. Silberſulfat und 3 Unzen feinen Goldes auf die Tonne des Niederſchlages (etwa $^1/_{100}$ Proc.). Nach gutem Waſchen kann man daraus das Gold und Silber durch Schmelzen und Raffiniren in gewöhnlicher Weiſe gewinnen. Außer der Gewinnung der edlen Metalle hat man noch den Vortheil, ein von Arſen, Antimon und Wismuth freies Kupfer zu erhalten.

Nach einem Patente von Snelus (1875) ſoll man in die Löſung der Kupferlaugen von der chlorirenden Röſtung vermittelſt eines Gebläſes fein vertheilten Eiſenſtaub einblaſen, und zwar gerade hinreichend, um 19 Proc. alles vorhandenen Kupfers zu fällen; dieſes ſoll dann 80 Proc. alles Silbers, welches in Löſung vorhanden war, mit niederreißen.

Nach Phillips (engl. Pat. Nr. 3923, vom 24. Nov. 1877) wird der Kupferniederſchlag mit Kochſalz und Soda gemiſcht, mit etwas Waſſer angefeuchtet, zu Brei gemahlen, getrocknet und mit Flammenfeuer unter Umrühren geröſtet, bis alles Kupfer in CuO und das Silber in AgCl übergegangen iſt. Die Verflüchtigung von Kupfer- und Silberſalzen wird durch das zugeſetzte Alkaliſalz verhindert. Der geröſteten Maſſe wird das Chlorſilber durch Auslaugen mit heißer Kochſalzlöſung oder auf anderem Wege entzogen.

Thilo (Chem. Zeit. 1886, S. 822) giebt beſondere Vorſchriften für die Beſtimmung der kleinen im Pyrit enthaltenen Silbermengen (0,003 bis 0,008 Proc.).

Verwerthung des Natriumſulfates, Eiſens u. ſ. w. aus den Mutterlaugen von der Kupferfällung.

Wie dies nach Gibb und Gelstharpe geſchehen ſollte, iſt ſchon oben (S. 746) kurz berührt worden. Bis jetzt läuft überall die ſaure Mutterlauge in die Flüſſe, und das darin enthaltene Glauberſalz geht verloren. Es wurde jedoch in einer großen Hütte eine Zeit lang folgendes Verfahren zu ſeiner Verwerthung eingeſchlagen, bei welchem auch Eiſenoxyd im Zuſtande ſolcher Feinheit und Reinheit gewonnen wurde, daß es der beſten Eiſenmennige gleich kam und auch im Großen als ſolche verkauft wurde. Das Sulfat wurde in feinkörniger Form und ebenfalls im Zuſtande ſehr großer Reinheit gewonnen, nämlich nur $^1/_{10}$ bis $^1/_4$ Proc. Kochſalz und nie eine Spur Eiſen enthaltend; es wurde auch factiſch zur Glasfabrikation verwendet. Das Verfahren war folgendes:

Die ſaure Mutterlauge von der Kupferfällung wurde in einem Ofen mit Ziegelſohle zur Trockne eingedampft, die reſultirende Maſſe, welche aus Natriumſulfat, Natriumchlorid und Eiſenſalzen beſtand, in einem anderen Ofen ſchwach geglüht und unter aufrechten Mühlſteinen ſehr fein gemahlen; die Maſſe wurde darauf in einem Muffelofen ganz derſelben Art, wie ſie zum chlorirenden Röſten angewendet werden, ſorgfältig calcinirt, bis ſämmtliche Eiſenſalze auf die höhere Oxydationsſtufe gebracht waren. Nach dem Calciniren wurde das Product in einem mit Rührwerk verſehenen Cylinder mit Hülfe von Dampf in Waſſer gelöſt

und die Lösung dem Klären überlassen; das Eisenoxyd setzte sich ab und bedurfte nur des Auswaschens, um reine Eisenmennige darzustellen und in den Handel zu gehen.

Die Lösung (wesentlich Na_2SO_4 und NaCl haltend) wurde in Dampfpfannen concentrirt. Diese waren cylindrisch, 3,05 m im Durchmesser, 1,83 m hoch, geheizt durch Dampf von 40 Pfd. (2,72 Atm.) Ueberdruck, welcher in einer in fünf oder sechs Windungen um den Umfang der Pfannen herumgehenden und 51 oder 76 mm von derselben abstehenden Schlange circulirte. Das beim Concentriren sich abscheidende Salz wurde durch ein Rührwerk gehindert, sich an dem Boden und den Seiten der Pfanne und um die Schlange herum in Krusten abzusetzen. Das Rührwerk bestand aus einer stehenden, in einem Zapfenlager am Boden der Pfanne rotirenden Welle mit sechs horizontalen Armen. Die Concentration wurde bis auf 1,37 bis 1,40 specif. Gew. der Flüssigkeit, je nach deren Zusammensetzung, fortgesetzt; es fand sich dann, daß fast sämmtliches Sulfat ausgeschieden war; die Flüssigkeit mit dem suspendirten Salze wurde in einen Abtropfkasten mit falschem Siebboden abgelassen, das Salz mit etwas kochendem Wasser gewaschen, um die Mutterlauge zu entfernen, und dann in einem Ofen getrocknet, wobei es ein Product von oben angegebener Reinheit ergab.

Dieses Verfahren, welches augenscheinlich ziemlich erheblichen Aufwand an Kohle erfordert, machte sich natürlich nicht bezahlt, als später der Preis der Kohlen höher stieg, und wurde deshalb aufgegeben. Es ist zur Zeit auch noch nicht wieder aufgenommen worden, dürfte aber Beachtung für solche Fälle verdienen, wo Brennmaterial billig und reines Sulfat und Eisenmennige werthvoll sind. Uebrigens dürfte gerade der erste, mit Gibb's Verfahren gemeinschaftliche Schritt, nämlich das Abdampfen der sauren Laugen in einem Ofen mit Ziegelsohle, meiner Ansicht nach zu den technisch schwierigsten Aufgaben gehören, deren Ueberwindung durch eine verbesserte Construction der Ofensohlen ein großes Desideratum darstellt.

Ellis (Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 613) will die Concentration der Laugen durch Hitze nur theilweise vornehmen und dann die Krystallisation von Glaubersalz durch Abkühlung bewirken. Augenscheinlich war dieses Verfahren damals nur in kleinem Maßstabe probirt worden.

E. de Cuyper (Deutsch. Pat. Nr. 53261 und 54131) kühlt die Laugen auf 3° unter Null ab, wobei das Natriumsulfat vollkommen auskrystallisirt, während die Chloride (von Eisen, Zink, Natrium u. s. w.) bei — 10° noch nicht erstarren sollen. Um letztere zu gewinnen, wird nach Entfernung des Natriumsulfats die Lauge vollständig eingedampft und der Rückstand geglüht; reines Eisenoxyd bleibt zurück, während Chlorzink in Lösung geht und durch Kalkmilch gefällt wird.

Jurisch (Deutsch. Pat. Nr. 41737) will die Abfallslaugen von der Kupferextraction auf folgendem Wege zu Gute machen. Die Laugen werden in mit Rührwerk versehenen Bütten durch Calciumcarbonat beinahe neutralisirt. Dann bläst man Luft und Dampf ein und fügt in dem Maße, wie Ferrisulfat entsteht, Kalkmilch zu, ohne es aber zu einer vollständigen Sättigung der Säure

kommen zu lassen. Sobald alles Eisen ausgefällt ist, läßt man den Schlamm in Klärgefäße ab, zieht die klare Lauge ab und läßt den Absatz durch eine Filterpresse gehen. Er enthält etwas Zinksalz, Calciumsulfat und Calciumcarbonat und kann an Eisen angereichert werden, wenn man ihn das nächste Mal zur Sättigung von frischer Lauge verwendet. Das so entstandene basische Eisensulfat läßt sich zur Fabrikation von Schwefelsäureanhydrid, Eisenoxydfarbe u. s. w. verwenden. Die davon abgezogene Lauge wird in einem Rührbottich mit so viel Kalk vermischt, daß basische Reaction entsteht. Das nun ausfallende Zinkhydroxyd enthält etwas basisches Eisensulfat, kohlensaures Mangan und Calcium, und kann in passender Art verwerthet werden.

Nach einer Mittheilung des Erfinders in Chem. Ind. 1888, S. 3 geben 50 cbm Abfallslauge, 40 g $ZnCl_2$ im Liter enthaltend (aus 1,5 bis 3 Proc. Zink haltendem Pyrit) nach seinem Verfahren 806 kg Eisenoxyd, mit Calciumsulfat gemischt, 3600 kg schwefelsaures Ammoniak, 1444 kg Zinkoxyd (mit 50 Proc. Zink), 3245 kg Kochsalz und ein wenig Chlorkalium. Alles dies ist jedoch nur aus Laboratoriumsversuchen abgeleitet, da das Verfahren von Jurisch keine praktische Anwendung gefunden hat. Immerhin wollen wir aus seinem Aufsatze die Analyse der von ihm verarbeiteten Lauge mittheilen, welche in der Wittkowitzer Eisen- und Kupferhütte aus ungarischem Pyrit erhalten worden war. 1 Liter davon enthielt:

8,6 g	. . . . .	freie HCl
73,0 „	. . . . .	Na_2SO_4
3,6 „	. . . . .	K_2SO_4
16,9 „	. . . . .	NaCl
40,3 „	. . . . .	$ZnCl_2$
25,9 „	. . . . .	$FeCl_2$
3,1 „	. . . . .	Fe_2Cl_6
6,4 „	. . . . .	andere Substanzen.

Auch giebt Jurisch daselbst den Kupfer- und Zinkgehalt einer großen Anzahl von Pyritsorten.

Wigg, Steele und Wigg (Engl. Pat. Nr. 13722, 1884) mischen die Abfallslauge mit einer äquivalenten Menge von Chlorcalciumlauge aus dem Weldon'schen Chlorverfahren, wobei sich ein voluminöser Niederschlag von Gyps bildet, den man durch eine Filterpresse abscheidet und als „pearl-hardening“ zur Füllung von Papierzeug ꝛc. verkauft. Das Filtrat behandelt man mit Kalkmilch, oxydirt das niederfallende Ferrohydroxyd durch Einblasen von Luft oder Chlor, wäscht es in einer Filterpresse und erhält daraus durch Glühen Farben von verschiedener Schattirung. Nach einem anderen Patente von Wigg (Nr. 5620, 1885) soll man das Eisen mit Schwefelammonium niederschlagen und ein drittes Patent (Nr. 11129, 1885) beschreibt Apparate zu diesem Zwecke.

Das Patent von Bird (Engl. Pat. Nr. 12458, 1887) enthält nichts wesentlich Neues.

Andere Kupferextractionsverfahren.

P. Spence behauptet, daß man bei ſeinem mechaniſchen Röſtofen (vergl. S. 242) alles Kupfer bis auf 0,24 Proc. in löslicher Form, nämlich als Sulfat, erhalte, und dadurch die chlorirende Röſtung überflüſſig werde.

H. und Ch. N. Hills (Engl. Pat. Nr. 1021, 1878) trennen die groben und feinen Theile der Pyritabbrände durch Sieben. Das Feine wird in gewöhnlicher Art chlorirend geröſtet; das Grobe wird mit verdünnter Salzſäure oder Schwefelſäure ausgelaugt und das Kupfer dann durch Eiſen niedergeſchlagen.

Ein ähnliches Verfahren zur Gewinnung von Kupfer aus Pyritrückſtänden iſt ſchon früher von Jetzler beſchrieben worden (Dingl. polyt. Journ. **217**, 478; Wagner's Jahresber. f. 1876, S. 172). Er verarbeitete Pyrit von Borſa-Bánya (Marmaros, Ungarn), welcher nur 1,01 Kupfer enthielt. Die Abbrände dieſes Kieſes verwittern ſehr leicht beim Liegen an der Luft, und nach dem Abſieben des nicht verwitterten Kernes durch ein Sieb mit 10 Maſchen auf 1 qcm iſt das Kupfer mit heißer verdünnter Salzſäure von 2 bis 3° B. extrahirbar, wobei wahrſcheinlich das Eiſenchlorid wirkſam iſt, welches auf die niedrigeren Schwefelungsſtufen des Kupfers wirkt, indem es ſelbſt in Chlorür übergeht. Beim Auslaugen erhält man Löſungen von 16° B., welche neben dem Kupfer noch Silber, Blei, Aluminiumſulfat ꝛc. enthalten; aus ihnen werden die Metalle durch Bruchеiſen gefällt und der Niederſchlag entſprechend ſeinem Kupfer- und Silbergehalte an ein Hüttenwerk verkauft. Das Verfahren wies dort, ohne Verwerthung der (als Eiſenerz augenſcheinlich ſehr wenig werthvollen) Rückſtände einen ſehr geringen Reinertrag auf.

Ein anderes Verfahren zur „größtmöglichen Verwerthung von kupferarmen Kieſen“ iſt 1873 dem Baron Leithner in Oeſterreich patentirt worden (Dingl. polyt. Journ. **211**, 349). Man ſoll die Pyritabbrände, wie ſie aus den Schwefelſäurefabriken kommen, in einem an einen Eiſenhohofen angebauten, durch das Gichtgas geheizten Röſtofen mit 36 Proc. Kalkhydrat zuſammenſchmelzen, das Schmelzgut (welches bei Schmöllnitzer Erzen durchſchnittlich 49,5 Proc. Eiſen und 1,1 Proc. Kupfer enthalte) in dem Hohofen auf Roheiſen verſchmelzen, das nun 2,09 Proc. Kupfer enthalten ſoll, und dies Roheiſen zur Gewinnung von Cementkupfer verwenden, wobei ſein eigener Kupfergehalt mit verwerthet wird. Es ſcheint dieſer Vorſchlag jedoch nur im Stadium des Projectes geblieben zu ſein, und kann man deshalb über ſeine praktiſche Ausführbarkeit nicht urtheilen.

Einige engliſche Patente von Maſon (vom 4. und 6. Auguſt 1877, Nr. 2984, 2992, 2993) enthalten abſolut nichts Neues.

Die Patente von Hargreaves und Robinſon (Engl. Pat. Nr. 5601, 1886 und Nr. 3704, 1887) zur Extraction von Gold, Silber und Kupfer aus Pyrit können hier nur erwähnt werden.

Allgemeines.

Nach Hunt's Mineral Statistics für das Jahr 1874, S. 65, waren in diesem Jahre in Großbritannien vorhanden 22 Kupferextractionswerke auf nassem Wege, welche zusammen 329 000 Tons Abbrände (entsprechend etwa 450 000 Tons Pyrit) verarbeiteten. Zwei derselben arbeiteten auf Kupfervitriol, drei gingen bis zur Darstellung von Feinkupfer, die anderen verkauften ihr Erzeugniß an Kupferhütten. Die Gesammtproduction an Kupfer aus dieser Quelle schätzt Hunt (S. 24) auf 9000 Tons im Jahre 1874. Im Jahre 1882 betrug die auf Kupfer verarbeitete Menge von Abbränden 434 427 Tons, mit einem Gehalt von 15 300 Tons Kupfer.

Bei der Anlage einer Kupferextractionsfabrik muß man, um die sehr bedeutenden Massen von festen Substanzen und Laugen leichter transportiren zu können, die Niveauverhältnisse sorgfältig berücksichtigen. Zu Oker, zu Hebburn ꝛc. sind alle Apparate terrassenförmig angeordnet. Die Anordnung zu Oker ist von Bräuning a. a. O. durch Zeichnungen wiedergegeben worden. Oben befindet sich ein Beschickungsboden, dem die Abbrände und das Salz durch Hundeläufe zugeführt werden. Daran schließen sich zwei Kollermühlen, von denen jede täglich 15 Tons Erz und $2^1/_4$ Tons Salz auf 2 mm Korngröße zerkleinern kann. Durch Hunde wird das Erz den etwas tiefer liegenden Röstöfen zugeführt, welche durch wieder tiefer liegende Gasgeneratoren gefeuert werden. Unterhalb der Röstöfen folgen in drei absteigenden Terrainstufen die Laugereikästen, die Fällkästen für das Cementkupfer, und Reservoire für die Endlaugen, aus welchen sie durch Injectoren wieder gehoben und zur Auslaugung der Erze von Neuem verwendet werden.

Fünfzehntes Capitel.

Die Fabrikation der rauchenden Schwefelsäure (sächsisches oder Nordhäuser Vitriolöl, Oleum) und des Anhydrids.

Schon im dritten Capitel dieses Werkes ist eine Beschreibung der rauchenden Schwefelsäure gegeben, und diese als eine Mischung von Schwefelsäurehydrat $SO_2(OH)_2$ mit Pyroschwefelsäure, $SO_2(OH)-O-SO_2(OH)$ charakterisirt worden, welche Verbindung neuerdings fast ganz rein, als sogenanntes „festes Vitriolöl“ in den Handel kommt, während das gewöhnliche, flüssige Oleum eine Auflösung davon in Schwefelsäuremonohydrat ist.