universität innsbruck
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Die Metallurgie

Gewinnung und Verarbeitung der Metalle und ihrer Legirungen, in praktischer und theoretischer, besonders chemischer Beziehung

Die Lehre von den metallurgischen Processen im Allgemeinen und den Schlacken, die Lehre von den Brennstoffen und den feuerfesten Materialien als Einleitung, und die Metallurgie des Kupfers, des Zinks und der Legirungen aus beiden

Percy, John

Braunschweig, 1863

Specielle Metallurgie

urn:nbn:at:at-ubi:2-4695

SPECIELLE METALLURGIE.

Kupfer.

Physikalische Eigenschaften. Das Kupfer ist durch seine rothe Farbe vor allen anderen Metallen ausgezeichnet (nur gewisse Titanverbindungen, welche in den Hohöfen vorkommen, besitzen eine ähnliche Farbe) und einer hohen Politur fähig. Es krystallisirt im regulären System, und schiesst nach der Schmelzung zuweilen in massiven Octaëdern, zuweilen in Skeletten dieser Form oder tannenbaumähnlichen Gebilden, oft in erheblicher Grösse an. Das Kupfer besitzt einen hohen Grad von Dehnbarkeit und lässt sich dadurch leicht zu Blech und Draht verarbeiten. Kalt gehämmert oder gewalzt wird es hart und nimmt seine Weichheit erst durch Ausglühen wieder an; dabei ist es ohne Einfluss, ob das Kupfer bei diesem Anlassen rasch oder langsam abgekühlt wird. Auch die Zähigkeit des Kupfers ist bedeutend. Nach Sickingen trägt ein Kupferdraht[1]) von 0,00216 Durchmesser ein Gewicht von 151 Kilogramm, ohne zu reissen, nach Berthier riss ein Draht von 0,002 Durchmesser schon bei einer Belastung von 137,4 Klgr. Solche Bestimmungen haben jedoch wenig Werth, wenn sie nicht mit genauen Angaben über Temperatur, Reinheit und Gewinnung begleitet sind. Die specifische Wärme des Kupfers ist 0,09515 zwischen 0° und 100°C. (Regnault). Ueber die Ausdehnung des Kupfers stimmen die Angaben nicht ganz überein. Nach Troughton ist die lineare Ausdehnung für 1° C. 0,000019188. — Was das Verhalten in der Hitze betrifft, so schmilzt das Kupfer bei einer Temperatur, welche niederer ist, als der Schmelzpunkt des Goldes und höher als der des Silbers, zwischen 1000° C. und 1200°C. nach Pouillet's Bestimmungen, bei 1207° C. nach Guyton de Morveau, bei 1398 nach Daniell. Nach Minary entspricht die Gesammtwärme des geschmolzenen Kupfers im geringsten Fall 139 W.-E.

[1]) Berzelius, Traité de Chim. T. II, p. 519. 1846.

Vor dem Knallgasgebläse lässt sich das Kupfer mit Leichtigkeit verflüchtigen. In geschlossenen Gefässen dagegen ist es bei der hohen Hitze der Porzellanöfen beständig; denn als Berthier [1]) ein vorher bestimmtes Gewicht Kupfer in den Porzellanofen in Sèvres einsetzte, so verlor es während der ganzen Dauer des Brandes nicht über $^1/_2$ Proc. Bei der Temperatur unmittelbar vor dem Schmelzpunkt ist das Kupfer so spröde, dass es sich im Mörser pulvern lässt. Man zieht bekanntlich von dieser Erscheinung Nutzen, um in den Giessereien Kupferbarren zu zerbrechen; der Bruch des Kupfers ist alsdann säulenartig oder fasrig. Wenn man (im praktischen Sinne) reines Kupfer schmilzt und in eine Form giesst, ohne dass der Sauerstoff der Luft Zutritt hat, so sinkt bei der Abkühlung und Erstarrung der Metallspiegel ein und man erhält einen Block, ohne unganze Stellen. Die Umstände, unter welchen das Kupfer in der Form steigt, werden später erörtert werden.

Chemische Eigenschaften. Das Aequivalent des Kupfers ist 31,7. — Es giebt zwei Verbindungen des Sauerstoffs mit dem Kupfer, welche beide für den Metallurgen von Wichtigkeit sind. Eine rothe, das Kupferoxydul, und eine schwarze, das Kupferoxyd. Bei gewöhnlicher Temperatur hat der Sauerstoff keine Einwirkung auf das Kupfer, ob trocken oder feucht. Wenn aber neben dem Sauerstoff und der Feuchtigkeit Kohlensäure zugegen ist, so überzieht sich das Metall mit einem grünen Rost, welcher aus kohlensaurem Kupfer besteht und im gemeinen Leben Grünspan [2]) genannt wird. Wenn man das Kupfer bei Zutritt der Luft der Rothglühhitze aussetzt, so bildet sich ein dunkelfarbiger Glühspan, der leicht abspringt, wenn man das Metall in Wasser abkühlt oder hin und her biegt. Kupferblech verwandelt sich durch und durch zu Glühspan, wenn man diesen von Zeit zu Zeit wegnimmt, und es ist diese Glühspanbildung die Ursache eines bedeutenden Abgangs in den Blechwalzwerken. Er besteht aus Kupferoxydul, besitzt eine schwarzgraue Farbe, die er lediglich seiner grossen Dichtigkeit verdankt, einen krystallinischen Bruch und ist in dünnen Blättern mit schöner Rubinfarbe durchsichtig. Der Kupferglühspan, wie er sich vom Metall ablöst, kann lange Zeit in einer Muffel der Rothglühhitze ausgesetzt werden, ohne dass er sich höher oxydirt; wird er aber zuvor zerrieben, so schwillt er stark auf, und verwandelt sich rasch in Kupferoxyd. Erhitzt man fein zertheiltes Kupfer — so wie man es durch Fällung von Kupfersalzen durch Eisen oder durch vorsichtige Reduction von Kupferoxyd mit Wasserstoff erhält — so wird es noch unterhalb der Rothglühhitze rasch oxydirt.

Das Kupferoxydul. Das Kupferoxydul (Cu_2O) krystallisirt im regelmässigen System, schmilzt bei der hohen Rothglühhitze und bildet sich stets, wenn metallisches Kupfer in der Luft oder in Berührung mit

---

[1]) Traité des Essais T. II, p. 395. — [2]) Davon verschieden ist das unter dem Namen Grünspan (ursprünglich spanisches Grün) im Handel vorkommende essigsaure Kupfer.

Kupferoxyd geglüht wird. Das Kupferoxydul wird leicht reducirt durch Wasserstoff, Kohlenoxyd, Kohle, organische Substanzen und Metalle von grosser Verwandtschaft zum Sauerstoff, wie Zink und Eisen. In der Glühhitze verwandelt es sich, wenn fein zertheilt, rasch in Oxyd. Schwefelsäure zerlegt es in metallisches Kupfer, welches niederfällt, und Kupferoxyd, welches sich auflöst. Salpetersäure verwandelt es in Oxyd, ausser bei zu grosser Verdünnung oder Kälte. Es löst sich in Chlorwasserstoff und in Ammoniak; in letzterem zu einer farblosen Flüssigkeit, welche sich an der Luft bläut. Bekanntlich ist das Kupferoxydul der färbende Stoff des Rubinglases.

Das Kupferoxyd. Das Kupferoxyd (CuO) ist die Basis der gewöhnlichen Kupfersalze. Es schmilzt nach Berthier in der Weissglühhitze, und wird ebenso leicht und durch dieselben Körper reducirt, wie das Oxydul. Nach Favre und Mauminé [1]) entwickelt Kupferoxyd bei dem Schmelzpunkt des Kupfers Sauerstoff in einem regelmässigen Strome, welcher, einmal unterbrochen, selbst bei gesteigerter Hitze nicht wieder erscheint. In vier Versuchen schwankte der Sauerstoffverlust zwischen 8,0 und 8,2 Proc., wobei ein geflossener, schwarzer Rückstand blieb von der Zusammensetzung $2Cu_2O + CuO$. Schon früher hat der Verfasser beobachtet, dass Kupferoxyd in einem Thontiegel im Probirofen erhitzt zu einer braunen Masse zusammensintert; er glaubte nur damals die Reduction den aus dem Feuer entwickelten Gasen zuschreiben zu müssen. — Kupferoxyd löst sich in Ammoniak mit tiefblauer Farbe, die sich aber erst bei Gegenwart von etwas kohlensaurem Ammoniak rascher entwickelt.

Kupferoxydul und Kieselerde. Berthier stellte Verbindungen des Kupferoxyduls mit der Kieselerde dar durch Erhitzen eines Gemisches von Quarzsand, Kupferoxyd, und so viel metallischem Kupfer, als zur Bildung von Oxydul nöthig, und zwar in folgenden Verhältnissen:

1.	3 Aeq.	Kupferoxydul	(82,3)	mit	1 Aeq.	Kieselerde	(17,7)
2.	2 „	„	(69,9)	„	2 „	„	(30,1)
3.	1 „	„	(60,7)	„	1 „	„	(39,3)

Nro. 1. Gab eine homogene Masse, die sich leicht vom Tiegel löste und teigartig geschmolzen, compact, zähe, etwas metallglänzend, rothbraun, von hellrothem Strich war.

Nr. 2. Die geschmolzene Masse mit feinen Blasen durchsetzt, von unebenem Bruch und tiefroth violetter Farbe. Diese Probe muss sehr dünnflüssig gewesen sein, da sie theilweise vom Tiegel eingesaugt war.

Nr. 3. Ungeschmolzen, stark erweicht, zähe und luckig; von theils mattem, theils glänzendem Bruch. Ein Theil der Quarzkörner war an die Oberfläche gestiegen.

Als R. Smith 3 Aeq. Kupferoxydul (1400) mit 2 Aeq. Kieselerde (600) bei starker Hitze im Graphittiegel zusammenschmolz, erhielt er eine

[1]) Berzelius, Jahresber. 1846, S. 184.

gefrittete, aber nicht geschmolzene Masse von der Farbe des Kupferoxyduls.

Kupferoxyd und Kieselerde. Beim Zusammenschmelzen von 3 Aeq. Kupferoxyd (0,421 Gr.) mit 4 Aeq. Kieselerde (0,579 Gr.) erhielt Berthier eine halbgeflossene, blutrothe Schlacke, also war das Oxyd wahrscheinlich zu Oxydul reducirt. Bei der Wiederholung dieses Versuchs mit 1160 Kupferoxydul und 840 Kieselerde erhielt R. Smith eine der aus Kupferoxyd und Kieselerde erhaltenen sehr ähnliche gefrittete Masse, an der Oberfläche schwarz, an den Seiten, wo sie den Tiegel berührte, orange. Um festzustellen, ob nicht etwa die Gase des Ofens zur Reduction des Kupferoxyds beigetragen haben, mischte man 3 Aeq. (580) Kupferoxyd und 2 Aeq. (440) Kieselerde und glühte diese Mischung in offener Platinschale in der Muffel $3^1/_2$ Stunde in der Rothglühhitze. Während des Glühens vernahm man ein Geräusch wie von Gasblasen in einer dickflüssigen Masse. Das Schmelzproduct löste sich in einem Stück von dem Platin los; es war ziemlich compact, halb geflossen, undurchsichtig, im Innern braunroth, an der Oberfläche schwarz; sie hatte die Platinschale etwas angegriffen. Als man die Hälfte der Masse weitere $5^1/_2$ Stunden glühte, änderte sich nichts Wesentliches. Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Kieselerde das Kupferoxyd bei hohen Temperaturen nicht gegen Reduction schützt.

Kupferoxyde, Thonerde, Kieselerde und Borsäure. Das Verhalten der Oxyde des Kupfers gegen Thon- und Kieselerde ist von Berthier, R. Smith und dem Verfasser untersucht worden. Sie erhitzten folgende Mischungen:

Nr.	Kupferoxydul		Thonerde		Kieselerde		
	Aequiv.	Gew.-Thl.	Aequiv.	Gew.-Thl.	Aequiv.	Gew.-Thl.	
1.	3	1200	1	280	2	520	Smith
2.	3	60,0	1	14,4	2	25,6	Berthier
3.	1	240	1	133	1	102	Percy
	Kupferoxyd		Thonerde		Kieselerde		
	Aequiv.	Gew.-Thl.	Aequiv.	Gew.-Thl.	Aequiv.	Gew.-Thl.	
4.	3	120	1	52	2	92	Smith
	Kupferoxydul		Kupferoxyd		Borsäure		
	Aequiv.	Gew.-Thl.	Aequiv.	Gew.-Thl.	Aequiv.	Gew.-Thl.	
5.	1	17,38	—	—	4	29,44	Berthier
6.	—	—	1	9,91	2	14,72	„
7.	—	—	3	240	2	140	Smith

Nr. 1. $1^1/_2$ Stunden im Graphittiegel bei hoher Temperatur geglüht, gab eine glasige, poröse Schlacke von schmutziger Orangefarbe und einen porösen Kupferkönig von 550 Gew.-Thln. — Dieselbe Mischung fünf Stunden bei der höchsten Temperatur der Muffel geglüht war gefrittet. In diesem Zustande, möglichst von den anhängenden Theilen des Tiegels befreit, in einem Cornwalltiegel der Weissglühhitze ausgesetzt, gab sie ein durchgeschmolzenes Product von einer ins Grüne ziehenden Orangefarbe.

Nr. 2. Die Mischung wurde in einem lutirten Tiegel stufenweise auf die Hellrothglühhitze gebracht. Das Product war gut geflossen, blasenfrei, undurchsichtig und orangeroth.

Nr. 3. Gab eine compacte, blasenfreie Masse von schwach muschligem Bruch, sehr spröde, selbst in dünnen Splittern undurchsichtig, von schöner, siegellackrother Farbe.

Nr. 4. Die Mischung wurde ebenso erhitzt wie bei der Wiederholung des Versuchs Nr. 1; sie gab eine geflossene, dichte Masse von derselben Farbe.

Nr. 5. Schmolz leicht und sehr dünnflüssig, und gab eine dichte, harte, zähe, undurchsichtige, zinnoberrothe Masse von unebenem, etwas glänzendem Bruch.

Nr. 6. Schmolz leicht ohne Aufschäumen und erschien nach dem Schmelzen fest, undurchsichtig, von rothbrauner Farbe mit blaurothen Flecken. Enthielt Blasenräume mit theilweise rothen und theilweise blauen, glänzenden Prismen. Es scheint, dass ein Theil des Kupferoxyds zu Oxydul reducirt wurde.

Nr. 7. Schmolz im Cornwalltiegel in der rothglühenden Muffel in etwa 20 Minuten zu einem im durchgehenden Licht dunkelgrünen, im auffallenden Licht blau irisirenden Glas.

Halbschwefelkupfer. Das Kupfer hat eine sehr ausgesprochene Verwandtschaft zum Schwefel. Schwefelblüthe und Kupferdrehspäne verbinden sich bei der Rothglühhitze unter Feuererscheinung zu Halbschwefelkupfer. Dieses lässt sich leicht im Grossen darstellen, wenn man Schwefelstücke auf stark rothglühendes Kupfer wirft, oder Kupferhammerschlag und Schwefel erhitzt. Man erhält es so in dichter Form mit körnigem oder muschligem Bruch, oft säulenartig absetzend, von schwarzer, ins Blaugraue ziehender Farbe mit schwachem Metallglanz. Es lässt sich leicht zerreiben und schmilzt leichter als Kupfer, ohne (wie der Bleiglanz) den Tiegel zu durchlöchern. Bei Abschluss der Luft erhitzt, verändert es sich nicht. Sein specif. Gewicht ist 5,9775 (Karsten).

Halbschwefelkupfer und andere Schwefelmetalle. Das Halbschwefelkupfer hat nach Berthier[1]) eine grosse Verwandtschaft zu anderen Schwefelmetallen, mit welchen es durch Zusammenschmelzen leicht

[1]) Traité des Essais T. II, p. 406.

Doppelverbindungen eingeht, wie die folgenden Untersuchungen von Berthier, R. Smith und Baker zeigen.

Nr.		Zusatz		Halbschwefelkupfer			
		Gew.-Thl.	Aeq.	Gew.-Thl.	Aeq.		
1.	Schwefelbarium .	45	—	55	—	Berthier	
2.	Schwefelcalcium .	33	—	67	—	„	
3.	Einf. Schwefeleisen	1109	2	1000	1	Baker	im Laboratorium des Verfassers.
4.	„ „	176	1	320	1	Smith	
5.	Dop. Schwefeleisen	1513	2	1000	1	Baker	

Nr. 1. Dicht, brüchig, blättrig, von hellgrauer Farbe, dem Bleiglanz ähnelnd.

Nr. 2. Blasig, von krystallinischem Bruch; einer blauen, metallischen ins Graue ziehenden Farbe einigermaassen dem Schwefelantimon ähnlich.

Nr. 3. Die Mischung wurde in einem bedeckten Tiegel der strengen Rothglühhitze ausgesetzt und in die geschmolzene Masse Schwefelstückchen eingetragen. Nach dem Erkalten bildete die Masse, welche um 67 Gew.-Thle. zugenommen hatte, zwei scharf getrennte Schichten; eine obere gelb und metallglänzend, und eine untere dem einfachen Schwefeleisen ähnliche. Als man das Ganze unter fortgesetztem Zugeben von Schwefel umschmolz, und während des Schmelzens umrührte, erhielt man ein homogenes, sprödes Product von einer Farbe zwischen Messing und Bronze, welches 29,6 Proc. Schwefel enthielt; die Formel $Cu_2S + 2FeS$ verlangt 28,7 Proc. Schwefel.

Nr. 4. Im bedeckten Tiegel geschmolzen. Das Product wog 450 Gew.-Thle. und hatte mithin 46 Gew.-Thle. verloren. Es war von körnigem Bruch, mit zahlreich eingesprengten Kupferkörnern und Kupferfäden in den Blasenräumen, von dunkelblaugrauer Farbe, und glich dem im englischen Kupferprocess unter dem Namen „blue metal“ bekannten Stein.

Nr. 5. Bei strenger Rothglühhitze 20 Minuten lang im lutirten Tiegel geschmolzen. Das Product, ähnlich Nr. 3, wog 2160 Gew.-Thle. und enthielt 30,4 Proc. Schwefel. Vollkommene Reduction des Doppelt- zu Einfach-Schwefeleisen, sowie vollkommene Reinheit der Producte vorausgesetzt, hätte der Verlust, welcher 353 Gew.-Thle. betrug, 403 Gew.-Thle. sein müssen.

Halbschwefelkupfer bei Luftzutritt geglüht. Erhitzt man feinzerriebenes Halbschwefelkupfer bei Luftzutritt unter fortgesetztem Umrühren langsam auf die beginnende Rothgluth, so oxydiren sich beide Bestandtheile: das Kupfer zu Kupferoxyd, ein Theil des Schwefels zu Schwefelsäure, die sich mit ersterem verbindet, und der Rest des Schwefels

zu schwefliger Säure, die entweicht. Setzt man die Röstung bei einer Temperatur fort, wobei sich das schwefelsaure Kupfer noch nicht zersetzt, bis die Entwickelung von schwefliger Säure aufhört, so bleibt ein Gemisch von Kupferoxyd mit schwefelsaurem Kupfer zurück. Bei starker Rothglühhitze wird auch dieses vollständig zersetzt, die Schwefelsäure verflüchtigt sich, zersetzt sich theilweise in schweflige Säure und Sauerstoff und es bleibt nichts als Kupferoxydul.

Die Wissenschaft verdankt Plattner interessante Untersuchungen über die Theorie dieser Vorgänge.

1. Als derselbe 2 Vol. schweflige Säure mit 5. Vol. atmosphärischer Luft durch ein mässig rothglühendes Glasrohr streichen liess, so wurde keine Schwefelsäure gebildet, gleichviel ob Feuchtigkeit zugegen war oder nicht.

2. Dies geschah erst als er eine Spirale von Platindraht in das Rohr schob, und zwar auch bei Abwesenheit von Feuchtigkeit. Das Resultat blieb gleich, wenn man das Platin durch Gold oder Kupfer ersetzte; keines dieser Metalle erlitt jedoch Veränderung.

3. Als er in die Röhre feinzertheiltes (niedergeschlagenes) metallisches Kupfer brachte, so bildete sich bei beginnender Rothgluth Kupferoxydul und schwefelsaures Kupfer, während am offenen Ende des Rohrs sich nur ein schwacher Geruch von schwefliger Säure wahrnehmen liess.

4. Unter gleichen Umständen wurde Kupferoxydul unter fast vollständiger Verschluckung der schwefligen Säure in Kupferoxyd und dieses in schwefelsaures Kupfer verwandelt. Ebenso

5. das Kupferoxyd in schwefelsaures Kupfer.

6. Als er trockne schweflige Säure mit gänzlichem Ausschluss der atmosphärischen Luft durch das Glasrohr über glühendes Kupferoxydul leitete, so erhielt er nach dem Erkalten eine schmutzigrothe Masse, woraus Wasser ziemlich viel schwefelsaures Kupfer auszog. Auch hier wurde die schweflige Säure vollständig verschluckt, nur zeigte sich neben dem Oxyd in der Röhre ein Sublimat von Schwefel. Plattner erhielt dasselbe Sublimat unter gleichen Umständen von Zink-, Blei- und Eisenoxyd, und schliesst daraus, dass die schweflige Säure durch den blossen Contact mit diesen Körpern in Schwefelsäure und Schwefel zerfällt.

7. Durch Hinüberleiten von trockner schwefliger Säure über feinzertheiltes Kupfer in dem Glasrohre bei Ausschluss der atmosphärischen Luft schien zwar die Glühfarbe des Kupfers sich zu erhöhen, aber ohne nachweisbare Zersetzung der schwefligen Säure; nur gab das Kupfer nachher eine sehr kleine Menge schwefelsaures Kupfer an Wasser ab.

8. Bei Wiederholung desselben Versuchs (7.) mit Zusatz von eisenfreiem Quarz bildete sich anfangs Schwefelsäure, und zeigte sich Absatz von Schwefel in dem Rohr. Daraus ergiebt sich das wichtige Resultat, dass die schweflige Säure durch den Contact, selbst mit ganz indifferenten Körpern, in Schwefel und Schwefelsäure zersetzt wird.

Die Folgerungen, welche Plattner aus diesen Beobachtungen über die Röstungen zieht, sind die folgenden: Bei dem Erhitzen und Umrühren von feinzertheiltem Halbschwefelkupfer bildet sich anfangs Kupferoxydul und schweflige Säure. Diese schweflige Säure setzt sich unter Contactwirkung (8.), theilweise auf Kosten des Luftsauerstoffs, in Schwefelsäure um, die ihrerseits mit einem andern Antheil des Sauerstoffs sofort oxydirend auf das Kupferoxydul (wahrscheinlich auch etwaige Reste von Halbschwefelkupfer) einwirkt, indem sich ein Theil derselben mit dem entstandenen Kupferoxyd verbindet, und ein anderer Theil unter Entwickelung von schwefliger Säure zersetzt. Diese schweflige Säure entweicht, oder verwandelt sich wie anfangs unter dem Einfluss des Luftsauerstoffs in Schwefelsäure. So lange die Entwickelung der schwefligen Säure andauert, kann die Umwandlung des Kupferoxyduls in Kupferoxyd nicht beendet sein, und es muss das Product der Röstung nach der Oxydation des Halbschwefelkupfers neben Kupferoxyd und schwefelsaurem Kupfer auch 20 bis 30 Proc. Kupferoxydul enthalten. Bei höheren Temperaturen zersetzt sich endlich das schwefelsaure Kupfer unter Entwickelung von Schwefelsäure und ihren Zersetzungsproducten, d. i. schweflige Säure und Sauerstoff, welcher letztere sich nach Plattner an der Oxydation des Kupferoxyduls betheiligen dürfte. Ob nicht bei dieser höheren Temperatur eher die Schwefelsäure sich mit dem Kupferoxydul zu Kupferoxyd und schwefliger Säure umsetzt, ist indessen die Frage. Die entwickelte wasserfreie Schwefelsäure bildet mit den Wasserdämpfen, welche bei der Röstung stets zugegen sind, die weissen Dämpfe, wie man sie reichlich entweichen sieht.

Halbschwefelkupfer und Oxyde des Kupfers. Es kann als allgemeine Regel gelten, dass das Halbschwefelkupfer mit Kupferoxydul, Kupferoxyd oder schwefelsaurem Kupfer innig, und zwar in dem Verhältniss gemischt, dass der Schwefel und Sauerstoff zu gleichen Gewichten wie in der schwefligen Säure vorhanden sind — bei der Hitze des schmelzenden Kupfers in metallisches Kupfer und schweflige Säure zerfällt. Man begreift daher, dass Halbschwefelkupfer durch Hitze und Luft allein zu Kupfer reducirt wird, denn es braucht nur vorher so lange geröstet zu werden, bis Sauerstoff und Schwefel in jenem Verhältniss vorhanden sind. Hat die Röstung diese Grenze überschritten, so bleibt ein entsprechender Antheil an Kupferoxyd oder Kupferoxydul. Umgekehrt bleibt bei zu schwacher Röstung, also Ueberschuss von Schwefel, eine entsprechende Menge von Schwefelkupfer. Wie sich dies im Einzelnen bei den wechselnden Verhältnissen von Schwefel und Sauerstoff verhält, ergiebt sich aus nachstehenden Formeln:

1. $Cu_2S + 2\,Cu_2O = 6\,Cu + SO_2$
2. $Cu_2S + 2\,CuO = 4\,Cu + SO_2$
3. $Cu_2S + 3\,CuO = 3\,Cu + Cu_2O + SO_2$
4. $Cu_2S + 6\,CuO = 4\,Cu_2O + SO_2$

5. $Cu_2S + CuO,SO_3 = 3Cu + 2SO_2$
6. $Cu_2S + 2CuO,SO_3 = 2Cu_2O + 3SO_2$
7. $Cu_2S + 4CuO,SO_3 = 6CuO + 5SO_2$

Die meisten dieser Reactionen hat Baker im Laboratorium des Verfassers bestätigt, soweit dies bei derartigen Versuchen überhaupt möglich ist, wo verschiedene Einflüsse (namentlich die Substanz des Tiegels und dergleichen) die Genauigkeit beeinträchtigen. Wie weit die Uebereinstimmung der Theorie und des Versuchs geht, zeigen die Proben mit folgenden Mischungen:

Nr.		Aequiv.	Gew.-Thle.	Halbschwefelkupfer		
				Aequiv.	Gew.-Thle.	
1.	Kupferoxyd . . .	2	1796	1	1000	Baker
2.	„ . . .	2	1000	1	1000	„
3.	Schwefels. Kupferoxyd	1	500	1	500	„

Bei Nr. 1 wog das regulinische Kupfer 2301, nach der Theorie sollten 2391 Gewichtstheile erhalten werden.

Bei Nr. 2 verlangt die Theorie 1596 und wurden gefunden 1295 Gew.-Thle., dabei zeigte sich jedoch eine dünne Schicht Schwefelmetall im Tiegel. Bei

Nr. 3 verlangt die Theorie 596, der Versuch gab 516 Gewichtstheile.

R. Smith hat die Einwirkungen einer Reihe von Eisen-, Mangan- und Bleiverbindungen theilweise mit Kieselerde auf das Kupfer in der Glühhitze im Laboratorium des Verfassers studirt.

Kupfer und Bleioxyd. Aus Mischungen von Kupfer mit Bleioxyd in folgenden Verhältnissen:

Nr.	Kupfer		Bleioxyd	
	Aequiv.	Gew.-Thle.	Aequiv.	Gew.-Thle.
1.	4	320	1	280
2.	2	320	1	560
3.	1	320	1	1120
4.	1	320	2	2240
5.	1	160	3	1680
6.	1	64	6	1344

erhielt man dreierlei Producte: Kupfer als Metall, Schwefelkupfer (Stein) und ein sauerstoffhaltiges, welches als Schlacke bezeichnet werden mag.

Nr. 1. Gab eine Schlacke und einen Regulus. Die Schlacke war dicht, undurchsichtig, rothbraun; der Regulus wog 340 Gew.-Thle., war spröde, auswendig kupferfarbig, auf dem Bruch grauroth und faserig; er enthielt 90,7 Proc. Kupfer.

Nr. 2. Hier schichtete man die Glätte über das Kupfer, und erhitzte langsam bis zur Hellrothglühhitze. Man erhielt eine Schlacke, äusserlich dunkelgrau, mit nadelförmigen Krystallen, auf dem Bruch rothbraun, undurchsichtig glasig; ferner einen Regulus von 340 Gewichtstheilen, welcher spröde, äusserlich kupferroth, auf dem Bruch dunkel bleigrau war. Er enthielt 83,18 Proc. Kupfer. Bei

Nr. 3 war die Schlacke äusserlich dunkelgrau, etwas metallglänzend, mit Gruppen von nadelförmigen Krystallen; auf dem Bruch rothbraun, nach oben fast schwarz. Der Regulus wog 321, war äusserlich kupferroth, auf dem Bruch dunkelbleigrau und körnig; er enthielt 72,8 Proc. Kupfer.

Bei Nr. 4 war die Schlacke sehr ähnlich der von Nr. 3. Der Regulus wog 320, war äusserlich kupferroth, aber dehnbarer als von Nr. 3. Auf dem Bruch seidenartig fasrig und bleigrau. Bei Wiederholung des Versuchs mit gekörntem Kupfer ergaben sich gleiche Resultate, nur wog der Regulus 373 Gewichtstheile und enthielt 24,66 Proc. Kupfer. Bei

Nr. 5 war die Schlacke an der Oberfläche dunkelgrau, metallglänzend, der untere Theil glasig und dunkelbraun. Der obere Theil (etwa $^3/_4$ des Ganzen) war körnig, theilweise faserig krystallinisch; ohne Glanz, braun, bis hell olivenfarbig, theilweise schwarz, in dünnen Splittern durchsichtig. Der Regulus bestand aus zwei Schichten. Die obere war hart, von faserigem Bruch, und dem Ansehen nach reich an Kupfer. Die untere weich und bleiartig; Kupfergehalt 29,2 Proc.

Nr. 6. Gab eine glasige, halbdurchsichtige, dunkelbraune Schlacke; der Regulus bleiartig, homogen, enthielt 12,3 Proc. Kupfer.

Man sieht aus diesen Versuchen, welche gut mit denen von Berthier[1]) übereinstimmen, dass, wenn Kupfer mit Silberglätte erhitzt wird, sich stets Kupferoxydul bildet; dasselbe findet statt, wenn man statt Kupfer Kupferoxyd nimmt. Der Unterschied in dem theoretisch berechneten und in dem gefundenen Gewicht des Regulus ist bei den sechs Versuchen:

12,75 — 0,5 — 52,9 — 0,5 — 29,4 — 0,77 Gew.-Thle.

Kupfer und schwefelsaures Blei. R. Smith behandelte Kupfer mit schwefelsaurem Blei im Verhältniss von:

1. 2 Aeq. Kupfer (320 G.-Th.) mit 1 Aeq. schwefelsaurem Blei (760 G.-Th.)
2. 1 „ „ (160 „) „ 1 „ „ „ (760 „)

[1]) Traité des Essais T. I, p. 385.

1. Die Einwirkung beginnt mit der starken Rothglühhitze, ist aber sehr energisch, und mit Entwickelung von schwefliger Säure begleitet. Das Product war eine dichte, undurchsichtige, rothbraune Schlacke; an der Oberfläche schwarz, an dem unteren Theil orangefarbig. Berthier erhielt bei einem ähnlichen Versuch eine Schlacke von der Farbe des Zinnobersiegellacks.

2. Wenig verschieden von Nr. 1, frei von Kupferkörnern.

Kupfer und Eisenoxyd. Beim Erhitzen einer innigen Mischung von zerriebenem Blutstein und dünngeschabtem Kupfer im Verhältniss von:

2 Aeq. Kupfer (64 Gew.-Thle.) mit 1 Aeq. Eisenoxyd (80 Gew.-Thle.)

in der Muffel oder im bedeckten Tiegel 1 Stunde lang, bildete sich eine zusammenhängende, schwarze, oberflächlich oxydirte und sehr spröde Metallmasse. Bei gleichen Aequivalenten war das Resultat ähnlich; ebenso bei

Kupfer und Manganhyperoxyd. Man erhitzte Kupfer mit Braunstein in den Verhältnissen

1. 1 Aeq. Kupfer (64) mit 2 Aeq. Manganhyperoxyd (200)
2. 2 „ „ (64) „ 1 „ „ (50)

Nach Berthier wird das Uberoxyd des Mangans in Oxydul reducirt und bei Hinzufügen von etwas Glas eine leichtflüssige Schlacke gebildet, welche Kupferoxydul und Manganoxydul enthält.

Kupferoxyd und Blei. Beim Erhitzen des Kupferoxyds mit metallischem Blei in den Verhältnissen:

1. 2 Aeq. Kupferoxyd (800 Gew.-Th.) mit 1 Aeq. gekörntem Blei (1040 Gew.-Th.)
2. 3 „ „ (480 „) „ 2 „ „ „ (832 „)
3. 1 „ „ (400 „) „ 1 „ „ „ (1040 „)

ergab sich Folgendes. Nr. 1 schmolz rasch zu einer undurchsichtigen, krystallinischen, dunkeln, etwas metallglänzenden Schlacke. Nr. 2 bildete eine Schlacke und einen Metallkönig. Die Schlacke undurchsichtig und rothbraun, theilweise glasig. Der Metallkönig wog 460 Gewichtstheile, war äusserlich kupferroth, auf dem Bruch bleigrau und enthielt 71,9 Kupfer. Bei Nr. 3 erhielt man einen König von 343 Gew.-Thln., und eine rothbraune Schlacke. Bei Wiederholung des Versuchs war die Schlacke glasig und röther als vorher und der König 180 Gewichtstheile schwerer, bleiähnlich von fasrigem Bruch und enthielt 66,5 Proc. Kupfer.

Kupferoxydul und Bleioxyd. Beim Erhitzen von Kupferoxydul mit Bleioxyd im Verhältniss von:

1. 1 Aeq. Kupferoxydul (720 G.-Th.) mit 1 Aeq. Bleioxyd (1120 G.-Th.)
2. 1 „ „ (720 „) „ 2 „ „ (2240 „)

schmolz die Mischung Nr. 1 bei schwacher Rothgluth, und bildete eine krystallinische, tief rothbraune Masse, welche den Tiegel sehr rasch durchlöcherte. Aehnlich verhielt sich die Mischung Nr. 2. Es folgt aus diesen Versuchen, dass das Kupferoxydul unter diesen Umständen nicht oxydirt wird, da sonst metallisches Blei hätte auftreten müssen.

Kupferoxyd und Bleioxyd. Beim Erhitzen von Kupferoxyd mit Bleioxyd in den Verhältnissen:

1. 1 Aeq. Kupferoxyd (400 Gew.-Th.) und 1 Aeq. Bleioxyd (1120 Gew.-Th.)
2. 1 „ „ (200 „) „ 2 „ „ (1120 „)

schmolz Nr. 1 zu einer dichten, harten, matten Schlacke mit schwarzer, krystallinischer, metallglänzender Oberfläche. Die Farbe des Bruchs ging von unten nach oben aus dem Braunen ins Schwarze über. Nr. 2 bildete eine krystallinische, glänzende, dunkelgrüne, weichere Schlacke von glatter, schwarzer, metallglänzender Oberfläche.

Kupferoxyd mit Schwefelblei in den Verhältnissen

Nr.	Kupferoxyd		Schwefelblei	
	Aequiv.	Gew.-Thle.	Aequiv.	Gew.-Thle.
1.	1	400	1	1200
2.	3	600	2	1200
3.	2	800	1	1200
4.	3	1000	1	1000
5.	4	800	1	600

geschmolzen gaben folgende Resultate:

Nr. 1. Schmolz unter Aufschäumen; es bildete sich eine glasige, undurchsichtige, schwarze Schlacke und ein Metallkönig 705 Gew.-Thle. schwer von dunkelgrauem, krystallinischem Bruch, geschmolzenem Bleiglanz ähnlich. Der Versuch wurde mit der Hälfte der Mischung wiederholt, und gab einen König von 302 Gew.-Thln. mit 47,13 Proc. Kupfer. (Berthier will bei diesem Versuch eine Schlacke von schön rother Farbe erhalten haben.)

Nr. 2. Schmolz unter Aufschäumen, und gab eine klare, undurchsichtige, braunrothe Schlacke und einen, ins Violette ziehenden, bleigrauen König von 710 Gew.-Thln. und 71,04 Proc. Kupfer. Dem unteren Ende desselben haftete etwas weiches Blei an.

Nr. 3. Schmolz unter starkem Aufbrausen zu einer dichten, harten, spröden, undurchsichtigen Schlacke von siegellackrother Farbe, worunter sich ein vom Purpurnen ins Graue ziehender Stein befand, welchem der

Regulus sehr fest anhing. Dieser war aussen kupferroth, auf dem Bruch rothgrau, matt, von dichtem Korn und spröde unter dem Hammer. Der Stein wog 258 Gewichtstheile, der Metallkönig 307 Gewichtstheile und enthielt 97,4 Proc. Kupfer.

Nr. 4. Schmolz mit schwachem Aufschäumen. Unter der braunrothen Schlacke befand sich ein kupferähnlicher König von 140 Gewichtstheilen mit 99 Proc. Kupfer.

Nr. 6. Gab nach dem Schmelzen, nach ebenfalls schwachem Aufbrausen eine ähnliche Schlacke wie Nr. 4, und einen ähnlichen König von fasrigem Bruch, 162 Gew.-Thln. und 96,7 Proc. Kupfergehalt.

Kupferoxydul mit Eisenoxyd und Kieselerde. Durch Schmelzen eines innigen Gemisches von 3 Aeq. Kupferoxydul (1296 Gewichtstheile), 3 Aeq. Schwefeleisen (786) und 1 Aeq. Kieselerde (276) bei einer hohen Temperatur im feinkörnigen Tiegel erhielt man neben einer glasigen, undurchsichtigen Schlacke ein dem Halbschwefelkupfer sehr ähnliches Product von 1330 Gewicht. Die Bildung von Halbschwefelkupfer setzt die Bildung von dreibasischem, kieselsaurem Eisenoxyd und ein Gewicht des Halbschwefelkupfers von 1440 voraus, was von dem Gefundenen nicht allzuweit abweicht. Diese für den Kupferprocess wichtige Reaction lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$3\,Cu_2O + 3\,FeS + SiO_3 = 3\,Cu_2S + 3\,FeO,SiO_3.$$

Bei der Wiederholung des Versuchs im Graphittiegel entstand eine ähnliche Schlacke, aber mit moosartigem Kupfer in den Blasenräumen.

Halbschwefelkupfer und Wasserstoff. Nach Berthier [1]) und Heinrich Rose [2]) verändert sich das Halbschwefelkupfer durch den Wasserstoff in der Glühhitze nicht. Als A. Dick im Laboratorium des Verfassers vollkommen trocknen Wasserstoff in einer böhmischen Glasröhre über Halbschwefelkupfer bei einer Temperatur leitete, bei der das Glas erweichte, entwickelte sich etwas weniges Schwefelwasserstoff, und der Rückstand erschien an der heissesten Stelle des Rohrs etwas kupferartig.

Halbschwefelkupfer und Wasserdampf. Zur Untersuchung der Einwirkung des Wasserdampfs auf das Halbschwefelkupfer bei hohen Temperaturen verschaffte man sich das letztere durch wiederholtes Zusammenschmelzen von galvanisch niedergeschlagenem Kupfer mit Schwefel. Man brachte das Halbschwefelkupfer in ein Porzellanschiffchen (an dessen Boden etwas Asbest mit Platindraht befestigt war, um das Anhängen zu verhindern) in ein mit einer Mischung von feuerfestem Thon und Asbest beschlagenes Prozellanrohr, und setzte dieses in einem für die Weissgluth geeigneten Ofen ein. Nachdem das Rohr glühend geworden, liess man Dampf durchstreichen und schob das Schiffchen allmälig an

---

[1]) Traité des Essais T. II, p. 402. — [2]) Berzelius, Jahresber. 1827, S. 110.

die heisseste Stelle vor. Es entwickelte sich zunächst mit etwas schwefliger Säure gemischtes Schwefelwasserstoffgas, welches freien Schwefel absetzte. Nach einiger Zeit liess die Entwickelung dieser Gase fast bis zum Verschwinden oder gänzlich nach. Im Ganzen erhielt man das Rohr $^3/_4$ Stunden lang nahe auf der Weissglühhitze unter fortwährendem Durchleiten von Wasserdampf, worauf man das Schiffchen allmälig zurückzog und erst herausnahm, als die Temperatur auf 100° C. gesunken war. Es enthielt Kügelchen von geschmolzenem Halbschwefelkupfer, deren Oberfläche mit Ausblühungen von metallischem Kupfer überzogen war. Bei späteren Wiederholungen des Experiments erhielt man sogar das metallische Kupfer in einer beträchtlichen Anzahl von Körnern.

Im Jahre 1837 beschäftigte sich Regnault mit diesem Gegenstande. Er fand, dass der Wasserdampf bei der Rothglühhitze das Halbschwefelkupfer nur schwach zersetzt, indem sich geringe Mengen von Schwefelwasserstoff und Kupfer bilden.

Bei der Weissglühhitze dagegen ist die Zersetzung energisch. Es entwickelt sich reichlich Wasserstoff neben Schwefelwasserstoff und Tropfen von Schwefel verdichten sich in dem Rohr. Nach 7 Stunden war die Reduction vollständig, und blieb ein glänzender Kupferkönig. Da nach seinen Beobachtungen Schwefelwasserstoff nur eine sehr theilweise Zersetzung erfährt, und der Wasserdampf diese nicht befördern kann, so vermuthet Regnault, dass die Zersetzbarkeit des Gases, *in statu nascendi* grösser ist, und jene reichliche Entwickelung von Schwefelwasserstoff erklärt. Gmelin [1]) fragt bei diesen Versuchen, was aus dem Sauerstoff des Wassers wird, eine Frage, die sich unschwer beantwortet. Während der Wasserstoff desselben den Schwefel anspricht, verbindet sich der Sauerstoff mit dem Kupfer; bei der Temperatur des Versuchs wird aber das Kupferoxyd mit dem Schwefelkupfer sofort in schweflige Säure und metallisches Kupfer zerfallen. Die schweflige Säure wird zum Theil, wie bei dem Versuch von Dick, entweichen, theils sich mit dem Schwefelwasserstoff zu Wasser und freiem Schwefel umsetzen.

Metallisches Kupfer und Wasserdampf. Nach einer weiteren Beobachtung von Regnault [2]) entwickelt sich durch Hinüberleiten von Wasserdampf über weissglühendes Kupfer Wasserstoff in erheblicher Menge. In der Röhre, worin der Versuch angestellt worden, fand sich an dem vorderen Ende ein leichter Anflug von Kupferoxyd, ebenso auf der übrigens schön geflossenen Oberfläche des Kupfers. Der Versuch erweist, dass Wasserdampf von metallischem Kupfer nur wenig zersetzt wird. Um zu sehen, ob diese Zersetzung nicht etwa der Kieselerde des Rohres zuzuschreiben sei, behandelte er eine Mischung von Kupfer mit feinzertheilter Kieselerde wie oben, aber mit demselben Erfolg. Das Kupfer

[1]) Handbuch der Chem. Bd. III, S. 393. 1844. — [2]) Annal. d. Mines [3.] T. XI, p. 26.

war in Perlen geschmolzen, und es liess sich keine Spur, weder von Silicat noch von Kupferoxyd auffinden.

Halbschwefelkupfer und Kohle. Nach Berthier[1]) reducirt die Kohle das Halbschwefelkupfer langsam und bei hohen Temperaturen. R. Smith erhielt durch Schmelzen von 200 Gew.-Thln. Halbschwefelkupfer bei hoher Temperatur im Kohlentiegel 8,5 Gew.-Thle. metallisches Kupfer, während 189,5 Gew.-Thle. unverändert blieben: der Schwefel hat sich wahrscheinlich als Schwefelkohlenstoff entwickelt.

Halbschwefelkupfer und Eisen. W. Baker untersuchte die Einwirkung des metallischen Eisens auf Halbschwefelkupfer in folgenden Mischungen:

	Halbschwefelkupfer		Eisen	
	Aequivalente	Gewichtstheile	Aequivalente	Gewichtstheile
1.	1	1000	1	353
2.	1	1000	2	700
3.	2	1000	5	900
4.	1	1000	4	1410

1. Nachdem die Mischung 20 Minuten lang im lutirten Tiegel in der strengen Rothglühhitze gewesen, fand sich das Product geflossen, und bestand neben Kupferstein aus einem 538 Gewichtstheilen schweren Metallkönig, worin Tween fand:

Kupfer	62,45
Eisen	31,70
Schwefel	3,85
	98,00

2. Product wie oben; der Metallkönig war spröde und etwas krystallinisch am unteren Theil und der Aussenseite; von unebenem Bruch und von einer dunklen ins Röthliche ziehenden Eisenfarbe.

3. Die Mischung wurde im lutirten Tiegel der strengen Hitze des Anthracitfeuers ausgesetzt. Es hatte sich kein Stein abgeschieden. Das Product war spröde, purpurfarbig, auf dem unebenen krystallinischen Bruch röthlich dunkelgrau.

4. Ganz ähnliches Product wie 3.; ohne Scheidung, nur eine ganz dünne Schicht dunkelgrauen Kupfersteines an der Oberfläche, von welcher an die Masse durchaus krystallinisch erschien, mit Ausscheidungen von moosartigem Kupfer, neben dunkelgrauen Krystallen, wahrscheinlich von Halbschwefelkupfer.

[1]) Traité des Essais T. II, p. 402.

Das Eisen zersetzt demnach das Halbschwefelkupfer nur theilweise, indem sich eine Verbindung von Schwefelkupfer mit Schwefeleisen bildet, welche ihm widersteht.

Halbschwefelkupfer und Zink. R. Smith untersuchte die Einwirkung des Zinks auf Schwefelkupfer.

1. 1 Aeq. Halbschwefelkupfer (320 Gew.-Th.) mit 1 Aeq. Zink (128 Gew.-Th.)
2. 1 „ „ (160 „) „ 2 „ „ (128 „)

1. Die innige Mischung wurde in einem Cornwalltiegel mit lutirtem Deckel 20 Minuten der hellen Rothglühhitze ausgesetzt. Das Product wog 246 Gewichtstheile und hatte mithin 202 Gewichtstheile verloren. Es bestand aus einer dünnen Schicht eines dunkel blaugrauen Steines und einem messinggelben König. Der Stein enthielt 58,4, der König 81,8 Proc. Kupfer.

2. Das Product wog 182 Gewichtstheile, der Verlust beträgt daher 106 Gewichtstheile. Es bestand aus einer Schicht Stein von 119 Gewichtstheilen und einem Metallkönig von 63 Gewichtstheilen. Der Stein war dicht, spröde, feinkörnig, krystallinisch im Bruch. Auf der Oberfläche mit moosartigem Kupfer bedeckt. Er enthielt 62,37 Proc. Kupfer. Der König war wohlgeschmolzen, messingfarbig, und enthielt 80,9 Proc. Kupfer. Der Verlust an Kupfer beträgt daher nur 2,8 Proc., und wurden $^2/_7$ des Kupfergehaltes des Schwefelkupfers reducirt.

Halbschwefelkupfer mit Blei. Zu den Versuchen mit Blei verschafft man sich das letztere im gepulverten Zustande durch Schmelzen und Schütteln während der Abkühlung; der feinere Theil davon wird abgesiebt, innig mit dem Schwefelkupfer gemischt und im offenen Cornwalltiegel geglüht.

1. 1 Aeq. Halbschwefelkupfer (400 Gew.-Th.) mit 1 Aeq. Blei (520 Gew.-Th.)
2. 2 „ „ (400 „) „ 3 „ „ (780 „)
3. 1 „ „ (400 „) „ 2 „ „ (1040 „)

1. Schmolz, und bildete einen Stein nebst einem Metallkönig von 495 Gewichtstheilen, welche fest aneinander hafteten. Der Stein war dicht, hart, grau, ins Purpurne ziehend, von glasähnlichem Glanz. Das Metall war bleiartig, dehnbar, aber kurz, und enthielt 10,3 Proc. Kupfer.

2. Producte wie vorher. Der Metallkönig wog 753 Gewichtstheile und enthielt 8,84 Proc. Kupfer.

3. Product ähnlich wie (1.); der Metallkönig wog 1019 Gewichtstheile und enthielt 6,76 Proc. Kupfer. In diesen Versuchen wurden von den 320 Gewichtstheilen Kupfer in der Mischung nur 50 bis 70 Gewichtstheile, also $^1/_5$ bis $^1/_6$ zu Metall reducirt.

Halbschwefelkupfer und Zinn. W. Baker schmolz im Laboratorium des Verfassers eine einzige Mischung von 1000 Gewichtstheilen

Halbschwefelkupfer mit 741,7 Gewichtstheilen granulirtem Zinn 10 Minuten lang in einem Cornwalltiegel, welcher in einen gewöhnlichen bedeckten Tiegel eingesetzt war, um ihn wiegen zu können. Der innere Tiegel verlor nur 18 Gewichtstheile. Man erhielt einen zinnhaltigen, derben, krystallinischen, grauen Stein, und einen weissen spröden König von grossblätterigem Bruch, welcher

Zinn	65,17
Kupfer	33,25
Schwefel	0,37
	98,79

enthielt. Er ist daher als die bestimmte Verbindung Cu Sn zu betrachten, und dürfte die Reaction nach folgender Gleichung vor sich gehen:

$$2\,Cu_2S + 2\,Sn = CuSn + (Cu_2S + Cu, Sn, S).$$

Es tritt daher in je 2 Aequivalent Schwefelkupfer 1 Aequivalent Zinn ein, während 1 Aequivalent Kupfer austritt und mit dem übrigen Zinn jene Legirung bildet.

Halbschwefelkupfer und Antimon. R. Smith untersuchte die Wirkung des Antimons auf Halbschwefelkupfer, und A. Tween die des Schwefelantimons auf metallisches Kupfer in folgenden Versuchen:

1.)	1 Aeq.	Halbschwefelkupfer	(160)	mit	1 Aeq.	Antimon[1])	(258)	Smith
2.)	3 „	„	(240)	„	1 „	„	(129)	„
3.)	3 „	Kupfer	(190)	„	1 „	Schwefelantimon	(354)	Tween
4.)	6 „	„	(380)	„	1 „	„	(354)	„
5.)	12 „	„	(760)	„	1 „	„	(354)	„
6.)	18 „	„	(1140)	„	1 „	„	(354)	„

1. Das Product wog 409 Gewichtstheile, also war der Verlust 9 Gewichtstheile. Der fest an dem König haftende Stein betrug ungefähr $^1/_4$ des Ganzen; er war derb, feinkörnig und grau ins Purpurne; er enthielt 57,48 Gewichtstheile Kupfer. Der Metallkönig war antimonartig, mit grossblätterigem Bruch, und enthielt 19,2 Proc. Kupfer.

2. Gewicht des Productes 365 Gewichtstheile, des Verlustes 4 Gewichtstheile. Der Stein liess sich nicht zum Behuf der Gewichtsbestimmung von dem König trennen. Beschaffenheit derselben wie bei 1.). Der König enthielt 57,9 Kupfer und gab

Kupfer	33,40
Antimon (aus der Differenz)	60,56
Schwefel	6,04
	100,00

[1]) Das Aequivalent ist noch zu 129 statt 120,3 angenommen.

Bei den Versuchen von Tween wurde das Kupfer als zerschnittener Draht gut mit dem Schwefelantimon gemischt, und in einem lutirten Cornwalltiegel 20 Minuten lang hellroth geglüht.

3. Gewicht des Productes 517 Gewichtstheile, des Verlustes 27 Gewichtstheile. Es bildete sich ein Stein und Metallkönig, die stark aneinander hafteten, von folgender Zusammensetzung:

	Stein	Metall
Kupfer	47,53	3,86
Antimon (aus der Differenz)	29,32	95,97
Schwefel	23,15	0,17
	100,00	100,00

Bei Zugrundlegung des Schneider'schen und Rose'schen Aequivalentes für Antimon stimmt die Zusammensetzung des Steins sehr nahe mit der Formel $3\,Cu_2S + SbS_3$.

4. Das Product wog 689 Gewichtstheile, der Verlust betrug 45 Gewichtstheile und bestand aus einem Stein und einem König, welche fest aneinander hafteten und enthielten:

	Stein	Metall
Kupfer	66,44	42,54
Antimon (durch Differenz)	16,91	57,06
Schwefel	16,65	0,40
	100,00	100,00

5. Gewicht des Products 1087 Gewichtstheile, des Verlustes 27 Gewichtstheile, Stein und Metall, fest zusammenhaftend, enthielten:

	Stein	Metall
Kupfer	75,9	66,72
Antimon (durch Differenz)	22,8	32,98
Schwefel	1,3	0,30
	100,00	100,00

6. Das Gewicht des Productes 1474 Gewichtstheile, Verlustes 20 Gewichtstheile. Stein und Metall, fest aneinander haftend, enthielten:

	Stein	Metall
Kupfer	77,36	75,90
Antimon (durch Differenz)	21,31	24,03
Schwefel	1,33	0,07
	100,00	100,00

Halbschwefelkupfer mit Bleioxyd. Die nachfolgenden Versuche sind von Baker, die Producte von Tween untersucht worden. Die Materialien wurden innig gemischt 10 Minuten lang bei einer zum Schmelzen gerade hinreichenden Temperatur erhitzt.

1.	Einfachschwefelkupfer	400	Gew.-Thle.	Silberglätte	2000	Gew.-Thle.
2.	„	100	„	„	2000	„
3.	„	100	„	„	2500	„

1. Man erhielt drei Producte: eine Schlacke, anscheinend aus Bleioxyd und Kupferoxydul, einen Stein und einen bleiartigen König von 410 Gewichtstheilen, welcher 5,5 Proc. Kupfer enthielt.

2. Das Product bestand aus einer krystallinischen, undurchsichtigen, rothbraunen Schlacke und einem Metallkönig von 394 Gewichtstheilen, welcher 5,8 Proc. Kupfer enthielt.

3. Gab eine ähnliche Schlacke und einen 422 Gewichtstheile schweren Metallkönig, welcher 5,16 Proc. Kupfer enthielt.

Es geht daraus hervor, dass, wenn man Halbschwefelkupfer mit seinem 20fachen Gewicht Bleioxyd erhitzt, der ganze Schwefelgehalt oxydirt wird, denn sonst hätte sich bei 2.) ein Stein bilden müssen. Der Schwefel entweicht als schweflige Säure, welche das bei dem Versuch beobachtete Aufschäumen bewirkt. Der Theorie nach sollte das vierfache Gewicht Bleioxyd hinreichen, aber in der Ausübung ist es nicht der Fall. Es bestätigt sich dadurch der Satz von Berthier, wonach Bleiglätte, wenn sie eine gewisse Menge Kupferoxydul aufgenommen hat, alle Wirkung auf das Schwefelkupfer verliert, obwohl beide Oxyde einzeln genommen es reduciren.

Halbschwefelkupfer und schwefelsaures Blei. Halbschwefelkupfer wird nach Berthier von schwefelsaurem Blei in der Weise zersetzt, dass das letztere gleichzeitig beide Elemente des ersteren angreift, so dass weder Kupfer noch eine Legirung von Kupfer und Blei dadurch entsteht. Das Product besteht lediglich aus einem Stein, welcher dem Anschein nach Blei enthält, und einer rothen Schlacke; um das Schwefelblei vollständig zu zersetzen, müsste man es mit seinem siebenfachen Gewicht schwefelsaurem Blei vermischen. Es würde dann nichts als eine aus den Oxyden des Bleis und des Kupfers bestehende Schlacke gebildet.

Halbschwefelkupfer und Salpeter. Die Einwirkung des Salpeters auf das Halbschwefelkupfer ist energisch; bei Abschluss der Luft und hinreichend Salpeter wird das Kupfer vollständig reducirt unter Bildung von schwefelsaurem Kali als Schlacke.

Um die Heftigkeit der Oxydation zu mässigen, ist es nöthig, dem Salpeter etwas kohlensaures Alkali zuzusetzen. Die Zersetzung findet nach folgender Gleichung statt:

$$Cu_2S + KO,NO_5 = Cu_2 + KO,SO_3 + NO_2.$$

Bei Ueberschuss von Salpeter bildet sich eine entsprechende Menge von Kupferoxyd.

Halbschwefelkupfer und Aetznatron. Aetznatron zersetzt nach Berthier das Halbschwefelkupfer theilweise unter Reduction von Kupfer und Bildung von Schwefelnatrium, sowie einer Doppelverbindung von

Schwefelkupfer mit Schwefelnatrium. Die Gegenwart von Holzkohle wirkt wesentlich befördernd. Aus einem Gemisch von 1 Theil Halbschwefelkupfer mit 2 Theilen Aetznatron erhielt Berthier 0,32 Kupfer, aber aus einer Mischung von 1 Theil Halbschwefelkupfer 1 Theil Aetznatron und 0,4 Theile Kohle 0,54 Theile Kupfer. Folgende Gleichung erläutert die Reaction:

$$4\,Cu_2S + x\,Cu_2S + 4\,NaO = NaO,SO_3 + 3\,NaS, x\,Cu_2S + 8\,Cu.$$

Halbschwefelkupfer und kohlensaures Natron. Ueber das Verhalten von kohlensaurem Natron zu Halbschwefelkupfer stellte R. Smith eine Reihe von Versuchen an.

1. Durch Erhitzen von 200 Gewichtstheilen Halbschwefelkupfer mit einer grösseren Menge kohlensaurem Natron im bedeckten Tiegel; man erhielt kein metallisches Kupfer, sondern nur eine Schlacke von schwarzbrauner Farbe und einen, dem Halbschwefelkupfer ähnlichen Stein. Wiederholung gab gleiches Resultat.

2. Eine Mischung von 200 Gewichtstheilen Halbschwefelkupfer, etwa 400 Gewichtstheilen kohlensaures Natron und 500 Gewichtstheilen Kohle, im Tiegel erhitzt. Das Product bestand aus einer krystallinischen, schwarzen Schlacke und einem spröden, sonst dem Kupfer ähnlichen König, welcher 61, bei einem zweiten Versuche 64 Gewichtstheile, also im Mittel 39 Proc. des Kupfergehaltes der ganzen Mischung ausmachte. Auch Berthier bestätigt, dass wenn eine Mischung von Kupfer und kohlensaurem Natron in dem Verhältniss von $Cu_2S : 3\,CO_2, NaO$ durch hohe Hitze im Kohlentiegel geschmolzen wird, eine fast vollständige Reduction des Kupfers erfolgt. Ebenso dass Erhöhung der Temperatur die Einwirkung der Reaction entschieden fördert. Endlich fand Berthier, dass das Halbschwefelkupfer beim Schmelzen von Perlasche theilweise reducirt wird, weil diese etwas kaustisches Natron enthält; mit 6 Theilen Perlasche auf 1 Theil Halbschwefelkupfer erhielt man 0,4 Theile metallisches Kupfer. Ein vermehrter Zusatz von Perlasche vermehrte das Kupfer nicht.

Halbschwefelkupfer mit Aetzkalk und Aetzbaryt. Aetzkalk und Aetzbaryt zersetzen das Halbkupfer, ähnlich den Alkalien, theilweise, wenigstens bei Gegenwart von Kohle. Das Kupfer bleibt zertheilt in der Masse, welche ihres Gehalts an Aetzbaryt oder Kalk wegen nicht schmilzt.

Halbschwefelkupfer und Cyankalium. Ueber das Verhalten von Halbschwefelkupfer zu Cyankalium stellte R. Smith folgende Versuche durch Glühen im bedeckten Tiegel an, wobei theilweise Reduction des Kupfers stattfand:

	1. Gew.-Thle.	2. Gew.-Thle.	3. Gew.-Thle.	4. Gew.-Thle.	5. Gew.-Thle.
Halbschwefelkupfer	100	100	100	50	50
Cyankalium	400	800	1000	550	300
Kohle (Holz-)	20	40	50	50	—
Kupfer reducirt { im 1. Versuch	46	43	41	23	20
Kupfer reducirt { „ 2. „	—	—	—	21	21

1. Das Kupfer war fein und weich. — 2. und 3. schwarze Schlacke. — 4. Mischung mit Kochsalz bedeckt. — 5. im Graphittiegel geschmolzen.

Kupfer und Kupferoxydul. Das metallische Kupfer hat die Eigenschaft, im geschmolzenen Zustande Kupferoxyd in erheblicher Menge aufzulösen. Damit gesättigtes Kupfer heisst in der Kunstsprache „übergar" (englisch: dry copper). Das übergare Kupfer hat folgende Eigenschaften: Es ist warm- und kaltbrüchig, so dass ein gewöhnliches Kupfergussstück sich leicht entzweibrechen lässt. Der Bruch ist uneben, äusserst feinkörnig, nicht faserig; das Kupfer zeigt hie und da Blasenräume und Stellen wie Anflug von Kupferoxyd; es ist matt und von verhältnissmässig dunkler Farbe; wird es in Barren gegossen, so bildet es beim Erstarren eine der Länge der Form nach laufende, furchenartige Einsenkung. Das Kupfer kann mehr oder weniger übergar sein, je nach dem Oxydulgehalt. Zur Bestimmung dieses letzteren benutzte man eine Barre im hohen Grade übergares Kupfer von den Hafod-Kupferwerken, welche Dick im Laboratorium des Verfassers untersuchte.

1. Ein Stück davon wurde so dünn wie möglich ausgewalzt und in kleine Stücke zerschnitten. Man brachte 132,34 Gewichtstheile in eine mit einem Chlorkaliumapparate verbundene Verbrennungsröhre, leitete einen Strom von Wasserstoff durch und erhitzte als die Luft aus dem Apparat verdrängt war, auf die Rothgluth. Bei dieser Temperatur erwies sich das entweichende Gas (durch Geruch und Bleipapier) auffallender Weise schwefelwasserstoffhaltig. Im Lauf des Versuchs bildete sich in der Röhre ein leichter, metallartiger Beschlag. Seine Menge war für weitere Prüfung zu gering, doch fand man ihn bleihaltig und die Stelle, wo er sich abgesetzt, für Arsenik zu heiss. Der Versuch gab 1,93 Wasser, bei einer Wiederholung 1,82, entsprechend 10,21 resp. 9,34 Kupferoxydul. Für grössere Genauigkeit müsste das Kupfer weit feiner zertheilt sein.

2. Man suchte den Gehalt an Kupferoxydul aus dem Verlust zu bestimmen, welchen das Kupfer beim Schmelzen in Wasserstoff erlitt. Der Versuch geschah in einem Schmelztiegel mit durchbohrtem Deckel, durch welchen das Gasleitungsrohr mit dem Wasserstoff hindurchging. Selbst bei sehr allmäligem Erhitzen trat ein so starkes Spratzen ein, dass es unmöglich blieb, das Gewicht des Kupfers zu bestimmen.

3. Versuchte man eine gewogene Menge Kupfer in Salpetersäure aufzulösen, und in der Auflösung das Kupfer als Kupferoxyd zu bestimmen. Aus dem gefundenen Kupferoxyd berechnete man rückwärts das entsprechende metallische Kupfer, und durch Abziehen dieses von dem angewendeten übergaren Kupfer, den dem Oxydul entsprechenden Sauerstoffgehalt. Man fand in zwei Versuchen auf diese Art 17,04 und 17,74 Proc. Kupferoxydul; doch setzt diese Art von Berechnung eine Reinheit voraus, welcher das käufliche Kupfer nicht genügt.

Karsten fand in einem absichtlich übergar gemachten Kupfer, welches alle Hämmerbarkeit verloren hatte, 13,47 Proc. Kupferoxydul und das specif. Gewicht 8,0052, während es im weichen Zustande 8,7574 war. Nach demselben Beobachter wirkt das Kupferoxydul mehr auf Warm- als auf Kaltbruch. Bei einem Betrag von 1,1 Proc. ist das Kupfer nicht mehr ohne Kantenrisse hämmerbar und bei $1^1/_2$ Proc. ist voller Kalt- und Warmbruch vorhanden.

In den Kupferhütten bezeichnet man den höchsten Grad der Hämmerbarkeit des Metalls mit dem Ausdruck „hammergar“ (engl. „at tough pitch“). In diesem Zustand wird das Kupfer in rechteckige Barren oder eine sonstige für Walze und Hammer geeignete Form gegossen; aber stets und absichtlich (aus nachher zu erwähnenden Gründen) mit Zusatz von etwas Blei. Hammergares Kupfer zieht sich in der Form nie zusammen, und bildet keine Furche an der Oberfläche. Der Bruch des hammergaren Kupfers ist eben, feinkörnig, ohne Fasern und Höhlungen, und zeigt nur in der Mitte zahlreiche Körner von lebhaftem Metallglanz. Seine Farbe ist eine lachsartige rothe, weder ins Purpur noch Orange ziehende. Es ist von Interesse, die Erscheinungen beim Uebergang des übergaren Kupfers zum hammergaren durch Reduction des Oxyduls zu studiren. Mit dem Fortschreiten dieser Reduction wird der Bruch mehr und mehr eben, und die Farbe blasser und blasser, während das Einsinken beim Festwerden mehr und mehr verschwindet.

Zerbricht man eine Probe von frisch aus dem Ofen genommenen, hammergaren Kupfer von wenigen Lothen, indem man sie mit dem Meissel anschrotet, bis zu dem Einschnitt einspannt und wiederholt hin und her biegt, so erscheint die Bruchfläche blassroth, äusserst feinfaserig und von charakteristischem Seidenglanz. Je öfter man hin und her biegen muss, um die Probe zu brechen, um so weicher und geschmeidiger ist das Kupfer.

Dick untersuchte (neben anderen Proben von käuflichem Kupfer) eine Probe von hammergarem Kupfer aus der Hütte von Hafod, welche im Beisein des Verfassers gezogen war.

1. Als man einen Theil dieses Metalls im Wasserstoffstrom glühte, bildete sich Wasser. Bestimmungen desselben gaben kein übereinstimmendes Resultat, aber der höchste gefundene Werth entsprach 2,95 Proc. Kupferoxydul. Ebenso wurde, wie beim übergaren Kupfer, etwas Schwefelwasserstoff entwickelt, und ein leichter Beschlag auf das Glas abgesetzt. Hammergares Kupfer, auf diese Weise im Wasserstoffstrom geglüht, verlor

seinen Glanz und wurde so brüchig, dass es nicht im Stande war, eine einzige Biegung ohne Bruch auszuhalten. Durch Ausglühen (in einer Atmosphäre von Wasserdampf zur Ausschliessung jeder Reduction und Oxydation) liess sich die Geschmeidigkeit nicht herstellen. Die nämliche Sprödigkeit nimmt das Kupfer an, wenn es statt in Wasserstoff in Kohlenoxyd oder Leuchtgas geglüht wird. Sie rührt wahrscheinlich von einer gewissen Schwammigkeit oder Porosität her, welche das Kupfer durch die Reduction des Oxyduls annimmt, und ist zu unterscheiden von derjenigen Sprödigkeit, welche vom Schmelzen des Kupfers in jenen reducirenden Gasen herrührt. Wenn man so geschmolzenes Kupfer zu dünnem Blech walzt (was seine geringe Dehnbarkeit eben noch zulässt) und das Blech in einem jener reducirenden Gase ausglüht, so nimmt seine Sprödigkeit nicht zu. Ebenso wenig verlor unter gleichen Umständen das geschmeidige, galvanisch niedergeschlagene Kupfer seine Weichheit.

2. Ein Versuch, den Gehalt an Kupferoxydul in käuflichem Kupferdraht, welcher stets hammergar gezogen wird, aus dem Gewichtsverlust durch Schmelzen in Wasserstoff zu bestimmen, schlug durch Spratzen fehl.

3. Dieselbe Schwierigkeit zeigte sich, als man eine vorhergewogene Menge Kupferdraht unter gereinigter Holzkohle schmolz, um aus dem Verlust bei der Reduction den Gehalt an Oxydul zu bestimmen. Doch konnten die Kupferkügelchen in diesem Fall durch Schlämmen von der Kohle getrennt und gesammelt werden. Wie weiter unten nachgewiesen wird, nimmt das Kupfer dabei keine oder eine nur verschwindende Menge von Kohle auf. Zwei Proben von Kupferdraht *A* (dickerer) und *B* (dünnerer) wurden dem Versuch unterworfen.

A. 218,24 Gew.-Th. verloren mit der Kohle geschmolzen 0,70 an Gewicht, entsprechend 3,10 Oxydul.

B. 176 Gew.-Th. verloren ebenso 0,635, entsprechend 3,37 Proc. Oxydul.

A. Enthielt 0,17 Proc. Blei, aber kein Antimon; specif. Gewicht 8,853.

B. Enthielt 0,29 Proc. Blei und 0,31 Proc. Antimon; specif. Gewicht 8,733. Eine Probe von käuflichem Kupferblech enthielt 0,27 Proc. Blei, aber kein Antimon. Sämmtliche beschriebene Proben wurden nach dem Schmelzen unter Kohle kantenrissig in der Hitze, verhielten sich aber in der Kälte völlig geschmeidig. Bei der Probe hammergaren Kupfers von den Hafod-Hütten stellte sich nach dem Schmelzen unter Kohle sogar Kaltbruch ein. Am wenigsten Kalt- oder Warmbruch zeigten bei gleicher Behandlung russische Kupfermünzen, was auf einen hohen Grad von Reinheit, wenn auch nicht in dem gleichen Maass wie bei galvanisch niedergeschlagenem Kupfer hinweist.

Verschiedene Versuche wurden angestellt, um hammergares Kupfer in Tiegeln zu schmelzen, ohne den Gehalt an Kupferoxydul anzutasten. Man warf Kupferdraht in geschmolzenes Kochsalz oder Chlorcalcium und brachte es innerhalb dieser Salze zum Schmelzen, aber so behandeltes Kupfer liess

sich nicht mehr ohne Kantenrisse hämmern, obwohl galvanisch niedergeschlagenes Metall unter gleichen Umständen seine ganze Weichheit behielt. Hand in Hand mit dem Härterwerden des Kupfers ging ein sehr merklicher Gewichtsverlust, bei Kochsalz von 2,05 und 2,44 Proc. in zwei Versuchen, bei einem dritten mit weniger hoher Temperatur von 1,35; bei Chlorcalcium 7,17 Proc. Nach dem Auflösen des Kochsalzes blieb ein unlöslicher Kupfer und Chlor enthaltender Körper.

Hält man hammergares Kupfer längere Zeit unter Kohle im Fluss, so bildet es beim Erkalten in einer engen Barrenform an der Oberfläche einen oft ziemlich hervorragenden Grat, während man im Augenblick des Festwerdens kleine Kupferkügelchen mit Heftigkeit wegsprühen sieht (Spratzkupfer). Das so geschmolzene erkaltete Kupfer ist brüchig, sein Bruch uneben und faserig, von vielen röhrenartigen Höhlungen durchsetzt, welche von Boden und Wänden nach jenem Grat hingerichtet sind und von einer Gasentwickelung zeugen; die Farbe ist blasser und mehr ins Orange ziehend. Offenbar verdankt jener Grat einer Zusammenziehung seinen Ursprung, in Folge welcher das im Innern noch flüssige Kupfer durch die halberstarrte Decke längs der Mittellinie, d. h. der Linie des schwächsten Widerstandes, durchbricht. In diesem Zustand nennt man das Kupfer „zu jung“ (overpoled im Engl.); die Eigenschaften, die es dann bietet, führen auf sein Verhalten zum Kohlenstoff zurück.

Nach Karsten [1]) nimmt Kupfer, wenn es in Kienruss eingebettet einige Stunden in der Hochrothglühhitze erhalten und dann geschmolzen wird, nicht mehr und nicht weniger als 0,2 Proc. Kohle auf und zeigt in diesem Zustand eine blassgelblich rothe Farbe, sehr lebhaften Metallglanz und Rothbruch. Schon 0,05 Proc. Kohlenstoff sollen hinreichen, das Kupfer kantenrissig zu machen, ohne jedoch eine Neigung zum Kaltbruch zu erzeugen. Zu junges Kupfer erhält durch Hämmern eine Härte und Neigung zur Brüchigkeit, die durch Nachglühen nicht wieder beseitigt wird; es ist daher zu plattirten Waaren nicht zu gebrauchen.

Karsten bemerkt zu diesen Angaben, dass es ungemeine Schwierigkeiten hat, die höchste Menge des Kohlenstoffs zu bestimmen, welche das Kupfer aufzunehmen vermag. Nach der von ihm angewandten Methode löst man das zu prüfende Kupfer in salpetersaurem Silber (8 bis 10 Grm. bedürfen etwa eine Woche Zeit), dann das abgeschiedene Silber in Salpetersäure, worauf der Kohlenstoff zurückbleiben soll; aber Karsten selbst giebt die Wahrscheinlichkeit einer Einwirkung der Salpetersäure auf die Kohle zu, auch weist er nicht nach, ob Kohle die einzige Verunreinigung des Kupfers und ob der zuletzt gebliebene schwarze Rückstand auch wirklich Kohle und nur Kohle war.

Dass käufliches Kupfer unter Kohle geschmolzen die Eigenschaften annimmt, welche Karsten angiebt, ist seit lange bekannt. Vor einigen Jahren erhitzte der Verfasser eine vorzügliche Sorte Kupfer („best Selected“ von

[1]) System der Metallurgie Bd. V, S. 231.

Newton, Keates und Comp.) im fein zertheilten Zustand (durch Zerstossen des heissspröden Kupfers und Absieben) mehrere Stunden lang mit Holzkohlenpulver gemischt bei der Temperatur seines Schmelzpunktes. Nach dem Erkalten entfernte man das Kohlenpulver durch Blasen, schmolz das in kleinen runden Körnern zurückbleibende Kupfer unter Holzkohlenpulver um und goss es in eine Barrenform. Die Barre liess sich ohne Kantenrisse auswalzen und zu Draht ziehen; Barren von demselben Kupfer, vorher nicht mit Kohle behandelt, thaten dies nicht. Obwohl sich jenes Kupfer walzen liess, so verhielt es sich doch in der Rothglühhitze unter dem Hammer brüchig. Als man das Metall wiederholt unter verschiedenen Umständen, in Kohle oder an der Luft umschmolz, verhielt es sich stets kantenrissig. Ein Stückchen von dem gewalzten Kupfer mit dem Platinpol eines galvanischen Paars verbunden, durch den Strom zersetzt und auf den entgegengesetzten Pol niedergeschlagen, hinterliess nur eine höchst geringe Menge eines dunklen Körpers, worin jedoch kein Kohlenstoff nachweisbar war.

Im weiteren Verfolg dieses Verhaltens untersuchte Dick jenes Kupfer genauer und fand darin eine nicht unerhebliche Menge Silicium, etwas Phosphor und Eisen. Um die Rolle dieser Beimengungen ins Klare zu bringen, bediente er sich galvanisch niedergeschlagenen Kupfers von Elkington und Comp. in Birmingham, welches, wenn auch nicht absolut rein, doch ungleich reiner als käufliches Kupfer und bleifrei ist. Das Holzkohlenpulver wurde vor dem Gebrauch mit Salzsäure und Wasser gewaschen.

1. Galvanisch niedergeschlagenes Kupfer in kleine Stücke unter Kohle geschmolzen, war weder warm- noch kaltbrüchig.

2. Dieses Kupfer grösseren Stücken in Holzkohle eingebettet und etwa $^1/_2$ Stunde lang zur Weissgluth erhitzt, wurde, um es am Boden des Tiegels zu sammeln, mit Holz umgerührt und ausgegossen.

3. Mehrere Stücke davon wurden etwa eine Stunde lang im bedeckten Tiegel einer der Weissgluth nahekommenden Temperatur ausgesetzt und langsam erkalten lassen.

Beide Kupferproben (2 und 3), den Arbeitern von Birmingham übergeben, liessen sich gut auswalzen und zu ziemlich feinem Draht ausziehen; man erklärte das Kupfer nicht gerade für eine gute Sorte, aber zu allen Verwendungen brauchbar.

4. Ein Stück des bei dieser Gelegenheit erhaltenen Blechs wurde, um es von etwa anhängendem Fett zu befreien, mit kochendem Aetzkali gereinigt, gewaschen und getrocknet. Die Probe wog 221,1 Gew.-Thle. Man setzte sie unter Kupfervitriollösung in einen Platintiegel ein, den man mit dem positiven Pol einer Batterie verband, während ein Stück Kupferblech als negativer Pol darüber befestigt wurde. Indem man auf diese Weise die Kupferprobe unter sorgfältiger Abhaltung des Staubs auflöste, blieb zuletzt ein geringer Rückstand, der noch etwas Kupfer enthielt; nach dem Ausziehen dieses mit angesäuerter Eisenchloridlösung wog der ausgewaschene nunmehr von Farbe dunkelgraue, fast schwarze Rückstand

0,08 Gew.-Thle. Auf dem Platinblech geglüht entwickelte er einen schwachen, eigenthümlichen Geruch und verglimmte unter Hinterlassung von etwas wenigem Asche; 0,012 Grm. davon schob man in Platinfolie gewickelt in eine Glasröhre, deren eines Ende unter Barytwasser tauchte, während unter den üblichen Vorsichtsmaassregeln Luft durchgeleitet wurde. Beim Erhitzen beschlug der kältere Theil des Rohrs mit einem schwefelgelben Anflug und mit eintretender Rothglühhitze bildete jede Luftblase einen weissen Niederschlag im Barytwasser. Es blieben auf dem Bleche 0,03 Grm. einer unverbrannten röthlichen Substanz zurück, die sich fast ganz in Chlorwasserstoff auflöste, bis auf eine Spur wahrscheinlich von Kieselerde aus dem Silicium des Kupfers. Die Lösung enthielt eine Spur von Eisen, aber kein Kupfer, ihre Menge war zu gering für weitere Prüfung. Die Fällung im Barytwasser brauste mit Chlorwasserstoffsäure auf, ob sie aber deswegen kohlensaurer Baryt und der unlösliche Theil des Kupfers Kohle war, ist zweifelhaft, denn auch schwefligsaurer Baryt würde sich so verhalten haben. In der That fand man 0,05 Proc. Schwefel in dem Kupfer, wahrscheinlich als Kupfervitriol in den Poren des galvanischen Kupfers zurückgeblieben, der beim Schmelzen mit dem Kupfer Halbschwefelkupfer bildet.

5. Ueber der Mündung einer Barrenform liess man eine starke Leuchtgasflamme brennen und goss durch diese unter Holzkohle geschmolzenes galvanisches Kupfer ein. Es zog sich bei der Abkühlung stark zusammen, liess sich aber ohne Nachlassen mit einigen Kantenrissen walzen. Man reinigte eine Probe des Blechs vom Oel wie vorher, beizte es dann kurze Zeit in Salpetersäure und nahm schliesslich diese durch Waschen mit verdünntem Ammoniak und Wasser weg. So gereinigt brachte man es in eine Flasche mit angesäuerter Lösung von Eisenchlorid mit etwas Kochsalz versetzt, digerirte mehrere Tage im Wasserbade und liess den Inhalt während einer Nacht sich ruhig absetzen. Nach Abziehen der klaren Flüssigkeit mit dem Heber, und Auswaschen blieb ein schwarzer Rückstand von 0,16 Gew.-Thln. Ein sehr kleiner Theil davon auf dem Platinblech erhitzt, erglühte einen Augenblick und hinterliess eine schwarze Substanz, welche bei gesteigerter Hitze schmolz. Der Rest mit einem schwachen Ueberschuss vorher an der Luft geschmolzener Bleiglätte gemischt, wurde in einem Glasrohr erhitzt, welches in einer gewogenen Vorlage einige Körner Kalihydrat enthielt; es trat theilweise Reduction ein und bildeten sich einige Bleikörner, während das Kalirohr um 0,45 Gew.-Thle. zunahm.

6. Als man zwischen 600 und 700 Gew.-Thle. zerfeiltes galvanisch gefälltes Kupfer, welches zuvor unter Holzkohle geschmolzen worden, mit frisch ausgeglühtem chromsauren Blei in einer Verbrennungsröhre mit einem Liebig'schen Kaliapparat verbrannte, sah man kein Gas durch den Kaliapparat gehen, als man aber gegen Ende der Verbrennung etwas Luft durch den Apparat sog, nahm der Kaliapparat um 0,115 zu. Angenommen, dies sei Kohlensäure aus mit dem Kupfer verbunden gewesenem Kohlenstoff, so betrüge der letztere nur Tausendtheile von Procenten des Kupfers.

Diese Thatsachen stellen allerdings nicht fest, dass das Kupfer in der Hitze mit Kohle behandelt sich damit verbindet; sie stellen lediglich wahrscheinlich hin, dass das Kupfer sich unter diesen Umständen mit einer kleinen Quantität Kohlenstoff zu verbinden vermag. Ein Umstand von praktischer Wichtigkeit geht jedoch daraus hervor, nämlich der, dass verhältnissmässig reines Kupfer durch Erhitzen mit Kohle nicht spröde wird, wie sich theilweise auch aus dem Folgenden ergiebt.

Zu junges Kupfer („overpoled copper"), wie es in England gewonnen wird, ist das Product der Behandlung von übergarem Kupfer mit Kohle oder kohlenhaltiger Materie in der Schmelzhitze. Es fragt sich, ob die merkwürdige Aenderung, welche das Metall dabei erfährt, lediglich eine Folge der Reduction des im Kupfer enthaltenen Oxyduls, oder der Aufnahme von Kohlenstoff, oder endlich von beiden zugleich ist. Die auffallendste Eigenschaft des zu jungen Kupfers ist die Sprödigkeit; aber das im Verhältniss sehr reine, galvanisch gefällte Kupfer wird durch Schmelzen unter Kohle weder warm- noch kaltbrüchig. Ebenso beim Erhitzen im Wasserstoff. Ja ein Theil davon konnte sogar zur dünnsten Folie ohne Kantenrisse ausgewalzt werden. Reines Kupfer mit Kohle geschmolzen und zu junges Kupfer sind also weitaus verschiedene Dinge; und es folgt daraus, dass die Brüchigkeit des zu jungen Kupfers in der Gegenwart von sonstigen fremden Beimengungen beruht, welche sich in dem käuflichen Kupfer erwiesenermaassen vorfinden, wie z. B. Blei und Antimon, die immer in sehr geringer Menge vorhanden, dennoch hinreichen mögen, um die Brüchigkeit zu veranlassen. Das hammergare Kupfer muss dieselben Verunreinigungen enthalten und ist dennoch in der Hitze wie in der Kälte dehnbar, es enthält aber auch eine nachweisbare Menge von Kupferoxydul, welche, ohne das Metall spröde zu machen, nicht entfernt werden kann; sie scheint daher ebenfalls eine Bedingung der Dehnbarkeit zu sein. Zu demselben Schluss ist schon Karsten[1]) gekommen, indem er sich dahin ausspricht, dass das Kupferoxydul die Dehnbarkeit des reinen Kupfers ebenso beeinträchtigt, wie es in einem gewissen Verhältniss die Dehnbarkeit des unreinen befördert. Alle fremden Beimengungen, bemerkt er weiter, wirken mehr auf Warmbrüchigkeit, welche das Kupferoxydul vermindert, so lange es nicht $1^3/_4$ bis 2 Proc. übersteigt.

Schon vorhin wurde erwähnt, dass hammergares Kupfer in der Form von Draht oder Folie durch Ausglühen in Wasserstoff oder Kohlenoxyd unterhalb des Schmelzpunktes sehr spröde wird; da diese Gase nicht wohl anders wirken können, als indem sie das Kupferoxydul des Metalls reduciren, so ist die Vermuthung nahegelegt, dass selbst das nicht schmelzende Kupfer keinen Sauerstoff (Kupferoxydul) entbehren kann, ohne einen entsprechenden Grad von Sprödigkeit anzunehmen. Angenommen, dass sich dieses wirklich so verhält, so muss diejenige Menge Kupferoxydul, welche

[1]) System der Metallurgie Bd. V, S. 248.

die höchste Dehnbarkeit bedingt, auch von der Menge der fremden Beimengungen abhängen. Es ist kaum nöthig, ausdrücklich zu bemerken, dass das Kupfer bei dem Uebergang von dem hammergaren zu dem jungen Kupfer im Maximum sein Kupferoxydul allmälig und zuletzt vollständig verliert, so dass Kupfer, welches nicht im höchsten Grade zu jung ist, noch etwas Kupferoxydul enthält.

Von der Art, wie das Kupferoxydul wirkt, kann man sich bis jetzt keine Rechenschaft geben. Ob seine Wirkung eine rein mechanische, oder ob die fremden Beimengungen etwa dadurch unschädlich gemacht werden, dass sie sich mit dem Kupferoxydul verbinden, darüber müssen weitere Versuche entscheiden. Auch darf nicht unerwähnt bleiben, dass die fremden Beimengungen es ungewiss lassen, ob der ganze Sauerstoffgehalt des Kupfers darin ausschliesslich als Bestandtheil des Kupferoxyduls enthalten ist; wenigstens hat man in einem aus nickel- und antimonhaltenden Erzen geschmolzenen Kupfer Kupferglimmer $[12\,(Cu, Ni)\,O + Sb\,O_3]$ [1]) beobachtet, welcher Kupferoxyd und nicht Oxydul enthielt.

Es bleibt noch zu untersuchen übrig, worauf die Eigenschaft des zu jungen Kupfers beruht, beim Erkalten in der Form zu steigen oder einen Grat zu bilden.

1. Galvanisch gefälltes Kupfer, unter Kohle geschmolzen und unter Kohle erkaltet, steigt nicht, sondern zeigt im Gegentheil eine Einsenkung der Oberfläche. In einer Probe der Sammlung der Bergschule zu London ist die Einsenkung sehr bedeutend und mit farrenkrautartigen Kupferkrystallen besetzt, wie dies bei vielfachen Versuchen gleicher Art beobachtet wurde. Ein anderer wichtiger Umstand ist, dass solches Kupfer auf dem Bruch niemals Höhlungen oder Blasenräume zeigt.

2. Wenn das nämliche, galvanisch gefällte, unter Holzkohle geschmolzene Kupfer ohne weitere Vorsicht und wie gewöhnlich in die Form gegossen wird, so steigt die Oberfläche und bildet zuweilen einen Grat in der Mitte. Es scheint sich während des Erkaltens Gas zu entwickeln, wodurch zuweilen Spratzen eintritt. Ist dies der Fall, so wird die Oberfläche des Metalls rauh, aber ziemlich flach, ist es nicht der Fall, so bleibt sie glatt, bildet aber einen Grat in der Mitte. Der Bruch einer solchen Kupferbarre zeigte auf dem Bruch viele convergirende, röhrenartige Höhlungen mit kraterartigen Ausmündungen. Die innere Wand dieser Höhlungen zeigte überall blankes Metall ohne Spur von Oxydation. Zuweilen tritt an die Stellen dieser röhrenartigen Höhlungen eine kleinblasige, schwammige Beschaffenheit des Metalls, welche Zustände in einander übergehen. Je feiner die Höhlung der Blasen, um so glatter die Oberfläche. Das specifische Gewicht bei einer Probe der ersten Art war 8,211 bis 8,285, das der zweiten Art (mit Grat) 7,851.

3. Dasselbe Kupfer wie 2.) durch die Leuchtgasflamme in die Form gegossen, zeigte nach dem Erkalten eine glatte, glänzende Oberfläche und

[1]) Rammelsberg, Chem. Metallurgie S. 210.

statt dem Grat eine Einsenkung und denselben Anschein von krystallinischer Beschaffenheit, wie wenn es unter der Kohle erkaltet. Der Bruch des durch Leuchtgas gegossenen Kupfers ist bemerkenswerth durch seine Dichte, seine zarte Lachsfarbe und seinen Seidenglanz. Um unter Holzkohle geschmolzenes Kupfer frei von Blasenräumen zu erhalten, ist besondere Vorsicht nöthig; es geschieht in der Art, dass man den Tiegel mit einem Deckel bedeckt, und in den Umfang desselben zwei Löcher bohrt, ebenso bedeckt man die Form mit einem Eisenblech mit zwei Löchern; bei beiden lässt man das Leuchtgas in das eine Loch ein-, aus dem andern ausströmen, und giesst das Metall durch den austretenden Gasstrom in die Form; die Luft, welche durch das eine Loch des Tiegeldeckels eintritt, während das Metall durch das entgegengesetzte ausfliesst, wird sogleich durch die im Tiegel befindliche Holzkohle unschädlich gemacht. Der Unterschied, ob die Atmosphäre, in welcher der Guss stattfindet, reducirend oder oxydirend wirkt, ist von höchstem Belang für die Beschaffenheit des Kupfers, auch hat man es durch Anwendung oder Unterlassung jener Handgriffe völlig in seiner Gewalt, aus ein und demselben Tiegel nach Belieben eine poröse oder eine dichte Barre Kupfer zu giessen. Auch wenn man in die Form feines Holzkohlenpulver und den Tiegel beim Giessen möglichst nahe an dasselbe bringt, erhält man dichtes Kupfer. Beide Arten von Kupfer unterscheiden sich in der Farbe, aber bei der Beurtheilung derselben kommt viel auf das Licht an. In einer gewissen Stellung ist der Unterschied sehr gering; in einer andern Stellung sticht das poröse Kupfer durch eine tiefe Lachsfarbe ab, welche das dichte niemals zeigt; dagegen besitzt dieses allein Seidenglanz.

Aus den vorstehenden Versuchen ergiebt sich das Steigen der Oberfläche des Kupfers als Folge einer Gasentwickelung und die Gasentwickelung als Folge einer Oxydation während des Ausgiessens. Man könnte denken, die Luft werde beim Guss anfangs nur mechanisch eingeschlossen, und es sei nachdem sie ihren Sauerstoff abgegeben, nur der übrig gebliebene Stickstoff, welcher das Kupfer porös mache, aber das Leuchtgas müsste dann nothwendig das Gleiche thun, was nicht der Fall ist. Möglich wäre indessen, dass das Kupfer sich gegen beide Gase ungleich verhält. Ist dies nicht, so bleibt nur übrig anzunehmen, dass die Porosität von einer Gasentwickelung durch Sauerstoff während des Gusses herrührt. Man hat jedoch nie versucht, reines Kupfer durch die blosse Luft auszugiessen. Liefert dieser Versuch einen dichten Guss, so kann die fragliche Erscheinung nur der Einwirkung des Sauerstoffs auf die fremden Verunreinigungen zugeschrieben werden. Man erinnert sich aber, dass das galvanisch niedergeschlagene Kupfer 0,02 Schwefel enthält (entsprechend 0,22 Halbschwefelkupfer). Diesen würde der Sauerstoff der Luft in schweflige Säure verwandeln; ebenso den beim Schmelzen des Kupfers unter Kohle aufgenommenen Kohlenstoff in Kohlenoxyd oder Kohlensäure. Die Annahme, dass schmelzendes Kupfer Sauerstoff aus der Luft verschlucke und auflöse, und beim Festwerden gasförmig wieder entwickle, ohne sich

inzwischen chemisch damit zu verbinden — womit man die Porosität erklären wollte —, bedarf jedenfalls mehr Beweise, als ihr zur Seite stehen.

Kupfer und Stickstoff. Die Einwirkung des Ammoniaks auf das Kupfer ist von verschiedenen Chemikern untersucht worden; sie stimmen jedoch nur in dem Punkte überein, dass das Kupfer in diesem Gas geglüht einen hohen Grad von Sprödigkeit annimmt. Einige wollten die Ursache dieser Veränderung in der Annahme eines andern allotropischen Zustandes des Metalls, Andere in der Aufnahme von Stickstoff erblicken. Dick fand im Laboratorium des Verfassers Folgendes: Wenn Draht aus galvanisch gefälltem, oxydulfreiem Kupfer in Ammoniakgas geglüht wird, so leidet es keine Veränderung und bleibt vollständig weich; käufliches Kupfer wurde unter gleichen Umständen ausserordentlich brüchig, und verlor an specifischem Gewicht, während sich Wasser bildete. In einem Falle ging das specifische Gewicht eines Kupferdrahtes, welcher 0,17 Proc. Blei, aber kein Antimon enthielt, von 8,733 auf 8,64 zurück. Wurde der Draht vor der Behandlung in Ammoniak in Wasserstoff oder unter Holzkohle ausgeglüht, so blieb er unverändert weich. Es geht daraus hervor, dass der Wasserstoff des Ammoniaks in der Seite 267 entwickelten Weise wirkt, nur wäre sich noch zu vergewissern, dass das Kupfer in Ammoniak spröder wird, als in Wasserstoff oder Kohlenoxyd. Schrötter [1]) überzeugte sich, dass fein zertheiltes, aus Kupferoxyd reducirtes Kupfer bei der Rothglühhitze von Ammoniak chemisch unverändert bleibt, wie auch zu erwarten stand, da solches Kupfer oxydulfrei ist. Es gelang ihm jedoch, eine bestimmte Verbindung von Kupfer und Stickstoff durch Behandeln des Kupferoxyds mit Ammoniak bei der Temperatur des kochenden Leinöls darzustellen. Sie hatte die Formel Cu_6N und zersetzte sich schon unterhalb der Rothglühhitze. Es ist nach Berzelius [2]) ein dunkel olivengrünes Pulver, welches auf dem Probirsteine einen messinggelben Strich giebt.

Kupfer und Phosphor sind sehr geneigt sich zu verbinden. Trägt man Phosphor in schmelzendes Kupfer ein, so wird er begierig aufgenommen; nach dem Verfasser enthielt das Product in einem Falle 9,6, in dem andern Falle 11 Proc. Phosphor. Geringe Mengen Phosphor sind ohne Einfluss auf die Farbe des Kupfers; grössere Mengen färben es grau. Kupfer mit 0,5 Proc. Phosphor ist gänzlich rothbrüchig und lässt sich nur in der Kälte walzen. Ein kleiner Gehalt an Phosphor gestattet noch einen gesunden Guss, der sich beim Erkalten etwas zusammenzieht; er vermehrt Schmelzbarkeit und Härte des Kupfers, und macht es bei zunehmendem Gehalt zuletzt in der Kälte spröde. Solches Kupfer erscheint völlig homogen; es ist (bei 11 Proc. Phosphor) so hart, dass es kaum von der Feile angegriffen wird und eine schöne Politur annimmt, welche jedoch wegen zu baldigem Anlaufen keine Dauer hat. Eine dar-

---

[1]) Berzelius, Jahresber. Bd. XXI, S. 86. — [2]) Berzelius, Jahresber. Bd. XXI, S. 86.

aus gegossene Glocke gab einen reinen, wohlklingenden Ton, aber weniger schön als Glockenmetall. Bei der Darstellung des Phosphorkupfers sind eiserne Geräthe zu vermeiden, denn ein mit einem Eisenstab umgerührtes Phosphorkupfer enthielt:

Kupfer 95,72, Eisen 2,41, Phosphor 2,41, Summe 100,54.

Es hinterliess, mit verdünnter Salpetersäure digerirt, einen schwarzen Rückstand von Phosphoreisen ($Fe_5 P_2$). Trotz des Gehalts von beinahe $2^1/_2$ Proc. Phosphor und Eisen könnte man es in den Fabriken von Birmingham ohne Schwierigkeit walzen und zu feinem Draht ausziehen [1]). Auch Berthier [2]) führt schon an, dass eine geringe Menge Phosphor das Kupfer sehr hart, und für schneidende Werkzeuge sehr geeignet macht. Nach der Erfahrung des Verfassers bedingt $^1/_2$ bis $2^1/_2$ Proc. Phosphor noch eine sehr mässige Härte. Berzelius [3]) sah eine Federmesserklinge von Phosphorkupfer, welche die Farbe des Kupfers hatte, sich aber alsbald an der Luft schwärzte. Diese Angabe ist auffallend, weil ein solcher Grad von Härte einen Phosphorgehalt voraussetzt, welcher sonst eine graue Farbe bedingt. Der höchste Betrag von Phosphor, welchen das Kupfer in hohen Hitzgraden zurückhält, soll nach Berzelius 7,7, nach Berthier 20 Proc. betragen. Die folgenden Versuche sind in dem Laboratorium des Verfassers angestellt.

1. (R. Smith.) Durch Reduction von 860 Gewichtstheilen trocknen phosphorsauren Kupfers ($2\,CuO, PO_5 + HO$, Fällung von schwefelsaurem Kupfer und phosphorsaurem Natron) mittelst 240 Gewichtstheilen Holzkohle bei starker Rothglühhitze erhielt man einen spröden, eisengrauen König von krystallinischem Bruch von 200 Gewichtstheilen.

2. Als derselbe ein Gemisch von 1000 Gewichtstheilen trocknem phosphorsauren Kupfer, 200 Kohle, 500 Stärke und 500 trocknem kohlensauren Natron erhitzte wie vorher, so erhielt er eine kohlige Masse, worin metallische Kügelchen zertheilt waren; man schmolz diese unter Verdoppelung des Sodazusatzes um, worauf man neben wenigen Kügelchen einen König erhielt zusammen von 210 Gewichtstheilen. Der Bruch dieses Königs war grobkörnig, mehr oder weniger porös, und seine Farbe fast die des weissen Roheisens; an der obern und untern Fläche fanden sich kleine, sehr glänzende Krystalle.

3. (A. Dick.) Ein Gemisch von Knochenasche, Quarzsand und Kupferspänen, ebenso eine zweite gleiche Mischung, nur ohne Sand, wurden beide in demselben Ofen eine Stunde lang weiss geglüht. In beiden Tiegeln fanden sich in kohliger Masse zertheilte Kupferkörner, einige grau und spröde, andere kupferfarbig und dehnbar; sie lösten sich sehr leicht in Salpetersäure. Die aus der quarzfreien Mischung gewonnenen Körner gaben durch Umschmelzen eine Probe von ebenem, feinkörnigem, etwas krystallinischem Bruch und hohem Phosphorgehalt.

---

[1]) Chemic. Gazett. T. V, p. 1. — [2]) Traité des Essais T. II, p. 410. — [3]) Berzelius, Lehrb. Uebers. v. Wöhler. Bd. III, S. 310. 1836.

Kupfer und Arsenik. Arsenik-Kupfer lässt sich ebenfalls durch Eintragen von Arsenik in schmelzendes Kupfer darstellen, aber es wird zu viel von ersterem verflüchtigt. Bei geringen Mengen von Arsenik verhält sich das Kupfer in Bezug auf den Guss, auf die Walze und den Drahtzug ganz wie bei Phosphor. R. Smith schmolz, eine arsenikreichere Verbindung darzustellen, nach Berthier's Vorschrift, 500 Gewichtstheile Kupfer, 1000 arsenige Säure, 1000 kohlensaures Natron und 500 Stärke innig gemischt bei der Rothglühhitze. Er erhielt einen mit etwas schwarzer Schlacke bedeckten König von 760 Gewichtstheilen, hart und spröde, an der obern und untern Fläche von krystallinischem Bruch und dunkelblaugrauer Farbe, welcher vor dem Löthrohre in der Rothglühhitze schmolz und stark nach Arsenik riechende Dämpfe ausstiess. Angenommen, das Kupfer sei vollständig in den König übergegangen, so entspricht der Gewichtszuwachs 34,2 Proc., was nicht für die von Berthier vorgeschlagene Formel $Cu_2 As_2$ zureicht. Berthier[1]) theilt noch folgende Beobachtung mit: Das nach seiner Vorschrift dargestellte Arsenikkupfer verändert sich selbst bei den höchsten Hitzgraden nicht; mit Kupfer zusammengeschmolzen bildet es stets, welches auch die zugesetzte Quantität sein mag, ein völlig homogenes Product, ohne Abscheidung von Kupferkörnern. Mit $^1/_4$ seines Gewichtes Kupfer erhält man ein halb dehnbares, rothgraues Product von etwas faserigem Bruch und politurfähig. Es erleidet beim Schmelzen mit kohlensauren Alkalien oder schwarzem Fluss keine Veränderung, dagegen wird es stark von schmelzendem Salpeter angegriffen, aber das Kupfer erst, nachdem aller Arsenik oxydirt ist, so dass sich bei einem geeigneten Verhältniss des anzuwendenden Salpeters der Arsenik rein abscheiden lässt. Ebenso beim Erhitzen von Kupferoxyd oder arsensaurem Kupferoxyd mit Arsenik-Kupfer, wobei sich arsenige Säure entwickelt; hat die Luft dabei Zutritt, so wirkt sie röstend auf das Arsenik-Kupfer, indem Arsenik ausgetrieben wird, und es ist dann weniger Kupferoxyd oder arsenigsaures Kupfer nöthig.

Kupferoxyd kann bei der Rothglühhitze nicht in Verbindung mit arseniger Säure existiren, weil diese es alsdann unter Bildung von Arsensäure zu Oxydul reducirt. Das Product dieser Zersetzung enthält arsensaures Kupferoxydul, einen sehr leichtflüssigen, die Tiegel leichter als Silberglätte durchfressenden Körper von tiefrother Farbe.

Kupfer und Silicium. Eine Verbindung von Kupfer mit Silicium lässt sich durch Glühen des feinzertheilten Metalls mit einem grossen Ueberschuss von Quarzsand und Kohle in einer mehrere Stunden anhaltenden Weissglühhitze herstellen. Man erhält das Siliciumkupfer in Körnern, welche man sammelt und durch Umschmelzen vereinigt. Aus auf diese Weise im Laboratorium des Verfassers dargestelltem Siliciumkupfer hatte die Bronzefabrik von Cottam in London die Güte, eine Medaille zu gies-

[1]) Traité des Essais T. II, p. 410.

sen. Der Guss fiel befriedigend aus, erforderte aber höhere Hitze zum Schmelzen als Bronze. Dick fand in diesem Siliciumkupfer 1,82 Proc. Kieselerde bei einem specif. Gewichte von 8,7. Es sieht dem Geschützmetall ähnlich in der Farbe, ist zähe und viel härter als Kupfer. Es liess sich in der Kälte walzen und hämmern, verhält sich aber durchaus rothbrüchig. Die Härte, die es durch Hämmern gewinnt, verliert es beim Ausglühen. An der Luft läuft es rasch an; in Salpetersäure getaucht, wird es schwarz, behält aber seine Farbe in einem Gemisch von Salpeter mit Fluorwasserstoffsäure. Eine Probe Siliciumkupfer enthielt mehr Silicium als jene Metalle, doch wurde nicht bestimmt, wieviel im höchsten Falle an Silicium das Kupfer aufzunehmen vermag. Eine an Silicium reichere Verbindung lässt sich durch Erhitzen von feinzertheiltem Kupfer mit Fluorsiliciumkalium (-Natrium) und Natriummetall (Deville) darstellen. Henry will auf diese Weise ein Product mit 10 bis 11 Proc. Silicium erhalten haben. Der Verfasser fand die Farbe der auf diese Weise dargestellten Verbindung von gelb bis zum Grauweissen wechselnd, je nach dem Siliciumgehalte, sehr hart, höchst spröde, leicht zu pulvern, auf dem Bruch von ausgezeichnetem Glanze; das Ansehen der Bruchfläche ähnelt der des Glases, wie bei den Legirungen von 2 Thln. Zink und 1 Thl. Kupfer, läuft aber in der Luft bald gelb an. Die Verbindung ist leichtflüssiger als Kupfer, wird stark von verdünnter wie concentrirter Salpetersäure angegriffen; die Lösung giebt einen dunkelgrauen Absatz und gelatinirt beim Abdampfen. Ein 5,2 Proc. Silicium enthaltendes Kupfer war gelbweiss, von hohem Glanze auf der Schnittfläche und leicht zerbrechlich, dabei schwer von der Feile angreifbar, leichtflüssiger wie Kupfer und von krystallinischem Bruch.

Specifisches Gewicht. Die Schwierigkeit, Kupfer dicht und blasenfrei zu erhalten, ist wohl die Ursache der Abweichung in den Angaben des specifischen Gewichts. Berzelius fand dasselbe für das gegossene Kupfer = 8,83; bei demselben Kupfer, zu einer zwei Linien starken Stange ausgezogen, = 8,9463, und nach dem Auswalzen derselben der Länge nach = 8,9587. Marchand und Scheerer[1]), welche diesem Gegenstand ein eingehendes Studium gewidmet haben, kamen zu folgenden Resultaten: Unter Flussspath oder einer Mischung von diesem mit Glas geschmolzen fiel das Kupfer stets blasig aus, während die Zusätze unvollkommen flossen; unter einer Mischung von Borax und Glas, Soda, Soda und Glas, Kochsalz, oder Soda und Kochsalz fiel das Kupfer von gutem Ansehen bei gut geflossenen Zusätzen aus. Die glänzendste und glätteste Oberfläche nahm es beim Schmelzen unter Glas mit Borax an. Drei Proben des reinsten russischen Kupfers, auf diese Weise geschmolzen, liessen dem Ansehen nach auf vollkommen tadelfreien Guss schliessen, und doch waren die specifischen Gewichte sehr verschieden, nämlich 8,089 — 7,720 — 8,132. Beim Durchschneiden mit der Laubsäge zeigten die Proben

[1]) Journ. f. prakt. Chemie Bd. XXVII, S. 193.

sich voller Blasen, besonders in der Mitte, und hart unter der Oberfläche, welche eine warzige Erhöhung besass. Da die fraglichen Proben alle rasch abgekühlt waren, so wiederholte man die Schmelzung unter Glas, unter Glas mit Kochsalz und unter Kochsalz allein bei sehr langsamer Abkühlung; die specifischen Gewichte stiegen alsdann respective auf 8,762 — 8,586 — 8,899. Langsame Abkühlung scheint daher das specifische Gewicht zu vergrössern. Die unter Kochsalz geschmolzene Probe war völlig frei von Blasenräumen und von ebener Oberfläche. Marchand und Scheerer bemerken hierzu, dass der einzige Fluss, welcher blasenfreies Kupfer gab, ein sauerstofffreier war, und geben der Möglichkeit Raum, dass die sauerstoffhaltigen Flüsse die Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft vermitteln, sowie dass der aufgenommene Sauerstoff bei dem Erkalten wieder frei werde und die Blasen bilde. Die Unwahrscheinlichkeit dieser Erklärung ist schon oben berührt worden; die Analogie mit dem geschmolzenen Silber kann nichts für das Kupfer beweisen, denn bei dem Schmelzpunkt des Silbers hört seine Verwandtschaft zum Sauerstoff auf, während sie bei dem schmelzenden Kupfer noch sehr energisch ist. Ueber das specifische Gewicht des unter Salz geschmolzenen Kupfers wurden sechs Beobachtungen angestellt: vier mit Cement- und zwei mit feinstem russischem Kupfer. Man fand die specifischen Gewichte respective 8,899 — 8,885 — 8,907 — 8,891 — 8,921. Ob diese Unterschiede noch von eingeschlossener Luft oder von Wägungsfehlern herrühren, mag dahingestellt bleiben; immerhin ist die höchste Zahl als die richtigste zu betrachten.

Weitere Versuche hatten die Einwirkung eines hohen Drucks auf das specifische Gewicht zum Gegenstand. Sechs verschiedene Proben Kupferdraht von 0,006 Meter Stärke und den specifischen Gewichten von resp. 8,935 — 8,933 — 8,939 — 8,933 — 8,934 wurden unter Kochsalz umgeschmolzen und das specifische Gewicht vor und nach der Pressung mit der hydraulischen Presse in einem stahlmörserartigen Apparat bestimmt:

	Druck. Pfunde auf 1 Zoll (pr.)	Specif. Gewicht vor der Pressung	Specif. Gewicht nach der Pressung
Cementkupfer . .	100000	8,899	8,919
	150000	8,885	8,928
	300000	8,907	8,931
	100000	8,891	8,922
Russisches Kupfer	200000	8,891	8,927
	212500	8,921	8,930

Das specifische Gewicht nimmt also unter Druck zu, aber um so kleine Beträge, dass die Vermehrung kaum anders als kleinen Undichtheiten im Guss zugeschrieben werden kann.

Weiter untersuchte man den Einfluss des Drahtzuges auf die Dichte des Kupfers. Es diente dazu eine Probe des feinsten Demidoff-Kupfers, welches kaum eine Spur von fremden Stoffen enthielt. Die nachstehend bezeichneten Drähte wurden aus einem gehämmerten cylindrischen Stabe gezogen.

Die Proben sind in der Ordnung aufgeführt, wie sie mit abnehmender Dicke aus dem Drahtzug auf einander folgen. Die Wägungen sind bei 18°C und 752^{mm} Bar. vorgenommen.

		Durchmesser	Specif. Gew.
1.	Geschmiedeter Stab	55^{mm}	8,9353
2.	Desgl.	26	8,9445
3.	Draht, vor dem Ziehen nachgelassen	22,2	8,9435
4.	Desgl.	19	8,9454
5.	Desgl.	15,9	8,9437
6.	Desgl.	13	8,9469
7.	Desgl.	11,2	8,9432
8.	Desgl.	10,2	8,9488
9.	Draht in der Rothgluth nachgelassen	9,6	8,9391
10.	Desgl.	8,4	8,9459
11.	Desgl.	7,7	8,9438
12.	Desgl.	6,3	8,9450
13.	Desgl.	5,5	8,9414

Nach Marchand und Scheerer wird also das specifische Gewicht des Kupfers durch den Drahtzug etwas vermehrt, dabei nimmt es jedoch nicht an Härte zu.

Das specifische Gewicht von ungeschmolzenem, galvanisch niedergeschlagenem Kupfer in vier Proben sorgfältig bestimmt gab 8,914 — 8,900 — 8,905 — 8,843. Der Unterschied dieser Bestimmungen mag in der mehr oder weniger lückigen Beschaffenheit des Kupfers liegen. Bestimmungen des specifischen Gewichts von galvanisch niedergeschlagenem Kupfer von Dick im Laboratorium des Verfassers angestellt, gaben folgende Resultate:

Stück blasiges Kupfer, gewöhnlich gegossen	8,535
Stück von demselben Kupfer	8,505
Drath von demselben Kupfer, nicht nachgelassen	8,916
Draht von demselben Kupfer, nachgelassen	8,919
Kupfer in eine mit Holzkohlenpulver gefüllte Form gegossen	8,946
Anderes Stück desselben Kupfers	8,952
Anderes Kupfer, wie das vorige gegossen	8,922

Draht davon nicht nachgelassen	8,952
Draht von Kupfer unter Holzkohle geschmolzen und gekühlt, nicht nachgelassen	8,937
Derselbe Draht, nachgelassen	8,930
Kupfer in Leuchtgas gegossen	8,948
Anderes Stück davon	8,958

Wie man sieht, wird das specifische Gewicht des unter Holzkohle geschmolzenen und porös ausgegossenen Kupfers durch den Drahtzug so erhöht, dass es dem specifischen Gewicht des gezogenen Kupfers vom dichtesten Guss gleichkommt. Bei solchem Kupfer von dichtem Guss vermehrte das Ziehen das specifische Gewicht nicht, auch hatte das Anlassen keinen Einfluss. Das höchste von Marchand und Scheerer beobachtete specifische Gewicht eines auf 0,15^{mm} Dicke ausgehämmerten Drahts war 8,952, wird also von der letzten obigen Probe von 8,958 specifischem Gewicht übertroffen.

Die Dichte von vier Proben krystallisirten, gediegenen Kupfers fanden Marchand und Scheerer in ausgewalzten Proben zu 8,940 — 8,935 — 8,933 — 8,962. Die vierte Probe war von Brasilien und gab bei der Analyse: Kupfer 99,56, Silber 0,30, Gold 0,08, Eisen 0,10.

Im Ganzen ergeben die vorstehenden Beobachtungen, dass das Kupfer durch Druck keine Verdichtung in seiner Masse an sich, sondern nur bezüglich der Blasenräume oder der durch Zusammenziehen des Metalls beim Erkalten entstehenden undichten Stellen erleidet.

Auch Ch. O'Neill hat die Veränderungen des specifischen Gewichts untersucht, welche das gewalzte Kupfer durch Hämmern und Anlassen erleidet. Er sagt darüber: In der ersten Reihe von Versuchen wurden zehn Proben von 250 bis 320 Grains aus einem $^3/_{16}$ Zoll starken Blech geschnitten. Das mittlere specifische Gewicht derselben war, als man sie in einer Art Kniehebelpresse mit je fünfzehn Streichen verdichtete, 8,879 und fiel durch diese Behandlung um 0,024 also auf 8,855. Durch Nachlassen in rothglühendem Sand stieg es nach langsamem Abkühlen und gehörigem Reinigen auf 8,884. Eine zweite Reihe von Versuchen bestätigte die erste in den Hauptpunkten. Sie waren von einer bessern Sorte Kupferblech, im Gewicht von 420 bis 520 Grains, und hatten das mittlere specifische Gewicht von 8,898, welches durch Hämmern wie oben auf 8,878 fiel und durch Anlassen im Koblenfeuer wieder auf 8,896 stieg. Bei einer dritten Reihe von Experimenten sank das specifische Gewicht durch fortgesetztes Hämmern von 8,885 auf 8,867. Es würde danach gegen alle Erwartung das specifische Gewicht des gewalzten Kupfers durch Hämmern vermindert statt erhöht.

Leitungsfähigkeit für Elektricität. Bei den Versuchen über die Leitungsfähigkeit des Kupfers für Elektricität von Matthiessen und

Holzmann [1]), welche in nachstehender Zusammenstellung übersichtlich gemacht ist, ist das Leitungsvermögen des gezogenen Silbers als Maass gewählt, und = 100 gesetzt:

	Nr.	Leitungsfähigkeit des hartgezogenen Silberdrahtes = 100	Leitungsvermögen	Temperatur der Beobachtung
nicht nachgelassene Drähte, hartgezogen	1.	Reines Kupfer, mit Wasserstoff reducirtes Kupferoxyd	93,00	18,6°C.
	2.	Desgl. galvan. niedergeschlagen, ungeschmolzen	93,46	20,2
	3.	Desgl. „ „ käuflich „	93,02	18,4
	4.	Desgl. Nr. 3 in Wasserstoff geschmolzen . . .	92,76	19,3
	5.	Desgl. Wasserstoff durch geschmolzenes Kupfer Nr. 3 geleitet	92,99	17,5
	6.	Kupfer, enthaltend Kupferoxydul in nicht bestimmter Menge, galvan., an der Luft geschmolzen	73,32	19,5
	7.	Kupfer, enthaltend 2,50 Phosphor	7,24	17,5
	8.	„ „ 0,95 „	23,24	22,1
	9.	„ „ 0,13 „	67,67	20,0
	10.	„ „ 5,40 Arsen	6,18	16,8
	11.	„ „ 2,80 „	13,14	19,1
	12.	„ „ Spur „	57,80	19,7
	13.	„ „ 3,20 Zink	56,98	10,3
	14.	„ „ 1,60 „	76,35	15,8
	15.	„ „ Spur „	85,05	19,0
	16.	„ „ 1,06 Eisen	26,95	13,1
	17.	„ „ 0,48 „	34,56	11,2
	18.	„ „ 4,90 Zinn	19,47	14,4
	19.	„ „ 2,52 „	32,64	17,1
	20.	„ „ 1,33 „	48,52	16,8
	21.	„ „ 2,45 Silber	79,38	19,7
	22.	„ „ 1,22 „	86,91	20,7
	23.	„ „ 3,50 Gold	65,36	18,1
	24.	„ „ 0,31 Antimon und 0,29 Blei	64,50	12,0
	25.	Kupfer, galvan. dicht, unter Holzkohle geschmolzen, in Leuchtgas gegossen (S. 273)	93,20	12,8
	26.	Kupfer, poröse Barre von Nr. 25, gewöhnlich gegossen	94,80	13,0
	27.	„ galvan. niedergeschl., mit Holzkohle cementirt, Silicium nebst Spuren von Eisen und Phosphor enthaltend (S. 270)	62,80	13,0
	28.	Kupfer, ebenso	63,2	14,2

[1]) On the effect of the presence of metals and metalloids upon the electric conducting power of pure copper. — Trans. Roy. Soc. April 26, 1860. Ferner: Electric conducting power of copper and its Alloys by A. Matthiessen, Ph. Dr. Proceed. Royal Soc. Febr. 28, 1861.

Nr.	Leitungsfähigkeit des galvanisch gefällten ungeschmolzenen Kupfers bei 15,5° C. = 100 [1]	Leitungsvermögen	Temperatur der Beobachtung
Nachgelassene Drähte 1.	Kupfer von Spanien (Riotinto) mit 2 Proc. Arsenik, nebst Spuren von Blei, Eisen, Nickel, Kupferoxydul etc. .	14,24	14,8
2.	Kupfer von Russland (Demidoff) mit Spuren von Arsen, Eisen, Nickel, Kupferoxydul	59,34	12,7
3.	Kupfer, unbekannt, zäh, mit Spuren von Arsen, Eisen, Nickel, Kupferoxydul und Antimon	71,03	17,3
4.	Kupfer, unbekannt, bestes mit Spuren von Arsen, Eisen, Nickel, Kupferoxydul und Antimon	81,35	14,2
5.	Kupfer von Australien (Burra-Burra) mit Spuren von Eisen und Kupferoxydul	88,86	14,0
6.	Kupfer von Amerika (Lake Superior) mit Spuren von Eisen, Kupferoxydul und 0,03 Proc. Silber	92,57	15,0

Geschichte der Kupferverhüttung.

Nach dem Zeugniss des alten Testaments, wenigstens der Uebersetzungen, ist das Kupfer den Israeliten der ältesten Zeit bekannt gewesen. Das häufige Vorkommen in gediegenem Zustande, die Leichtigkeit, mit der es in eine geschmeidige Form gebracht werden kann, und die Leichtigkeit durch Zusätze Härte anzunehmen mussten dem Gebrauch des Kupfers frühzeitig Eingang verschaffen. Auch für die Völker des classischen Alterthums war das Kupfer das für Waffen, Ackergeräthe und Werkzeug gebräuchlichste Metall. Die griechischen Bezeichnungen *χαλκός* und die lateinische „aes“ galten für das Kupfer und einige Legirungen gleichzeitig, weil diese letzteren nicht als Mischungen, sondern als verschiedene Färbungen ein und desselben Metalls angesehen wurden, wie noch heutzutage bei den Franzosen das Messing „cuivre jaune“ heisst. Weil man, wie Plinius sagt, viel Kupfer aus einem Erz fertigte, „quem chalcitem vocant in Cypro, ubi prima fuit aeris inventio,“ nannte man das Kupfer später aes cyprinum, dann kurzweg cyprinum, woraus die modernen Bezeichnungen Kupfer, copper, cuivre etc. wurden. Alles Kupfer, welches sich nur giessen, aber nicht hämmern liess, also das rohe Kupfer nannten die Römer caldarisches, die Griechen *χυτόν* oder *τροχεῖον* (Scheibenkupfer), im Gegensatz einerseits zum hammergaren Kupfer, „aes regulare“, *ἐλτὸν*, andererseits zum Schwarzkupfer „aes nigrum“, *χαλκὸς μέλας*. Zu Zeiten Agrikola's

[1]) Report to the submarine Cable Committee of an investigation relating to the causes of the different Electric Conducting Powers of Commercial Copper. A. Matthiessen.

geb. 1494, welcher sein berühmtes Werk „de re metallica“ 1550 vollendete, war die Kupferhüttenarbeit in den wesentlichen Punkten bereits dieselbe, wie heut zu Tage.

Kupfererze.

Diejenigen kupferhaltigen Mineralien, welche in den Kupferhütten Anwendung finden, sind die folgenden:

1. Gediegenes Kupfer. Das gediegene Kupfer ist ein häufiger Begleiter der übrigen Kupfererze und findet sich zerstreut in losen Stücken bald in der Form dünner Blätter, bald dendritisch, bald in massiven Brocken, oft von bedeutenden Dimensionen; zuweilen findet man Stücke Erz, welche aus einem Kern von metallischem Kupfer in einer doppelten Hülle von Rothkupfererz und kohlensaurem Kupfer besteht. Die reichsten Lager von gediegenem Kupfer, welche man kennt, sind die des Lake Superior in Nordamerika. Aus diesen Gruben sind nach Brush im Jahre 1858 6000 Tonnen gewonnen worden. Nach einer anderen Mittheilung von Petherick sind im Jahre 1854 bei Minnesota nicht weniger als 40 Mann 12 Monate ununterbrochen mit der Förderung einer einzigen Masse von gediegenem Kupfer von 500 Tonnen Gewicht beschäftigt gewesen. Gediegenes Kupfer gilt im Allgemeinen für höchst rein, was jedoch durch die Analyse nicht in gleichem Grade bestätigt ist (vergl. die Seite 281 mitgetheilte). Das gediegene Kupfer des Lake Superior ist an einigen Stellen in sehr auffallender Weise von gediegenem Silber begleitet, aber nicht damit legirt. In einer Probe solchen Kupfers fand jedoch Hautefeuille:

Kupfer 69,28, Silber 5,45, Quecksilber 0,02, Gangart 25,25.

Nach den Hütten von Swansea in Wales wird eine grosse Quantität Erz aus Chili eingeführt unter dem Namen „copper sand“ oder „copper barilla“, welches aus 60 bis 85 Proc. metallischem Kupfer mit Quarz besteht.

2. Das Rothkupfererz (Cu_2O); es enthält im reinen Zustande 88,78 reines Kupfer und ist Bestandtheil der Erze von Cornwall, Südamerika, Australien und vielen anderen Gegenden. Ein inniges Gemenge von Kupferoxydul mit Eisenocker kommt unter dem Namen Ziegelerz vor.

3. Reines, natürliches Kupferoxyd (CuO) würde 79,28 Kupfer enthalten. Das Kupferoxyd kommt gewöhnlich nur als Ueberzug anderer Kupfererze, in staubartigen, mehr oder weniger zusammenbackenden Massen vor, und ist dann in der Regel sehr unrein. Ein ausgezeichneter Fundort ist der Lake Superior.

4. Der Malachit, das natürliche, grüne kohlensaure Kupferoxyd. Die reine Verbindung $CuO, CO_2 + CuO, HO$ würde 57,33 Kupfer enthalten. Der Malachit findet sich zum Theil faserig (Atlaserz), theils erdig (Kupfergrün) und dann oft und stark mit Ocker verunreinigt. Er ist ein häu-

figer Gemengtheil der Kupfererze, wurde früher in grosser Menge von Australien eingeführt, und scheint in der Regel sehr rein zu sein.

5. Die Kupferlasur oder das blaue kohlensaure Kupfer würde im reinen Zustand $2\,CuO, CO_2 + CuO, HO$ sein und 55,16 Kupfer enthalten.

Früher wurden beträchtliche Mengen dieses Erzes zu Chessy bei Lyon gewonnen. Auch von Australien wurde es eingeführt. Die Analysen, welche man darüber besitzt, sind in der Regel nicht von Durchschnittsproben, sondern von reinen Handstücken gemacht. In den Erzen von Kanmantoo in Australien z. B. fand der Verfasser Antimon und Wismuth.

6. Der Kupferglanz würde im reinen Zustande Cu_2S sein und 79,79 Proc. Kupfer enthalten. So wie er wirklich vorkommt, enthält er 0,5 bis 3,33 Proc. Eisen. Im Ganzen ein selten vorkommendes Erz, findet sich jedoch nicht selten in Cornwall.

Weit häufiger als die vorhergehenden kommen die folgenden Kupfererze (mit Ausnahme des Kieselmalachit) vor, und nehmen einen weit überwiegenden Antheil an der Gewinnung des Kupfers.

7. Das Buntkupfererz würde im reinen Zustand als $3\,Cu_2S + Fe_2S_3$ 55,54 Kupfer enthalten. Es findet sich in der Regel derb und nur selten krystallisirt, kommt aber in sehr grosser Verbreitung und dabei mit schwankendem Gehalt von Eisen oder Schwefeleisen vor, wie folgende Analysen zeigen:

	Plattner		Böcking	Phillips	Plattner	Berthier
	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Kupfer	56,76	56,10	60,80	61,07	69,72	70,0
Eisen	14,84	17,36	13,67	14,00	7,54	7,0
Schwefel . . .	28,24	25,80	25,46	23,75	22,65	22,3
	99,84	99,26	99,93	98,82	99,91	99,3

Nr. 1. Von den Condurrowgruben in Cornwall. Nr. 2. Von Schweden. Nr. 3. Von Coquimbo in Chili. Nr. 4. Von Killarney in Irland. Nr. 5. Von Eisleben in Preussen. Nr. 6. Von Toscana.

Die rationelle Formel lässt sich für die meisten der untersuchten Buntkupfererze nicht mit Sicherheit feststellen.

8. Der Kupferkies, $Cu_2S + Fe_2S_3$, oder wie man sonst schrieb: $CuS + FeS$, würde im reinen Zustande 34,8 Proc. Kupfer enthalten. Er ist von allen weitaus das verbreitetste Kupfererz, und findet sich an verschiedenen Orten in Europa und Amerika, am reinsten, wie es scheint, im Toscanischen, wenigstens fand Rammelsberg in acht verschiedenen Proben

von dort nur geringe Beimengungen von Quarz. Die gewöhnlichen, vorzugsweise aus Kupferkies bestehenden Kupferkiese sind häufig mit viel Eisenkies vermischt, auch Nickel und Silber kommen als Begleiter vor. Es fanden im Kupferkies:

	H. Rose		Hartwall	Phillips
	a.	*b.*	*c.*	*d.*
Schwefel	35,87	36,52	36,33	35,16
Kupfer	34,40	33,12	32,20	30,00
Eisen	30,47	30,00	30,03	32,20
Quarz	0,27	0,39	2,23	2,64
	101,01	100,03	100,79	100,00

	Berthier				
	e.	*f.*	*g.*	*h.*	*i.*
Schwefel	32,0	36,3	32,0	33,6	30,8
Kupfer	32,6	32,1	33,3	31,2	34,0
Eisen	29,2	31,5	30,0	32.2	32,0
Quarz	3,2	—	2,6	1,6	2,0
	97,0	99,9	97,9	98,6	98,8

a. Vom Ramberg im Sayn'schen; *b.* aus dem Fürstenbergschen; *c.* von Orrijärfoi in Finnland; *d.* sonstige krystallisirte Varität; *e.* von Allagne in Piemont; *f.* von Allevard, Dep. Isère dergl.; *g.* aus Sachsen; *h.* von unbekanntem Fundort, sehr rein; *i.* von Cumbellès bei St. Sauveur (Dep. Lozère).

9. Die Fahlerze finden sich an sehr verschiedenen Fundorten von sehr wechselnder Zusammensetzung, welche jedoch, wie es nachstehende Analysen zeigen, auf drei bestimmte Classen hinweist:

I. Antimonhaltige Fahlerze.

	Rammelsberg	H. Rose	Bromeis	Rammelsberg
	1.	2.	3.	4.
Kupfer	30,47	34,48	37,11 *)	37,95
Antimon . . .	26 56	28,24	25,97	28,78
Silber	10,48	4,97	1,09	0,67
Eisen	3,52	2,27	4,42	2,24
Zink	3,39	5,55	5,02	2,52
Blei	0,78	—	0,54	—
Schwefel . . .	24,80	24,73	23,76	25,82
	100,00	100,24	97,91	97,98

*) Mit 0,47 unaufschliessbarem Rückstand.

Nr. 1. Von Neudorf am Harz. Nr. 2. Clausthal am Harz. Nr. 3. Von Durango, Mexico. Nr. 4. Goslar am Harz.

II. Arsenhaltige Stoffe.

	Phillips	Rammelsberg	Plattner	Fearnley
	1.	2.	3.	4.
Kupfer	47,70	51,62	41,07	42,60
Arsen	12,46	19,03	18,87	19,01
Eisen	9,75	1,95	2,22	9,21
Zink	—	—	8,89	—
Blei	—	—	0,34	—
Schwefel	30,25	26,61	28,11	29,18
	100,16	99,21	99,50	100,00

Nr. 1. Tennantit aus der Tresaveangrube bei Redruth in Cornwall. Nr. 2. Desgl. von da. Nr. 3. Jonasgrube in Freiberg. Nr. 4. Modum in Norwegen.

Antimon-Arsen-Fahlerze.

	H. Rose		Wittstein	Lowl	H. Rose	Genth
	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Kupfer	38,42	37,98	39,18	40,57	38,63	30,73
Antimon . . .	25,27	23,94	23,66	21,47	16,52	17,76
Arsen	2,26	2,88	4,40	2,42	7,21	11,55
Silber	0,83	0,62	—	0,56*)	2,37	10,53
Eisen	1,52	0,86	6,99	2,92	4,89	1,42
Zink	6,85	7,29	—	5,07	2,76	2,53
Schwefel . . .	25,03	25,77	25,64	26,10	26,33	25,48
	100,18	99,34	99,87	99,11	98,71	100,00

*) Einschliesslich etwas Bergart.

Nr. 1. Von der Aurora bei Dillenburg, Strich roth. Nr. 2. Kapnik in Ungarn, Strich schwarz. Nr. 3. Von Cornwall. Nr. 4. Von Beresow in Sibirien. Nr. 5. Von Gersdorf bei Freiberg, Strich schwarz. 6. Nordcarolina, Strich rothbraun.

Fahlerze mit Quecksilbergehalt, nach Rammelsberg 0,52 bis 17,27 Proc., kommen in Ungarn, Tyrol, Toscana vor. Das wissenschaftliche Material ist bis jetzt nicht hinreichend, eine sichere rationelle Formel der Fahlerze aufzustellen.

10. Kieselmalachit (Dioptas), ein seltener vorkommendes, wasserhaltiges Silicat des Kupferoxyds folgender Zusammensetzung:

	Rammelsberg	Kittredge
	1.	2.
Kieselerde	32,55	40,09
Kupferoxydul	42,32	27,97
Eisenoxyd	1,63	4,94 Oxydul
Kalk	1,76	1,49
Bittererde	1,06	0,78
Wasser	20,68	24,73
	100,00	100,00

11. Atakamit (Salzkupfererz) eine wasserhaltige Verbindung von Kupferchlorür und Kupferoxyd, welches sich besonders in Chili findet. Field erhielt von zwei Proben:

	Kupferoxyd	Chlor	Wasser
1.	70,74	11,94	17,79
2.	70,48	15,01	18,00

Nach den Kupferhütten von Swansea wurde viel von diesem Erz eingeführt.

Vom Probiren der Kupfererze.

Das Bedürfniss, den Kupfergehalt der zu verhüttenden Erze im Voraus, sowie der Hüttenproducte kennen zu lernen, welche während der Kupferarbeit im Grossen fallen, und danach Gang und Erfolg zu bemessen, hat in der Praxis die Erfindung oft sehr sinnreicher Mittel und Wege zur Folge gehabt, um sich diese wichtige Kenntniss in möglichst einfacher, sicherer und wenigst zeitraubender Weise zu verschaffen. So entwickelte sich die Hüttenprobirkunst der Jahrhunderte vor der Entstehung der wissenschaftlich analytischen Chemie, deren Vorläuferin sie ist. Umgekehrt wirkte diese auf die empirische Probirkunst kraft ihrer ungleich genaueren und nicht selten einfacheren und handlichen Methoden zurück; zumeist die neueste Errungenschaft in dieser Richtung, die Maassanalyse oder, wie man sie auch mit einem sehr übel angebrachten Gallicismus bezeichnet, das Titrirverfahren.

Der gegenwärtige Stand der Hüttenprobirkunst, insbesondere auf den Kupferhütten, bezeichnet eben diese Reform des althergebrachten empirischen Verfahrens durch die wissenschaftlich gewonnenen Methoden.

I. Das althergebrachte Probirverfahren auf trocknem Wege.

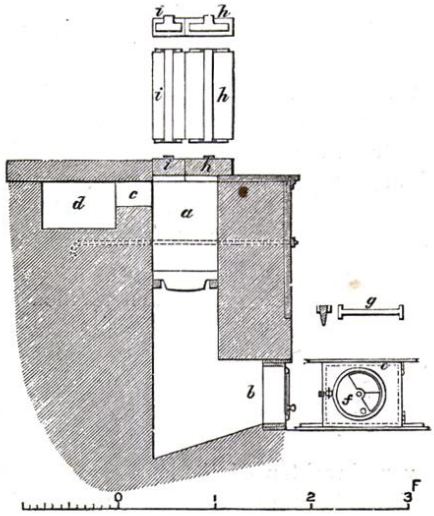
Im Allgemeinen sind die hervorgebrachten Methoden, Kupfererze und kupferhaltige Hüttenproducte zu probiren, nur das auf den Versuch im Kleinen übertragenen Verfahren der Kupferarbeit im Grossen. Sie gehen wie diese darauf aus, den Kupfergehalt des Erzes, wenn dies wegen Geringhaltigkeit nothwendig, zuerst in einem aus Schwefelmetallen bestehenden Product, dem „Stein“, zu concentriren, dann dieses concentrirte Product (oder bei reichen Erzen diese unmittelbar) zu einem mehr oder weniger mit anderen Metallen verunreinigten regulinischen Kupfer, dem „Schwarzkupfer“ zu reduciren, und endlich aus diesem Schwarzkupfer den Ertrag des reinen Kupfers mittelst des „Garmachens“ darzustellen, wobei man Gangart, Bergart, dann die dem eigentlichen Erzbestand beigemengten fremden Metallverbindungen, insbesondere das Eisen, in die Schlacke schafft. Bei der Arbeit im Kleinen hat man nur an die Stelle der Oefen, Stadeln und gewöhnlichen Zuschläge, indem der Kostenpunkt nicht in Betracht kommt, Apparate Reagentien und Manipulationen gesetzt, welche bei dieser Scheidung des Fremden durch die Schlacke und Reindarstellung des Kupfers mehr Leichtigkeit und Genauigkeit verbürgen.

Je nachdem man der verschiedenen Beschaffenheit der Erze mehr oder weniger Rechnung trägt, und je nach Localitäten hat das Probirverfahren verschiedene Ausprägungen und Modificationen erfahren, die jedoch hier im Einzelnen nicht berührt werden können.

A. Probirwerkzeuge und Agentien.

Oefen und Geräthschaften. Man bedient sich zum Probiren einer Art von Windöfen, Fig. 94, welche den senkrechten Durchschnitt eines solchen im Laboratorium in der Bergschule zu London, wiedergiebt. Der Aschenfall *b* ist mit einem Register *e f* versehen, um den Zug zu reguliren. Durch den Fuchs *c* und *d* steht der Ofen mit einem 60 Fuss hohen Kamin in Verbindung, der jedoch fünf solchen Oefen gemeinschaftlich ist. Das Mauerwerk des Ofens besteht inwendig aus feuerfesten Steinen und ist äusserlich durch gusseiserne Platten mit Bolzen und Schrauben fest zusammengehalten. Die Mündung ist mit einem Deckel aus feuerfestem Stein aus zwei Theilen verschlossen; im Fall man nur einen Tiegel herauszunehmen hat, so braucht man statt ganz aufzudecken, nur den kleineren, *i*, aufzuheben. In einem Ofen der abgebildeten Grösse, die man am besten mit Kokes heizt, kann man drei bis vier Versuche auf einmal vornehmen.

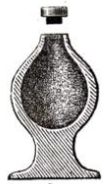
Fig. 94.



Als Gefässe zur Ausführung der Schmelzproben im Feuer bedienen sich die deutschen Probirer aus Thon geformter, topfartiger Tiegel, der sogenannten „Probirtuten", Fig. 95 und 96. Für die Cornwall'sche Probe sind Schmelztiegel (Cornwall-sche) vorgezogen. Wenn mehrere Versuche zugleich im Gange sind, so markirt man die einzelnen Tiegel mit Röthel. Zur bequemeren Handhabung, besonders der glühenden Tiegel, bedient man sich der Tiegeluntersätze Fig. 99, A., von Gusseisen in mehreren Grössen. Die beiden gegenüberstehenden Einschnitte dienen zum be-

Fig. 95.

Fig. 96.



quemeren Fassen des Tiegels mit den Zangen, welche gewöhnlich von der früher beschriebenen Form Fig. 90 Seite 239 sind.

Fig. 97.

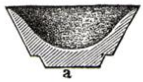
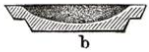


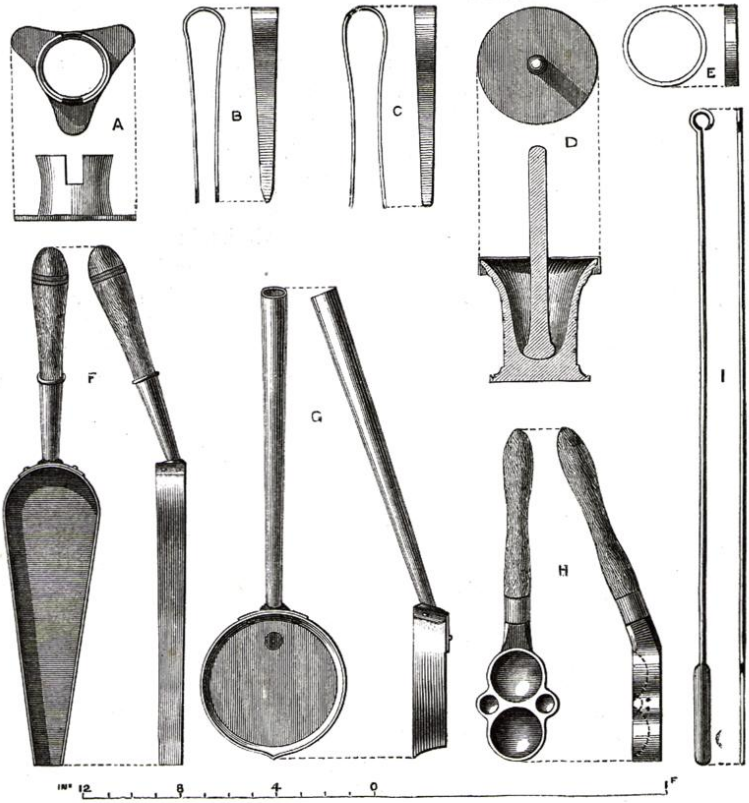
Fig. 98.



Zum Rösten der Proben bedient man sich thönerner Röstscherben, von der Gestalt einer flachen Schale, die man in gewöhnliche Muffeln einsetzt, Fig. 97; ähnliche beim Garmachen, Fig. 98.

Die Pfanne, Fig. 99, G, ist von Kupfer, und dient sowohl zum Waschen als zum Trocknen der Proben. Ausserdem bedarf man noch Löffel als Maass, welche gerade die nöthige Quantität des Flusses halten. Ferner Pfannen von Kupfer, worin man die Schmelzproducte in Wasser abschreckt, dann Zangen, wie Fig. 99, B, und Fig. 99, C, die erstere von Kupfer, die zweite von Stahl und Schaufeln, Fig. 99, F, um den

Fig. 99.



Fluss u. s. w. in die Tiegel einlaufen zu lassen. Zum Ausgiessen der Schmelzproducte dienen die gusseisernen Formen, Fig. 99, H. Sie müs-

sen zuweilen, um das Anhängen zu verhüten, mit dem Oellappen ausgerieben werden.

Die Spateln zum Rösten sind von der Form Fig. 99, I. Der Spatel ist mit der Feile blank zu erhalten, um das Anhängen zu verhüten, und darf nie für mehrere Versuche gleichzeitig gebraucht werden. Die Spatel werden von Schmiedeeisen, besser aber von Stahl hergestellt.

Sonst hat man noch einen Stahlamboss, Hammer, Meissel, eine starke gusseiserne Platte als Amboss, wobei man sich eines Ringes, Fig. 99, E, bedient, um das Wegspringen von Splittern zu verhindern. Ferner Mörser und Pistill, Fig. 99, D, aus Bronze oder Stahl mit einem Deckel und Siebe von verschiedener Feinheit, 40 bis 50 Maschen auf den Quadratzoll.

Der Gewichtssatz ist der bequemeren Rechnung wegen in sogenannte Cent getheilt nach der Skala:

100 — 50 — 25 — 20 — 15 — 12 — 10 — 9 — 8 — 7.

Flüsse und Reagentien. Bei den Proben sind die folgenden Fluss- und Oxydationsmittel üblich.

Die bei den Proben gebrauchten Flüsse und Reagentien sind: Calcinirter Borax, Spiegel- oder Fensterglas, allenfalls auch grünes Flaschenglas, welche man glüht, in Wasser abschreckt und pulvert. Bleihaltige Gläser sind zu vermeiden. Gebrannter Kalk, den man sich am besten von cararischen Marmorabfällen verschafft, die man brennt, und zur bequemeren und vollständigeren Zertheilung löscht und nochmals zur Austreibung des Wassers erhitzt. Flussspath ist brauchbar, so wie er natürlich vorkommt, wenn man die Stücke sorgfältig ausliest, welche etwa Kupferkies, Zinkblende oder Bleiglanz enthalten; auch soll er frei von Quarz sein, weil es sonst schwierig ist, das richtige Gewicht zu bestimmen. Salpeter, wie er im Handel vorkommt; er kann entweder durch Zerreiben zerkleinert werden, oder dadurch, dass man eine gesättigte Lösung unter starkem Umrühren erkalten lässt und die ausgeschiedene Salzmasse zur Trockne eindampft. Das Kochsalz wird vorher getrocknet, verknistern gelassen und zerrieben. Trocknes kohlensaures Natron verschafft man sich am besten, indem man das krystallisirte Salz bis zur Vertreibung seines Salzwassers erhitzt. Der Weinstein dient als Reductionsmittel, der in dem Handel vorkommende weisse oder rothe rohe Weinstein besitzt wegen der beigemengten Farbstoffe etc. eine grössere Reductionskraft und ist daher vorzuziehen. Als Schwefel kann man gewöhnlichen zerstossenen Stangenschwefel oder auch Schwefelblüthe anwenden. Als kohlenhaltigen Zusatz benutzt man zuweilen Kolophonium, Talg, gewöhnlich aber feingestossene Holzkohle, am besten Kohlenstaub aus den Pulvermühlen; für manche Zwecke ist das Pulver der weniger leicht verbrennenden Kokes, Anthracite oder von Graphit vorzuziehen. — Als Bleioxyd kann Glätte oder das reinere chemische Präparat dienen. Metallisches Blei muss kupferfrei, überhaupt so sein, wie man es zum Abtreiben verwendet.

Sehr kupferreiche Erze müssen mit Schwefeleisen versetzt werden; man kann dazu den gewöhnlichen Schwefelkies gebrauchen, wobei jedoch mit Sorgfalt völlig kupferfreie Stücke auszusuchen sind, in welcher Beziehung der in der Kohlenformation vorkommende Kies, der fast immer kupferfrei ist, den Vorzug verdient.

Unter Fluss versteht man mit Salpeter versetzten Weinstein. Solche Gemenge, „roher Fluss“ genannt, verpuffen, wobei der Sauerstoff des Salpeters die organische Substanz des Weinsteins unter Bildung von kohlensaurem Kali oxydirt. Ist diese Oxydation vollständig, so entsteht mehr oder weniger reines kohlensaures Kali mit oder ohne Ueberschuss von Salpeter, der „weisse Fluss“, der danach eine zugleich auflösende („solvirende“) schlackenbildende und zugleich oxydirende Wirkung besitzt. Ist die Oxydation unvollständig, also zu wenig Salpeter vorhanden, so verkohlt die organische Substanz des überschüssigen Weinsteins, und man erhält ein Gemisch aus Kohle mit kohlensaurem Kali von reducirender (nicht oxydirender) Wirkung, neben der auflösenden. Man verpufft den Fluss durch Anzünden mit einem glühenden Eisen im Tiegel und Umrühren. Als unwesentlicheren Bestandtheil, um die Flüssigkeit zu vermehren, setzt man öfter Kochsalz zu. — Die Mischungsverhältnisse der Bestandtheile werden nach der Natur der Proben verschieden gewählt. Zu schwarzem Fluss nimmt man z. B. im Mansfeldischen auf 4 Theile Salpeter:

bei Erzen bis zu		40	Proc.	Kupfergehalt	7	Thle.	Weinstein
„ „	von 40 bis	50	„	„	8	„	„
„ „	„ 50 „	70	„	„	10	„	„

Statt des schwarzen Flusses aus Weinstein bedient man sich des ebenso wirksamen, aber viel leichter herzustellenden Gemisches aus gereinigter Pottasche mit Stärkemehl.

Den weissen Fluss erhält man, indem man ein Gemisch von gleichen Theilen, oder von drei Maasstheilen Salpeter, zwei Maasstheilen gereinigten Weinstein und ein Theil Kochsalz, in einem weiten Schmelztiegel oder einer eisernen Pfanne entzündet und so lange umrührt, bis die Verpuffung vorüber ist. Man erhält eine poröse, graue oder röthlich graue Masse, die man zu Pulver reibt. Einige Probirer nehmen statt gereinigten Weinsteins gewöhnlichen rohen Weinstein, alsdann fällt aber das Präparat in Beziehung auf seine oxydirenden Eigenschaften je nach dem Gehalt des Weinsteins an organischen Substanzen ungleich aus; man thut daher gut, den Fluss vorher mit einem Stückchen Kupfer zu probiren, und wenn er zu „scharf“ ist, mit etwas mehr Weinstein zu versetzen. Bei der Verpuffung der Gemengtheile verwandelt sich die organische Substanz des Weinsteins mit dem Salpeter, wie erwähnt in kohlensaures Kali; der fertige weisse Fluss ist also ein Gemenge von kohlensaurem Kali mit mehr oder weniger überschüssigem Salpeter, und kann daher auch direct aus beiden Salzen zusammengesetzt werden. Viele Probirer halten zweierlei weissen Fluss, einen mit mehr, den andern mit weniger Ueberschuss von Salpeter vorräthig.

B. Auswahl der Proben.

Die Auswahl der Proben an den Gruben setzt grosse Umsicht und Erfahrung voraus, wenn die Proben wirkliche Durchschnittsproben sein und den wirklichen mittleren Kupfergehalt der betreffenden Erzpost angeben sollen. Sie werden gewöhnlich in Quantitäten von $1^1/_2$ Pfd. eingeliefert, im Mörser abgerieben, fein gesiebt und wohl gemischt. Enthalten die Erze gediegenes Kupfer, so bleibt dies natürlich, weil nicht zerreiblich, auf dem Siebe zurück, und lässt sich nicht wohl gleichmässig in dem Uebrigen vertheilen. Man thut daher am besten, das Gewichtsverhältniss zwischen dem Siebrückstande und dem durchgegangenen Erz zu bestimmen und jedes für sich zu probiren.

Vorläufige Untersuchung. Vor der eigentlichen Probe ist es nothwendig, sich über die Natur des Erzes, seinen ungefähren Kupfergehalt, die Natur der beigemengten Gangart u. s. w. zu vergewissern, weil es von diesen Umständen abhängt, ob man bei der eigentlichen Probe eine Röstung vorzunehmen, ob man Salpeter oder Schwefel zuzusetzen hat u. s. w.

C. Das gewöhnliche deutsche Probirverfahren.

Kupfererze mit einem Gehalt von 1 Proc. Kupfer und weniger unterwirft man einem Rohschmelzen mit Zusatz von Fluss- und Reductionsmitteln. Als Flussmittel wendet man Glas (Flaschenglas) und Borax zu gleichen Theilen, als Reductionsmittel Kolophonium oder Stärkemehl an. Es ist eine nothwendige Voraussetzung, dass die Erze hinreichend Schwefeleisen (Schwefelkies) zur Bildung des Rohsteins enthalten, worin der Kupfergehalt concentrirt werden soll; wo dies fehlt, wie bei den obigen Erzen ist daher ein Zusatz von 15 bis 20 Proc. (kupferfreiem) Schwefelkies nothwendig, weil sonst das Kupfer in die Schlacke gehen würde.

Der gewonnene Rohstein, oder wenn man hochhaltige Erze zu probiren hat, diese unmittelbar, werden der **Röstung** im Röstscherben unter der Muffel unterworfen mit Zusatz von Kohle (kohlehaltigen Substanzen), oder (etwa dem halben Gewicht) kohlensaurem Ammoniak. Bei diesem mehrere (bis zu 12) Stunden dauernden Glühen der Probe unter Luftzutritt werden die flüchtigen Bestandtheile, vor Allem der Schwefel, dann zum grössten Theil, aber nicht vollständig Arsen und Antimon ausgetrieben, die beiden letzten deswegen nicht, weil sie bei der Röstung an sich stets antimon- und arsensaure Salze, also beständige Verbindungen bilden. Zur Verhinderung ihrer Bildung oder nach Umständen zu ihrer Zersetzung setzt man die Kohle, zur Zersetzung der etwa entstehenden schwefelsauren Salze das kohlensaure Ammoniak zu. Dieses setzt sich mit ihnen (das Bleisalz ausgenommen) zu schwefelsaurem Ammoniak um, welches

in der Hitze zerstört wird. Wenn die Probe keinen Geruch mehr entwickelt und eine erdige Beschaffenheit statt der kiesigen gewonnen hat, so ist die Röstung vollendet, und die Probe kommt zum

Schwarzkupferschmelzen. Dazu bedarf es der doppelten Mitwirkung einerseits von Flussmitteln, um die oxydirten fremden Metalle (Eisen) zu verschlacken, andererseits von Reductionsmitteln, um das Kupfer im regulinischen Zustande abzuscheiden. Diese Abscheidung ist nur dadurch möglich, dass das Kupfer die geringste Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzt, sich also erst oxydirt und in die Schlacke geht, wenn diese bereits die anderen Metalle (Gold und Silber ausgenommen) aufgenommen hat. Um sicher zu sein, dass kein Kupfer in die Schlacke geht, unterbricht man die Arbeit, ehe jene Metalle gänzlich abgeschieden sind, so dass man vorerst ein noch unreines oder Schwarzkupfer gewinnt. — Man versetzt zu dem Ende die Probe auf 1 Thl. (ungeröstetes) Erz mit 3 Thln. schwarzem Fluss und dem halben Gewicht oder mehr mit Borax gemengten Glases. Die innig gemengten Substanzen trägt man in eine Probirtute ein, bedeckt sie mit einer Schicht (schwefelsäurefreien) Kochsalzes, legt einen Thonscherben auf und setzt das Ganze der Hitze der Muffel aus. — Zuweilen setzt man Blei zu, um die reducirten Kupfertheile besser zu sammeln, auch ist es gut, ein Stück Kohle in die Tute zu legen, weil alsdann weniger kohlehaltiges Reductionsmittel erforderlich ist, welches die Masse dickflüssig macht und die Abscheidung des Kupfers erschwert. — Nach einer halb- bis einstündigen Schmelzung ist die Probe fertig. Sie soll ein compactes Kupferkorn bilden. Ist die Farbe der Schlacke roth, so enthält sie Kupfer, findet sich zwischen Schlacke und Korn eine Schicht Stein, so war noch überschüssiger Schwefel vorhanden und ist Schwefelkupfer gebildet, in beiden Fällen ist die Probe unverlässig. Findet sich unter der gutgeflossenen Schlacke von entsprechender Farbe unmittelbar das Korn des Schwarzkupfer, so ist die Probe gelungen und kann zum

Garmachen geschritten werden. Es besteht darin, dass man das Schwarzkupferkorn bei hoher Temperatur mit Flussmitteln bei Luftzutritt ausschmilzt, bis der Rest der fremden Metalle oxydirt und verschlackt ist. Am gewöhnlichsten dient dazu Borax, etwa das gleiche Gewicht des Schwarzkupfers, und ein Garmachscherben, Fig. 98, in der hochrothglühenden Muffel. Sobald das Kupferkorn anfängt ruhig zu fliessen, einen grünlichen Schein anzunehmen, ist die Gare vorhanden; wenn die Probe ihre blanke Oberfläche verliert, sich wieder mit einer Oxydhaut überzieht und die Schlacke anfängt roth zu werden, ist sie etwas weniges überschritten. Man löscht die Probe nach Eintritt dieser Kennzeichen rasch im Wasser ab und reinigt die Probe, um sie als Garkupfer zu wiegen. Dem gefundenen Gewicht wird $^1/_{10}$ als Verschlackungsverlust zugerechnet.

Ist viel Blei im Schwarzkupfer oder solches beim Schwarzkupfer

zugesetzt, so treibt man das Schwarzkupfer auf der Capelle ab, bis der Blick eintritt (vergl. weiter unten bei Abtreiben). Zur Bestimmung des dabei stattfindenden Kupferverlustes macht man gleichzeitig einen Controllversuch mit einer abgewogenen Menge reinen Kupfers.

Auf den Mansfeldischen Hütten pflegt man das Schwarzkupfer als Feilspäne durch Glühen bei Luftzutritt zu oxydiren, und dann die gebildeten Oxyde mit schwarzem Fluss bei Zusatz von (blei- und arsenfreiem) Glas und Eisenoxyd auf Garkupfer zu verschmelzen.

Die beschriebene gewöhnliche deutsche Probirmethode erfordert sehr viel Uebung und ist dabei umständlich und zeitraubend, ohne durch eine entsprechende Genauigkeit zu entschädigen. Die von Plattner angegebene Methode, welche neben der Bestimmung des Kupfers auch die des etwa begleitenden Bleies, Wismuths, Kobalts und Nickels umfasst, gründet sich auf ähnliche Manipulationen und Erscheinungen wie die gewöhnliche, aber sie ist noch viel umständlicher, langwieriger, und die Genauigkeit, deren sie fähig ist, setzt in den acht aufeinanderfolgenden Operationen, aus denen sie besteht, eine an Virtuosität grenzende Geschicklichkeit voraus. In noch höherem Grade gilt das Letztere von Plattner's Methode, die Kupferprobe auf eine Reihe von quantitativen Löthrohrversuchen zurückzuführen. Solche Methoden dürfen durch die auf nassem Wege als verdrängt betrachtet werden.

C. Das Probirverfahren in Cornwallis.

1. Vorläufige Untersuchung und Classification.

Bei einem erfahrenen Probirer, besonders wenn er mineralogische Kenntnisse besitzt, wie dies immer der Fall sein sollte, genügt zur Ermittelung der Natur und Beschaffenheit der Erze in der Regel der blosse Augenschein, unterstützt durch Waschen des zerkleinerten Erzes in dem Becken, Fig. 99 G. In schwierigeren Fällen ist eine Untersuchung vor dem Löthrohr, oder gewöhnlichen chemischen Agentien, allenfalls auch eine vorläufige rohe Probe vor der eigentlichen entscheidenden am Platze.

Die Probirer pflegen sich im Allgemeinen nach den folgenden Unterscheidungen nach der Natur der Erzprobe zu richten:

I. Erze (oder sonstige kupferhaltige Producte) mit über 30 Proc. Kupfer, welche direct auf Rohkupfer, oder wenn auch vorher geröstet, doch wenigstens nicht auf Stein verschmolzen werden:

a. Gediegenes Kupfer in Barren etc., welches nur gargemacht zu werden braucht;

b. Erze, die Oxyd, Oxydul, Malachit, Lasur, kurz Sauerstoffverbindungen des Kupfers enthalten, und nur auf Rohkupfer verschmolzen und gargemacht zu werden brauchen;

c. Schwefelverbindungen des Kupfers enthaltende, entweder rein oder mit Arsen oder Antimon, ferner reicher Kupferstein u. s. f.,

welche eine Röstung zur Oxydirung des Kupfers voraussetzen, um dann zu Rohkupfer verschmolzen und gargemacht zu werden.

II. Erze etc. mit einem Kupfergehalt unter 30 Proc., welche eine vorläufige Schmelzung auf Stein zum Behuf der Entfernung der erdigen Substanzen und der Gangart so wie der Concentration erheischen:

a. Erze, der Art mit einem Ueberschuss von Schwefel, welche Entfernung dieses Ueberschusses und Ueberführung eines Theils des Eisens und sonstiger fremder Metalle in die Schlacke bedürfen, z. B. Kupferkies mit oder ohne Schwefelkies, Zinkblende oder Bleiglanz u. s. f.;

b. Erze, die arm an Schwefel sind, und deshalb zum Behuf der Steinbildung einen Zusatz von Schwefel oder von Schwefel und Eisen bedürfen und zwar

α. Kupferglaserz;

β. Schlacken oder arme Erze mit Kupferoxyden, kohlensaurem Kupferoxyd u. s. f.;

γ. Arme antimon- und arsenhaltige Erze, nach vorhergegangener Oxydation durch Röstung.

c. Erze, welche ohne Weiteres durch unmittelbare Schmelzung Stein geben, wie Buntkupfererz, Erze die Kupferoxyd und Schwefelkupfer gemischt enthalten.

Nach Maassgabe dieser verschiedenen Charaktere der Erzprobe ist die Wahl und die Menge der Flussmittel und Zusätze zu bemessen, ebenso die Quantität, welche man bei der Probe in Arbeit nimmt. Die letztere ist bei Erzen von einem Kupfergehalt

unter 10 Procent	6,5 Grm.
von 10 bis 30 Procent	13,0 „
von 20 Procent und darüber	26,0 „

2. Grundzüge des Verfahrens selbst.

Der Hauptpunkt des Cornwall'schen Probirverfahrens besteht in der Concentration des Kupfers in dem Steine. Verschiedene Probirer pflegen zwar mit verschiedenen Abweichungen zu verfahren, die jedoch stets untergeordneter Art und immer auf folgende vier Hauptarbeiten zurückzuführen sind.

I. Schmelzen auf Stein. Durch die Behandlung des Erzes mit Salpeter, oder durch die Röstungen, welche vorausgehen, wird ein Theil des Schwefels ausgetrieben, und derjenige Theil des Eisens, der mehr vorhanden ist, als zur Steinbildung erforderlich, oxydirt. Bei der Schmelzung geht dieses Eisen in die Schlacke (Kieselsäure- oder Borsäureverbindung), während das Kupfer mit dem Reste des Eisens und Schwefels, auch mit Antimon, Zink u. s. w., wenn solche vorhanden sind, den Stein

bilden. — Bei dieser Schmelzung werden die Zusätze von Fluss- und Oxydationsmitteln nicht gewogen, sondern mit dem Maasslöffel zugemessen, weil es nicht sowohl darauf ankommt, dass sie in einer genau bestimmten Menge, sondern vielmehr darauf, dass sie im Ueberschuss vorhanden sind. Das Meiste ist dabei der Erfahrung und Uebung überlassen. Die Quantität der Zusätze soll nicht unter etwa 40 bis 50 Grm. betragen, weil alsdann auch die wichtige Bedingung einer vollständigen Bedeckung der Schlacke mit Stein, besonders beim Ausgiessen erfüllt wird. Ein gutes Verhältniss von Flussmittel ist beispielsweise 10 Grm. Borax, 10 Grm. Glas, 13 Grm. Kalk und 13 Grm. Flussspath. Einer oder der andere dieser Zusätze kann ohne Schaden wegbleiben, wie z. B. viele Probirer ohne Glaszusatz schmelzen u. s. f.

II. Rösten des Steins. Durch das Rösten des Steins, der als eine Verbindung von halb Schwefelkupfer mit Schwefeleisen anzusehen ist, wird der Schwefelgehalt vollständig als schweflige Säure ausgetrieben, während sich das Kupfer in Oxydul und das Eisen in Oxyd oder Oxydoxydul verwandelt. Zuweilen ballt sich das Steinpulver beim Rösten zusammen, was davon herrührt, dass die Schwefelmetalle, besonders das Schwefelkupfer wenn dieses vorwiegt, anfangen zu schmelzen. Bei zu niedriger Rösttemperatur entsteht eine Neigung zur Bildung von basisch-schwefelsaurem Kupfer, dessen Zerzetzung Schwierigkeiten macht, besonders bei den Temperaturen, auf die man beim Rösten eingeschränkt ist, wenn man eine Einwirkung der Tiegelsubstanz auf die Probe vermeiden will. Bei Gegenwart von Schwefelblei verwandelt sich dieses im Verlauf der Röstung in Bleioxyd und in schwefelsaures Blei, welche sich bei der nachfolgenden Schmelzung zu Schwefelblei und metallischem Blei reduciren, letzteres geht in das Kupfer über. Aehnlich verhalten sich Zink, Zinn, Antimon und Arsenik.

III. Schmelzung auf Rohkupfer. Die Temperatur soll dabei jedenfalls so hoch sein, dass das Eisen zu Oxydul reducirt und als solches durch den Borax verschlackt, das Kupfer zu Metall reducirt wird und zu einem König zusammenschmilzt. Die Schlacken enthalten sehr wenig oder doch nicht mehr Kupfer als praktisch vernachlässigt werden kann; der Kupferkönig enthält stets etwas Eisen und Schwefel, gelegentlich auch von sonstigen fremden Metallen zurück. — Die Zusätze, welche man gewöhnlich bei dem Steinschmelzen anwendet, sind Weinstein und Salpeter mit Ueberschuss des ersteren. Andere Zusätze sind mehr wechselnd; viele Probirer nehmen Borax, andere Glas, noch andere Kochsalz. Die zuzusetzenden Mengen wechseln natürlich mit der Menge des Steins, den die Probe liefert; im Laboratorium der Bergschule zu London sind folgende Grenzverhältnisse angenommen:

1. Kohlensaures Natron . . . . 3 bis 10 Grm.
   Weinstein . . . . . 3 „ 10 „
   Borax . . . . . 1 „ 2 „

2.

Weinstein	3 bis 13	Grm.
Salpeter	0,5 „ 3	„
Borax	1 „ 2	„

Bei dem Probiren von Erzen, die direct auf Rohkupfer verschmolzen werden, wie die ockerreichen Erze des Kupfers, ist es besser bei Gegenwart von Kieselerde und wenn wenig oder kein Kalk und Eisenoxyde vorhanden, von beiden Basen je 1,3 bis 3 Grm. zuzusetzen, weil man nur alsdann sicher sein kann, dass möglichst wenig Kupfer in die Schlacke geht. Zu beachten ist, dass auch ein Ueberschuss von Borax das Eingehen des Kupfers in die Schlacke begünstigt. — Beim Probiren von Gar- oder Rohkupferschlacken wendet man am besten folgende Mischung an:

Kohlensaures Natron	3	Grm.
Weinstein	3 bis 6	„
Kohlenpulver	0,3 „ 0,6	„

IV. Das Garmachen. Das Garmachen besteht aus zwei verschiedenen Stufen, in der ersten Stufe wird das Metall geschmolzen und in Guss erhalten, bis es blank und klar fliesst. Die fremden Metalle, von denen das Kupfer Spuren zurückhält, oxydiren sich und treten an die Oberfläche, ebenso entweicht der Schwefel als schweflige Säure. In der zweiten Stufe wird unter dem Einfluss der garenden Zusätze ein Theil des Kupfers oxydirt, der sich als Kupferoxydul in dem Metall auflöst und das Kupfer in Garkupfer verwandelt. Ein gewisser Theil des oxydirten Kupfers geht mit den fremden Metallen in die Schlacke, wird aber grösstentheils durch die darauf folgende Schmelzung dieser Schlacke mit reducirenden Flüssen wieder erhalten. Wenn man Kupfer unter einer Decke von Kochsalz schmilzt, so wirken beide chemisch auf einander ein unter Bildung eines rothen, bis jetzt nicht genauer untersuchten Körpers.

Praktische Ausführung. I. Steinschmelzen. Wenn eine Röstung vorausgeht, so benutzt man den Tiegel, worin man röstet, auch gleich zur folgenden Operation des Schmelzens; wenn man in einem Röstscherben röstet, so benutzt man diesen selben Röstscherben nachher auch beim Rösten des Steins. Das Rösten wird am besten bei dunkler Rothglühhitze vorgenommen und so lange fortgesetzt, bis nach etwa zehn Minuten die blaue Schwefelflamme aufhört und die Oberfläche braunroth aussieht, worauf sie unter denselben Vorsichtsmaassregeln, wie die nicht gerösteten Erze, verschmolzen werden. Diese Maassregeln bestehen hauptsächlich in einer möglichst innigen Mischung mit dem Spatel und Bedecken mit einer mässigen Schicht Borax oder auch des zuzusetzenden Gemisches. Im Anfang der Schmelzung, welche 15 bis 20 Minuten in Anspruch nimmt, macht sich eine Gasentwickelung bemerklich, welche von der Entwickelung von Kohlensäure, schwefliger Säure, salpetriger Säure und Wasserdämpfen herrührt. Gegen den Schluss der Schmelzung geht der Inhalt des Tiegels

in ruhigen Fluss, worauf man denselben aus dem Feuer hebt, durch eine schwenkende Bewegung das etwa an den Seiten Hängende mit dem Uebrigen vereinigt und dann die Schmelzproducte in die Eisenform, Fig. 99 H, ausgiesst. Den entleerten Tiegel untersucht man genau auf etwa an der inneren Seite anhängende Körner von Stein. Wenn die Schlacke angezogen hat, so hebt man den Tiegel mit der Zange auf, taucht ihn einige Male in kaltes Wasser und lässt ihn dann in der Luft abkühlen, weil sich dadurch die Schlacke besser von dem Stein scheidet und bei der Sprödigkeit des letzteren gewaltsamere Mittel, wie Hammerschläge u. s. w., zu vermeiden sind.

Nach der Trennung sind die beiden Producte genau zu besichtigen. Wenn Theilchen des Steins der Schlacke anhängen oder in Körnern darin eingesprengt sind, so muss die Schlacke mit Schwefel oder Eisenkies umgeschmolzen werden, worauf man das Verlorene als eine zweite kleinere Quantität Stein erhält; wenn Theilchen der Schlacke dem Stein anhängen, so löst man sie mit der Schneide des Spatels vorsichtig ab.

Die Schlacke ist in der Regel undurchsichtig, mehr oder weniger glasig und von einer Farbe, welche vom Weissen ins Graue, Blassgrüne, Flaschengrüne und Schwarze wechselt. Zuweilen zeigt sich eine vom Eisenoxyd herrührende blaue Farbe, welche von der durch Kupferoxyd hervorgebrachten wesentlich abweicht.

Eine gute Schlacke löst sich leicht und ist sehr geneigt unter mässigem Druck in kleine, scharfkantige Stücke zu zerspringen. Ist die Schlacke zu glasig, so hängt sie zu fest an dem Stein und ist durch Umschmelzen mit vermehrtem Zusatz von Kalk oder Flussspath zu verbessern. Ein Ueberschuss dieser Flussmittel macht die Schlacke steinig, zähflüssig und geneigt den Tiegel anzugreifen. Gewöhnlich giebt man beim Schmelzen auch Salz zu, welches die Mischung während des Schmelzens bedeckt. Dieser Gebrauch jedoch ist nicht ganz zu billigen, denn er erleichtert zwar das Ausgiessen und die Entwickelung der Gase von der Oberfläche, aber durch den Rauch, den es bildet, und durch seine grosse Dünnflüssigkeit hindert es den Probirer die gehörige Beschaffenheit der Schlacke wahrzunehmen.

Sieht das beim Schmelzen gebrauchte Salz statt grauweiss röthlich aus, so ist dies ein Beweis, dass es Kupfer enthält.

Stein von guter Beschaffenheit gesteht mit convexer Oberfläche, ist rothbraun, weich, voll Sprünge und leicht zu zerreiben. Die rothbraune Farbe rührt von feinzertheiltem, eingesprengtem Kupfer her. Wenn der Stein dem sogenannten „*blue metal*“ entspricht, so hat er eine blaue Farbe. Sein Kupfergehalt wechselt von 40 bis 60 Proc., sollte aber so nahe wie möglich um 50 Proc. spielen, weil er sich dann am besten für die Röstung eignet. Weicht der Stein von dieser mittleren Beschaffenheit ab, so ist er entweder zu roh, wie man sagt, oder zu fein. Ein roher Stein ist matt, grobkörnig, nicht oder wenig convex an der Oberfläche, die gewöhnlich blasig erscheint, verhältnissmässig hart, und wechselt in der Farbe je nach dem

Verhältniss des Eisens und Kupfers vom Grauen bis ins Messinggelbe, wenigstens auf dem frischen Bruche, während die Oberfläche sehr bald roth, purpurfarbig oder blau anläuft. Der Bruch ist krystallinisch, faserig oder körnig.

Der feine Stein bildet im Gegentheil eine sehr convexe, sehr glatte halbmetallglänzende Oberfläche von nahezu schwarzer Farbe; sein Bruch ist glasartig, von dichter Structur und dunkelgraublau. Ein solcher Stein ist verhältnissmässig hart, schwer zerreiblich, schwieriger zu rösten und meistentheils von einer nicht gehörig kupferfreien Schlacke begleitet. Bei unvollständiger Schmelzung, bei Ueberschuss von Schwefeleisen oder wenn zu lange in Wasser eingetaucht, besitzt der Stein mitunter die Eigenschaft zu zerfallen.

Die chemische Zusammensetzung der drei erwähnten Sorten von Stein geht am besten aus folgenden im Laboratorium des Verfassers von Daintree ausgeführten Analyse, von Proben aus der Hand eines geübten Probirers von Cornwall hervor.

	„Coarse" (coarse metal).		„Good" (blue metal).		„Fine" (white metal).	
Bestand:	Gefunden	Berech.*)	Gefunden	Berech.*)	Gefunden	Berech.*)
Kupfer . . .	27,74	26,90	58,61	58,28	72,70	73,08
Eisen	35,05	35,70	16,50	17,18	5,42	5,38
Schwefel . . .	37,10	37,40	24,76	24,54	21,80	21,54
	99,89	100,00	99,87	100,00	99,92	100,00
*) Nach nebenstehenden Formeln	$2Cu_2S$, $3Fe_2S_3$ Cu_2S, $1\frac{1}{2}Fe_2S_3$		$3Cu_2S$, $2FeS$ Cu_2S, $\frac{2}{3}FeS$		$6Cu_2S$, FeS Cu_2S, $\frac{1}{6}FeS$	

Sämmtliche Zahlen sind das Mittel aus je drei Beobachtungen. Man bestimmte das Kupfer mittelst titrirter Lösung von Cyankalium, das Eisen mittelst einer solchen von doppelt-chromsaurem Kali, den Schwefel als schwefelsauren Baryt.

II. Zum Behuf der Röstung des erhaltenen Steins zerreibt man diesen in einem Mörser und spült den Mörser mit etwas Kohlenpulver nach. Die Röstung wird im Tiegel oder besser im Röstscherben in der Muffel mit offener Vorsatzthür mit allmälig gesteigerter Hitze vorgenommen, während man von Zeit zu Zeit umrührt. Ist die Röstung beendigt, so muss die Probe, wenn die Behandlung richtig war, noch pulverförmig sein. Erscheint sie zusammengeballt und klumpig, so muss sie ein zweites Mal mit Anthracitpulver abgerieben und nochmals geröstet werden. Röstet man, wie es bei den gewöhnlichen Probirern üblich, im

Tiegel, so muss der Tiegel im Feuer etwas schräg gestellt und anfangs ununterbrochen umgerührt werden.

Die Röstung gilt als beendigt, wenn sich kein Geruch mehr nach schwefeliger Säure entwickelt und erfordert 40 bis 45 Minuten.

III. Rohkupferschmelzen. Man mischt den gerösteten Stein in demselben Tiegel, sofern man sich nicht des Röstscherbens bedient hat, mit dem erforderlichen Flussmittel, und sucht die Probe möglichst rasch zu schmelzen, indem man den Tiegel in scharfes Feuer einsetzt. Sobald die Gasentwickelung aufgehört hat — nach 10 bis 15 Minuten — giesst man den Inhalt in die Form und kühlt, wenn er hinreichend erstarrt ist, durch Eintauchen in Wasser. Die Schlacke soll schwarz, glasig und weich sein, rothe Flecken oder Streifen rühren von Mangel an Reductionsmittel, Ueberschuss an Borax, unrichtiger Temperatur oder zu lange fortgesetzter Erhitzung her und sind Beweise vom Kupfergehalte der Schlacke. Diese ist erforderlichen Falls einer zweiten Schmelzung zu unterwerfen und der entleerte Tiegel ist jeder Zeit sorgfältig auf etwa anhängende Kupferkörner zu untersuchen. Der Kupferkönig soll leicht, scharf und sauber von der Schlacke losgehen. Ist seine Oberfläche schwarz oder mit Stein überzogen, so ist dies ein Beweis, dass die Röstung unvollständig und Schwefelmetalle der Oxydation entgangen sind. Eine solche Probe ist als misslungen zu betrachten. Im entgegengesetzten Falle ist die Oberfläche des Kupferkönigs convex, nach der Mitte zu etwas rauh; er bricht kurz unter dem Meissel auf einen Hammerschlag, der Bruch ist feinkörnig, matt und grau oder orangefarbig. Nur bei ganz reinen Erzen gleicht er mehr dem gewöhnlichen reinen Kupfer.

Die Gegenwart von fremden Metallen ist jedoch von grossem Einfluss auf seine Beschaffenheit. — Ein Eisengehalt von 1 Procent und mehr giebt dem Rohkupfer eine blassere Farbe, eine weniger convexe Oberfläche und mehr Härte; bei grösserer Strengflüssigkeit ist er zur Bildung eines unvollkommenen geschmolzenen Königs von unregelmässiger Form geneigt. Eisenreiche Könige entstehen besonders bei Ueberschuss von Reductionsmitteln und allzu hoher Temperatur. — Zinn macht das Rohkupfer härter, von mehr brauner Farbe im Aeusseren; auf den Bruch hat das Zinn selbst bei einem Gehalt von 5 Procent wenig Einfluss, nur dass die Bruchfläche etwas blasser wird. — Bei Gegenwart von Blei, selbst in grösserer Menge, bleibt die äussere Kupferfarbe, die Weichheit und Dehnbarkeit ungeändert, aber der Bruch weicht charakteristisch durch seine matte, körnige Beschaffenheit und blaugraue Farbe ab. Gewöhnlich hat das Vorhandensein von Blei zur Folge, dass sich neben dem Rohmetall noch etwas Stein bildet, und ist deswegen eine für den Probirer höchst störende Erscheinung. — Antimon macht den Kupferkönig hart und spröde und giebt dem Bruche eine matte graugelbe Farbe, die zuletzt bei einem Gehalte von 10 Procent und darüber ins Eisengraue übergeht. — Bei Gegenwart von Zink bleiben die Eigenschaften des Kupfers im Wesentlichen ungeändert, nur dass es mehr ins Gelbe zieht

und zu einem mehr faserig krystallinischen Bruch neigt. — Arsenik wirkt ähnlich wie Antimon. Nickel macht das Kupfer härter und blasser von Farbe. — Silber und Gold, welches jedoch selten vorkommt, können bei der geringen Menge, in der sie überhaupt aufzutreten pflegen, aus der Eigenschaft des Kupfers nicht erkannt werden.

IV. Das Garmachen. Man verwendet dazu den beim Schmelzen zum Rohkupfer gebrauchten Tiegel, den man gehörig ins Feuer einsetzt, so zwar, dass er mit der Mitte genau unter der Fuge der beiden Deckplatten des Windofens steht. Erst, wenn der Tiegel die hellrothe Glühhitze angenommen hat, senkt man den Rokkupferkönig rasch ein und schliesst den Ofen, aber so, dass man durch den Spalt die Schmelzung beobachtet, die alsbald eintritt. Zunächst bemerkt man eine leichte Gasentwickelung von der anfangs trüben Oberfläche des Metalls, aber nach einer kurzen Zeit klärt sich die Oberfläche des Metalls von der trübenden Oxydhaut und erscheint an dem Rande hell und glänzend, während die Mitte ein helles blaugrünes Licht verbreitet. Diese Erscheinung heisst in der Kunstsprache der Probirer das „Auge“ (*eye*) oder der „Stern“ (*star*). Sobald sie eingetreten, giebt man auf die Metallflächen den in der Kupferschaufel, Fig. 99 F, bereitgehaltenen garenden Fluss, lässt das Feuer bei geschlossenem Ofen noch ungefähr 2 Minuten einwirken, nimmt dann den Tiegel heraus und giesst den Inhalt in die Form. Der Garkupferkönig soll dabei stets mit Schlacke bedeckt sein. Nach dem Erstarren fasst man ihn mit der Zange und taucht ihn mit der unteren Fläche rasch ins Wasser, wodurch die Schlacke sich leicht loslöst. Das ganze Garschmelzen soll nicht mehr als 5 bis 10 Minuten dauern.

Die Schlacke ist in der Regel grau, fleischfarbig oder hellroth, seltener blau, blaugrün oder grün durch Gehalt an Kupferoxyd; ausnahmeweise auch tiefroth von Kupferoxydul, wenn die Oxydation vor dem Einbringen des Flusses zu weit gegangen oder wenn der Fluss selbst zu stark oxydirend wirkt.

Der König selbst hat eine mehr oder weniger ebene, mit einem dünnen orangerothen Anfluge überzogene Oberfläche und ist dabei weich, hämmerbar, dehnbar, schwer brechend und auf dem Bruche von seidenfarbenem Ansehen; oder, und zwar gewöhnlicher, ist er mehr übergar und hat alsdann eine Einsenkung in der Oberfläche und einen körnigen Bruch, bei einer mehr ins Purpurne spielenden Farbe. Erforderlichenfalls, wenn er nicht gar genug ist und im Ansehen dem Rohkupfer noch gleicht, muss das Garmachen wiederholt werden. Beim übergaren oder verbrannten Kupfer, wie man es nennt, ist die Oberfläche rosa oder scharlach, das Metall spröde, der etwas poröse Bruch tiefroth und die Schlacke schwer abzutrennen. Gewöhnlich setzt man beim Garmachen auch Kochsalz zu, es mässigt die allzu rasche Einwirkung der übrigen Flussmittel, unterstützt die Abscheidung des Antimons, Bleies u. s. f., aber es ist kein nothwendiger Zusatz. Bei sehr unreinem Rohkupfer, d. h. bei einem stark Eisen, Zinn, Blei, Antimon, Zink u. s. w. haltenden, ist eine kleine Quan-

tität von Borax mit dem Rohkupfer in den Tiegel eingelegt von Nutzen, insofern es die Oberfläche durch Auflösen der Oxydhaut rascher reinigt. Manche Probirer pflegen den Rohkupferkönig mehrmals hintereinander mit dem garenden Fluss zu schmelzen, was man das „Waschen" (*washing*) nennt. Blei ist beim Garmachen schwer abzuscheiden, ohne dass zu viel Kupfer in die Schlacke geht, ähnlich das Antimon, dessen Abscheidung jedoch durch einen kleinen Bleizusatz sehr erleichtert wird. Ein Gehalt von Zinn verzögert das Eintreten des „Auges". Der Silbergehalt der Erze wird nicht abgeschieden, sondern sammelt sich jederzeit ganz oder nahezu so im Kupferkönig, beträgt jedoch selten über 1 Proc. des Erzes. Im Fall seine Quantität so gross ist, dass er Einfluss auf die Richtigkeit des Kupfergehalts ausübt, so ist der erhaltene Kupferkönig zugleich auf Silber zu probiren, und dieses in Rechnung zu bringen.

Die Schlacke vom Garschmelzen wird zerrieben, mit Weinstein geschmolzen, ausgegossen, geschmolzen, nach dem Erkalten zerschlagen und auf eingeschlossene Kupferkörner (*prills*) untersucht. Diese Körner wiegen nicht über 0,5 bis 3 Decigrm.; sie werden gesammelt und mit dem eigentlichen Kupferkönig gewogen.

Im Allgemeinen ist das Garmachen der bei weitem schwierigste Theil des Probirens und die Hauptquelle der Abweichung verschiedener Versuche mit gleicher Probe.

3. Einfluss der fremden Metalle auf die Probe auf trocknem Wege.

Zinn kommt in den Kupfererzen entweder als Zinnstein (Zinnoxyd) oder als Schwefelzinn vor. Das Zinnoxyd geht bei der Schmelzung mit Salpeter grösstentheils in die Schlacke; ist das Zinn als Schwefelmetall vorhanden, oder wenn andere Schwefelmetalle in grösserer Menge zugegen sind, so ist es zweckdienlich, stärker zu rösten. Es entsteht dann ein concentrirterer Stein und das Zinn ist geneigter in die Schlacke als Oxyd zu gehen.

Eisen, der gewöhnlichste Bestandtheil der Kiese. Bei der Behandlung des Schmelzens und Röstens mit Salpeter hat es nicht die geringste Schwierigkeit, selbst grössere Mengen von Eisen als Oxyd in die Schlacke zu treiben.

Zink ist kaum anders vorhanden als in der Gestalt von Blende. Auch hier gilt dasselbe wie bei dem Eisen bezüglich der Calcination und der Schmelzung mit Salpeter, sobald nur Eisen und Schwefel hinreichend vorhanden ist zur Bildung des Steins.

Blei ist in der Regel nur eingemengt als Bleiglanz, oft aber auch als wahrer Bestandtheil, wie bei manchen Fahlerzen vorhanden. Seine Gegenwart ist mit grossen Unbequemlichkeiten für den Probirer verbunden, weil selbst bei länger fortgesetzter Röstung das Blei nicht in die Schlacke, sondern stets in den Stein geht. Man verfährt am besten in

folgender Weise: Wenn das Erz Schwefelkies enthält, so kann eine vorausgehende Röstung oder der Zusatz von Salpeter unterbleiben und das Erz ohne Weiteres auf Rohstein verschmolzen werden. Ist dieser gehörig im Fluss, so wirft man einige Gran Eisendraht oder taucht das Ende eines Eisenstabes ungefähr 10 Minuten lang ein, worauf man den Stein ausgiesst und erkalten lässt. Beim Loslösen des Steins findet sich dann an der unteren Fläche ein Bleikönig, den man nach dem Zerstossen des Steins im Mörser auslesen kann. Der Stein wird dann wie gewöhnliches Erz probirt; das Blei enthält aber etwas Kupfer, welches auf irgend eine geeignete Weise, z. B. durch Maassanalyse, zu bestimmen ist. Enthält das Erz keinen Schwefelkies, so muss dieser zugesetzt werden.

Antimon. Ein sehr gewöhnlicher Bestandtheil der Fahlerze einer gewissen Gattung. Bei reichen Erzen thut man am besten, dieselben zu rösten, wobei aber mit der grössten Vorsicht das Zusammenballen und die Bildung von Knollen zu vermeiden, also die Temperatur sehr niedrig zu halten ist, da solche Erze zu den leicht flüssigen gehören. Durch die Röstung entweicht das Antimon unter Bildung von viel Antimonoxyd. Das geröstete Erz wird mit Koke oder Anthracit zerrieben und nochmals calcinirt, worauf man es mit mehr Soda und weniger Borax als gewöhnlich auf Rohkupfer verschmilzt. Ist das Erz nach der Röstung zu arm an Eisen und Schwefel, so giebt man ihm vor dem Schmelzen einen Zusatz davon in der gewöhnlichen Art.

Arsenik. Wenn dieses als Bestandtheil der Fahlerze vorhanden, so verfährt man wie beim Antimon. Ist es als Arsenikalkies oder als Misspickel vorhanden, so ist eine theilweise Röstung oder Rohschmelzen mit Salpeter nothwendig. Hat man mit arsenikhaltigem Stein zu thun, so wird derselbe calcinirt, nach dem Calciniren mit Kohlenpulver gemengt und wieder calcinirt, um die basischen arseniksauren Salze, die sich bei der ersten Röstung unfehlbar finden, zu reduciren und den Arsenik auszutreiben.

II. Probiren auf nassem Wege.

Im Allgemeinen geben die Proben auf nassem Wege genauere Resultate und von einer Uebereinstimmung, welche von den Proben auf trocknem Wege weder erwartet noch erzielt werden kann. Es ist indessen von der grossen Anzahl der nach einander aufgekommenen Methoden zur Bestimmung des Kupfers auf nassem Wege nur eine kleine Auswahl für die Zwecke des praktischen Hüttenmanns und mithin hier zur näheren Darstellung geeignet.

Es versteht sich, dass das Probenehmen unter denselben Vorsichtsmaassregeln zu geschehen hat, wie bei dem Probiren auf trocknem Wege;

nur dass man von dem zerriebenen und gut gemischten Muster etwa 100 Gran herausnimmt und in ein unfühlbar feines Pulver verwandelt, wovon man schliesslich die zum Versuch erforderliche Quantität abwägt.

1. Volummetrische Proben.

Methode von Parkes. Als die zu dieser Probe am besten geeigneten Quantitäten dürfen folgende angenommen werden: Bei Erzen mit einem Gehalt

über 30 Proc. Kupfer etwa . .	0,5	Grm.
von 4 bis 30 Proc. Kupfer etwa	1,0	„
unter 4 Proc. Kupfer etwa . .	3,0	„

Die genau abgewogene Menge der zu untersuchenden Erzprobe wird in einem Kolben oder bedeckten Becherglas mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet, dann mit concentrirter Salpetersäure übergossen und bei mässiger Wärme digerirt. Von Zeit zu Zeit fügt man vorsichtig Salpetersäure zu, so lange sich noch rothe Dämpfe entwickeln. Ist dieser Punkt eingetreten, so verdünnt man mit einer mässigen Quantität Wasser und erhitzt, um die salpetrigen Dämpfe auszutreiben. Die so gewonnene Lösung wird ohne Filtration in ein grösseres Glasgefäss übergegossen, zum Betrag von $^1/_2$ bis $^3/_4$ Liter mit Wasser aufgefüllt und mit Ammoniak übersättigt, worauf man sie kalt werden lässt. Nach der im Jahre 1851 aufgekommenen u. a. in Südamerika sehr verbreiteten Methode von Henry Parkes wird die aufgeschlossene Probe mit einer Lösung von Cyankalium auf ihren Kupfergehalt probirt. Sie hat den grossen Vortheil, besonders für Zwecke der hüttenmännischen Praxis, dass der Eisengehalt der zu untersuchenden Verbindungen ohne störenden Einfluss ist.

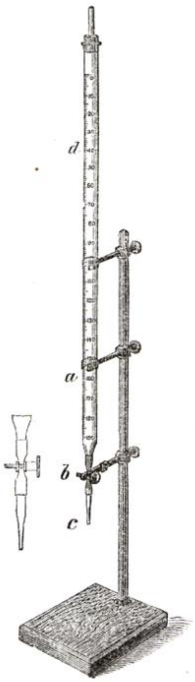
Sie bedarf wie alle Methoden auf nassem Wege einer mehr oder weniger geübten Hand, giebt aber dafür auch Resultate von einer bis auf 0,1 bis 0,2 Proc. gehenden Genauigkeit, die sich durch eine reiche Erfahrung bewährt hat.

Fügt man zu einer blauen ammoniakalischen Kupferlösung langsam eine Lösung von Cyankalium, so wird die erstere allmälig entfärbt und zuletzt farblos. Hat man vorher auf experimentellem Wege ermittelt, wie viel von jener Cyankaliumlösung erforderlich ist, um die Lösung einer gegebenen Menge Kupfer zu entfärben, so lässt sich leicht durch vergleichende Versuche der Gehalt jeder gegebenen Kupferlösung bestimmen.

Was den Apparat betrifft, so ist der einzig wesentliche Theil die Messröhre. Man wählt sie am besten 18 Zoll lang bei $^1/_2$ Zoll lichtem und 5 Zoll äusserem Durchmesser, sie fast 60 bis 70 Grm. und ist in 200 gleiche Theile getheilt. (Wenn man mehrere Proben zu gleicher Zeit vorzunehmen hat, so ist die Messröhre nach Mohr die beste.) Eine solche Messröhre, Fig. 198, pflegt man in einem Gestell zu befestigen; in der

oberen Mündung ist mittelst eines durchbohrten Korkes eine dünnere Glasröhre eingesetzt, welche dazu dient, mittelst Kautschukverbindung die Messröhre aus dem Vorrathsgefäss zu füllen. Das untere Ende derselben ist zu einer Spitze ausgezogen und durch eine Kautschukverbindung mit einer engen Glasröhre verbunden. Eine Schraube dient zum Zusammendrücken des Kautschukrohrs und dadurch zur Regelung des Ausflusses.

Fig. 198.



Zur Herstellung der Cyankaliumlösung lässt man 100 Gramm davon in 2 Litres Wasser zergehen. Das Cyankalium, welches gegen den Zutritt der Luft dicht verschlossen aufzubewahren ist, ist zerfliesslich und löst sich vollends leicht. So wie es in dem Handel zum Vergolden und zu photographischen Zwecken vorkommt, ist es vollkommen geeignet und die Lösung kann unmittelbar gebraucht werden; 100 Grm. der Lösung entsprechen ziemlich nahe 1 Grm. Kupfer. Man hat die Zersetzbarkeit des Cyankaliums öfter als einen Einwand gegen diese Proben geltend gemacht, sie geht indessen so langsam von Statten, dass selbst bei längerer Aufbewahrung die Genauigkeit erst nach Monaten erheblich abnimmt. So entsprachen 100 G. Th. einer Lösung

am 26. October 1858 . .	10,06	G. Th. Kupfer
am 25. Juli 1859 . . .	9,84	„ „
am 20. März 1860 . . .	9,45	„ „
im Juni 1860	8,92	„ „

Wie man sieht, beträgt die Abnahme erst in $2^1/_2$ Jahre 1 Procent und es genügt, den Gehalt der Lösung etwa von Woche zu Woche durch Correction festzustellen. Diese Feststellung, überhaupt die Bestimmung ihres Werthes gegenüber der Kupferlösung geschieht wie folgt: Man wiegt ein etwa 0,5 Grm. schweres Stück galvanisch niedergeschlagenen Kupfers ab, welches man vorher mit Salpetersäure reinigt, abwäscht und trocknet. Dieses Kupfer löst man in verdünnter Salpetersäure, vertreibt dann nach der Auflösung die salpetrigen Dämpfe durch Erhitzung, verdünnt mit Wasser, übersättigt mit Ammoniak, bringt die Flüssigkeit, nachdem sie inzwischen erkaltet ist, unter die bis zum obersten Theilstrich gefüllte Messröhre, und lässt allmälig und so lange Cyankalium in die Kupferlösung fliessen, bis die Farbe desselben aus dem Blauen in das Blasslilla übergegangen, worauf man die Anzahl der verbrauchten Grade abliest. Man thut gut, zwei oder drei solcher Proben zugleich anzustellen,

weil die Uebereinstimmung mehrerer erst den sicheren Anhaltspunkt gewährt.

Bei der Vornahme des Versuchs untersucht man, wie viel Abtheilungen oder Grade der Messröhre von der in obiger Weise auf ihre Stärke untersuchten Cyankaliumlösung erforderlich sind, um die zu untersuchende Auflösung des Erzes zu entfärben. Aus dem abgelesenen Stande der Cyankaliumlösung und der Messröhre, also an dem Verbrauch an Cyankalium, findet man leicht den Kupfergehalt der Lösung durch einfache Gleichung. Entsprachen z. B. bei dem Versuch mit galvanisch niedergeschlagenem Kupfer 0,5 Grm. desselben 200 Abtheilungen der Cyankaliumlösung und bedurfte man bei der Probe von 1,0 Grm. Erz 105 Abtheilungen, so ist der Kupfergehalt: $200 : 0{,}5 = 105 : x$; $x = 0{,}2652$ Grm. in 1,0 Grm., folglich 26,50 in 100 Theilen.

Der Versuch soll nicht länger als $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden Zeit in Anspruch nehmen. Bei sehr allmäligem Zusatz, wie es in der That nothwendig ist, soll die letzte Färbung etwa 10 Minuten andauern und ungeändert bleiben. Zu besserer Unterscheidung des Farbenwechsels ist es gerathen, das Gefäss auf Papier unter eine weisse Unterlage zu setzen. Bei der Auflösung der Erze in Säuren bildet der abgeschiedene Schwefel nicht selten Tropfen oder Kugeln, welche der Oxydation sehr lange widerstehen und viel Zeitverlust verursachen. Es ist daher besser, diesen Schwefel aus der Auflösung herauszunehmen, zu verbrennen und den etwaigen Verbrennungsrückstand der sauren Flüssigkeit wieder zuzusetzen. Der Bildung von schwerlöslichen basischen Metalloxyden kann durch Zusatz von Salzsäure begegnet werden. Ist Silber zugegen, so muss dieses durch Ausfällung mit Salzsäure und Filtration abgeschieden werden. Eisenoxyd, wenn solches vorhanden, äussert natürlich einen Einfluss auf die Farbe, die dann mehr ins Grünliche geht, nicht aber auf die Entfärbung selbst; eine Schwierigkeit entsteht durch das Eisenoxyd nur ganz zu Ende des Versuchs, doch ist es nur in gewissen Fällen nothwendig, das Oxyd durch Filtration zu entfernen. Nach der Entfärbung der Probe ist das Eisenoxyd stets kupferfrei. Zu Anfang der Probe jedoch hält es etwas Kupfer unlöslich zurück, welches erst nach und nach an die Flüssigkeit übergeht. Aus diesem Grunde kann die Entfernung des Eisenoxydhydrats sogar einen Ausfall von Kupfer bedingen. Will man nach der Bestimmung des Kupfers auch das Eisen noch bestimmen, so filtrirt man dieses ab, wäscht es aus, löst in Salzsäure, reducirt die Lösung mittelst Zink zu Chlorür, und bestimmt den Gehalt desselben maassanalytisch durch doppeltchromsaures oder übermangansaures Kali.

Wie die Erfahrung gelehrt hat, ist die Menge des zur Uebersättigung der Kupferlösung verwendeten Ammoniaks von Einfluss und fallen die Resultate derselben je nach dem Grade der Uebersättigung verschieden aus. Fleck[1]) hat daher eine Abänderung zur Umgehung dieses

[1]) Polyt. Centralbl. 1859, 1313.

Uebelstandes vorgeschlagen. Man soll die Kupferlösung statt mit ätzendem mit kohlensaurem Ammoniak übersättigen, auf 60° C. erwärmen und 2 Tropfen einer Lösung von 1 Thl. Forrocyankalium in 20 Thln. Wasser hinzufügen. Beim Titriren mit Cyankalium wird zuerst das Doppelsalz des Kupfers mit dem Ammoniak zerstört; in dem Augenblick, wo diese Zersetzung vollendet ist, färbt das weitere hinzukommende Cyankalium die Flüssigkeit roth (ohne Niederschlag zu bilden), und der letzte Tropfen stellt die Farblosigkeit wieder her. Das Auftreten der rothen Farbe rührt von Ferrocyankupfer her und zeigt die Grenze, das Verschwinden der rothen Farbe den Schluss der Reaction an, welche dadurch mit grosser Schärfe erkannt werden kann.

Was den Einfluss von fremden Metallen auf die Genauigkeit der Probe betrifft, so hat man darüber umfassende Versuche in der Art angestellt, dass man die Stärke einer und derselben Lösung von Cyankalium mittelst abgewogener Mengen galvanisch niedergeschlagenen Kupfers theils ohne, theils mit Zusatz von fremden Metallen (in der folgenden Uebersicht als Lösungen der Chlorverbindungen) bestimmte.

Gew. Th. Kupfer . .	5,345	5,675	4,230	8,150	10,735	6,90	5,30	5,955	5,335	4,700
Verbrauch an Cyankaliumlösung in G. Th.	910	960	720	1350	1800	1160	910	1020	910	790
1000 G. Th. Cyankal. entspr. G. Th. Kpfr.	5,873	5,910	5,875	5,960	5,960	5,948	5,810	5,838	5,863	5,974
Bei Zusatz von:	keinem fremden Metall			Blei, Antim. Zinn u. Wismuth		Antimon	Wismuth	Blei	Zinn	Arsenik

Die nahe Uebereinstimmung der Zahlen der dritten Columne erweisen, dass die dem Versuch unterworfenen Metalle, Blei, Zinn, Antimon, Wismuth und Arsenik, keinen Einfluss auf die Genauigkeit der Kupferbestimmung ausüben. Anders verhält sich dies bei Nickel, Kobalt, Zink und Silber. Nickel und Kobalt verhindern die völlige Entfärbung der Kupferlösung, so dass man den Zeitpunkt der vollständigen Zersetzung nicht mehr gehörig zu erkennen vermag. Silber und Zink äussern eine Einwirkung auf das Cyankalium, so dass der Verbrauch an diesem Salz aufhört ein richtiges Maass des Kupfergehaltes zu sein. Es sind daher bei Gegenwart dieser Metalle (Kobalt, Nickel, Zink, Silber, auch unter Umständen des Eisens und Mangans) gewisse Vorsichtsmaassregeln nothwendig.

Eisen kann ein mechanisches Hinderniss abgeben, insofern bei grösseren Quantitäten längere Zeit zum Absitzen nöthig ist und sich erst in der klar gewordenen Flüssigkeit die Farbe wie die Entfärbung richtig beur-

theilen lassen. Ist das Eisen als arseniksaures vorhanden, so ist dieses in Ammoniak auflöslich und bildet mit dem Blau des gelösten Kupfers eine braungrünliche Flüssigkeit. Diese störende Farbe lässt sich leicht durch Zusatz von etwas schwefelsaurer Bittererde beseitigen, worauf man ohne zu filtriren wie gewöhnlich verfährt.

Mangan kommt selten vor in Kupfererzen; sollte es der Fall sein, so schlägt man dasselbe als Oxyd durch Zusatz von kohlensaurem Ammoniak und einigen Tropfen Brom und Erhitzen nieder.

Nickel und Kobalt verrathen sich gewöhnlich dadurch, dass die blaue Lösung nach dem Entfärben eine gelbe Farbe behält. Das Kupfer muss, wenn diese beiden Metalle gegenwärtig sind, durch Niederschlagung getrennt werden.

Zink kommt sehr häufig als Blende in den Kupfererzen vor; seine Gegenwart wird bei der Probe durch keine Erscheinung angezeigt, allein durch seine stärkere Verwandtschaft zum Cyan des Cyankaliums verwandelt es sich in Cyanmetall, ehe das Cyankalium auf das Kupfer einwirkt. Es wird daher bei Gegenwart von Zink mehr Cyankalium verbraucht, als dem Kupfer entspricht.

Silber wird auf die oben angegebene Weise ausgeschieden. Bei Gegenwart von Zink, Nickel und Kobalt trennt man das Kupfer von diesen, und zwar entweder durch Ausfällen in metallischem Zustande mittelst Eisen oder durch Ausfällung der sauren Lösung mit Schwefelwasserstoff, oder endlich und zwar am besten durch Fällung mit unterschwefligsaurem Natron. In allen diesen Fällen ist der gewaschene Niederschlag natürlich zum Behuf der Probe in Säure wieder aufzulösen.

Die Bestimmung des Kupfers durch unterschwefligsaures Natron auf maassanalytischem Wege ist von E. O. Brown [1]), hat besonders ausgedehnte Anwendung bei der Untersuchung von Geschützmetall, Bronze, käuflichem Kupfer u. s. w. gefunden. Diese Methode gründet sich auf die Reaction des Jods gegen unterschweflige Säure, welche sich in Jodwasserstoffsäure und Tetrathionsäure umsetzen. Zur Erkennung der Vollkommenheit dieser Zersetzung dient eine Auflösung von Stärke. Mässige Temperaturunterschiede sowie Abweichungen in dem Aeussern der Manipulation sind ohne Einfluss auf die Genauigkeit des Resultats.

Es sind dabei folgende Reagentien erforderlich:

1. Eine Auflösung von 1300 Gran krystallisirtem unterschwefligsauren Natron, deren Stärke vorher in der beschriebenen Weise mittelst galvanisch niedergeschlagenen Kupfers festgestellt wird.

---

[1]) Quart. Journ. Chem. Soc. April 1857.

2. Jodkalium, welches möglich frei von jodsaurem Kali sein soll.

3. Stärkeflüssigkeit, durch Kochen von Stärke in einer grossen Menge Wassers und Absitzenlassen der unlöslichen Theile (Hülsen der Stärkekörnchen) bereitet.

Man beginnt damit, dass man 0,5 bis 1,0 Grm. des Kupfers oder der Kupferlegirung in Salpetersäure auflöst und bis zur Vertreibung der salpetrigen Säure kocht. Zu der so erhaltenen und etwas verdünnten Lösung setzt man so lange kohlensaures Ammoniak, bis etwas Kupfer sich bleibend niederschlägt. Man fügt dann einen Ueberschuss von Essigsäure zu, giesst die Flüssigkeit in ein grösseres Gefäss, spült sorgfältig nach und verdünnt abermals mit Wasser, worauf man 4 Grm. Jodkalium in der Flüssigkeit löst. Durch diesen Zusatz wird unter Bildung von Jodkupfer (Cu_2J) und essigsaurem Natron, die Hälfte des Jods frei, welche sich in dem Ueberschuss des Jodkaliums auflöst. Dieses dem zu ermittelnden Kupfergehalt äquivalente freie Jod ist es, welches den durch Lösung von unterschwefligsaurem Natron bekannten Gehalts titrirt wird. Zu dem Ende lässt man von dieser Lösung zuerst so viel zu, bis das freie Jod grössten Theils verschwunden und die Flüssigkeit eine gelbe Farbe annimmt. Um den Schluss der Reaction bequemer festhalten zu können, fügt man nunmehr etwas Stärkelösung hinzu und fährt mit der Zersetzung durch die Lösung fort, bis die anfangs violette Farbe verschwindet. Alsdann versetzt man die jodhaltige Flüssigkeit mit etwas Stärkelösung, worauf sie sich durch den Rest des freien Jods bläut. Die Bläuung durch Stärke dient lediglich als Mittel, den Zeitpunkt der vollständigen Bindung des Jods mit Sicherheit festhalten zu können, denn man braucht nunmehr nur langsam mit Zusatz des unterschwefligsauren Natrons fortzufahren, bis zum Verschwinden der blauen Farbe, um die Menge der verbrauchten Titrirflüssigkeit und somit des gesuchten Kupfers zu wissen.

Die Gegenwart des Eisens schadet durch die gelbbraune Farbe in der mit Essigsäure übersetzten Flüssigkeit; es ist daher in dem Falle vorzuziehen, aus der Auflösung des Erzes das Kupfer vorher als Schwefelmetall zu fällen und mit diesem allein zu operiren.

Wenn man Jodkalium zu der essigsauren Auflösung von Kupferoxyd hinzufügt, so bildet sich Halbjodkupfer, während ein Aequivalent Jod frei wird und sich in dem überschüssigen Jodkalium auflöst. Das Kalium des zersetzten Antheils bildet mit der Essigsäure essigsaures Kali. Durch Zufügen der Auflösung von unterschwefligsaurem Natron zu der Halbjodkupfer und freies Jod enthaltenden Auflösung der Probe verwandelt sich das freie Jod in Jodnatrium, während sich tetrathionsaures Natron bildet. Die Stärke dient nur zur Führung des Auges bei dieser Zersetzung, welche durch folgende Gleichungen dargestellt werden kann:

$$2\,(CuO,\bar{A}) + 2\,JK = Cu_2J + J + 2\,KO,\bar{A}$$
$$J + 2\,NaO,S_2O_2 = NaJ + NaO,S_4O_5.$$

2. Gewöhnliche Probe auf nassem Wege.

Mehrere Proben auf nassem Wege gehen darauf hinaus, das Kupfer in Form eines reindarstellbaren Niederschlags bekannter Zusammensetzung abzuscheiden, den man schliesslich trocknet und wägt.

Hierher gehört die sogenannte „modificirte schwedische Kupferprobe". Wie die Probe auf trocknem Wege die gewöhnliche Kupferarbeit, so ist diese das Cementkupfermachen im Kleinen. Sie beruht auf der bekannten Eigenschaft des Kupfers, aus seinen Lösungen durch metallisches Eisen vollständig als regulinisches Kupfer ausgefällt zu werden. Eine abgewogene Menge des Erzmusters wird in Königswasser aufgeschlossen, dem man einige Tropfen Schwefelsäure zusetzt, und zur Trockne gebracht, worauf man den Trockenrückstand mit angesäuertem Wasser in der Wärme aufnimmt und erforderlichen Falls vom unlöslichen Zinn- und Antimonoxyd abfiltrirt, wobei gehörig mit destillirtem Wasser nachzuwaschen ist. Aus der klaren Lösung fällt man das Kupfer kochend mit reinem Eisen (Drathstücken) aus. Das gesammelte niedergeschlagene Kupfer ist vor dem Wägen von dem Rest des eingelegten Eisens zu befreien, auszusüssen und zu trocknen.

Bei grosser Einfachheit hat diese Probe manche Schwierigkeiten. Zunächst die Ausscheidung von Schwefel in Tropfen beim Aufschliessen, die oft Partikeln des Erzes einschliessen und sehr lange der Säure widerstehen. Ferner die Neigung des Eisenoxyds, welches stets in den aufgeschlossenen Erzen enthalten ist, basische unlösliche Salze zu bilden, die sich mit dem Kupfer niederschlagen. Aus diesem letzteren Grunde ist es stets besser, das Kupfer rasch und in der Siedhitze, als langsam in der Kälte zu fällen. Dass alles Kupfer aus der Lösung ausgefällt ist, erkennt man daran, dass ein eingetauchtes blankes Eisen nicht mehr kupferroth anläuft.

Probe mit unterschwefligsaurem Natron. — Ein anderer Weg der analytischen Bestimmung des Kupfers in den Erzen ist der durch unterschwefligsaures Natron. Die Zersetzung des Erzes geschieht dabei wie gewöhnlich durch Schwefelsäure und Salpetersäure. Die verdünnte Auflösung wird filtrirt, das Filter nachgewaschen und die filtrirte Lösung zum Sieden erhitzt. Dieser Lösung setzt man langsam eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron zu. Der ganze Kupfergehalt wird auf diese Weise als Halb-Schwefelkupfer in Gestalt eines schwarzen Niederschlages abgeschieden, der sich, wenn man fortfährt zu erhitzen, zusammenballt und absetzt. Fügt man von da an noch mehr unterschwefligsaures Natron hinzu, so entsteht nur noch ein weisser Niederschlag von Schwefelmilch. Man sammelt den Niederschlag von Schwefelkupfer auf einem Filter, wäscht ihn sorgfältig aus, löst ihn nach dem Trocknen behutsam von dem Filter los, äschert dieses ein, fügt den Rückstand zu dem Niederschlag und glüht denselben im Porzellantiegel

bei mässiger Hitze, bis der ungebundene Schwefel verbrannt ist, worauf man das Gewicht des Schwefelkupfers bestimmt. 100 G. Th. unterschwefligsaures Natron entsprechen 9,78 G. Th. Kupfer. Das geglühte Schwefelkupfer soll eine matt graublaue Farbe besitzen und muss auf seine Reinheit untersucht werden. Kupferoxyd schadet nicht, weil es den nämlichen Kupfergehalt besitzt wie das Halbschwefelkupfer.

Die Methode ist geeignet, wo man das Kupfer von Kobalt, Nickel, Zink, Mangan zu trennen hat. Sie kann wesentlich dadurch abgekürzt werden, dass man das Erz vorher bis zu einem gewissen Grade röstet, ehe man es in Salpetersäure auflöst. Das geröstete Erz hinterlässt stets bei der Behandlung mit Säure, unlösliches Eisenoxyd.

Bei der Probe von Kupfererzen, die die Kupferverbindung sehr vertheilt und eingesprengt enthalten, ist es oft unmöglich, den vollen Gehalt durch blosses Kochen mit Säure auszuziehen und in Lösung zu bekommen, in diesem Fall, ebenso bei der Bestimmung des Kupfers in Schlacken, ist es gut, der Probe die Aufschliessung mit doppelt schwefelsaurem Kali vorausgehen zu lassen.

Colorimetrische Probe.

Selbst in den bestgeleiteten Kupferwerken ist es ein Bedürfniss, die Schlacken von der Roharbeit fortlaufend auf ihren Gehalt an Kupfer zu untersuchen, nicht bloss in Gestalt von eingesprengten Tropfen oder Körnern, sondern auch als wirklichen Bestandtheil. Für diesen Zweck, überhaupt aber für die Untersuchung besonders ärmerer Erze, hat eine handliche und einfache Methode viel Eingang gefunden, die auf der dunkelblauen Färbung, welche Kupferlösungen durch Ammoniak annehmen, beruht.

Man verschafft sich eine Reihe von am besten flachviereckigen Flaschen von gleicher Form, gleichem Inhalt und gleichem möglichst farblosen Glas, und füllt diese mit den bei der Probe zur Vergleichung dienenden Lösungen an. Diese werden aus abgewogenen regelmässig von Flasche zu Flasche steigenden (etwa von 5 zu 5 Milligr.) Mengen reinen Kupfers dargestellt, mit Ammoniak übersättigt und auf gleiches Volum gebracht. Sie bilden so eine Stufenleiter, deren Farbenintensität im Verhältniss des Kupfergehalts wächst. Bei der Untersuchung einer Schlacke u. s. w. wird die Probe fein gerieben, in Königswasser aufgeschlossen und die gewonnene kupferhaltige Lösung in einer gleichen Flasche wie die beschriebene mit Ammoniak übersättigt und auf das Volum der Normallösungen gebracht.

Indem man nun die Farbe dieser Auflösung mit der Farbenstufenleiter der vorher bereiteten Reihe von Normallösungen vergleicht, findet man leicht, welchem Farbenton und folglich welchem Kupfergehalt sie entspricht. Wenn es wünschenswerth ist, die Kieselerde der Schlacke zu beseitigen, so verfährt man ähnlich, wie bei der Elementar-Analyse, d. h. man digerirt die fein geriebene Schlacke mit Chlorwasserstoffsäure

bis zur vollständigen Aufschliessung, verdampft zur Trockne, nimmt den Trockenrückstand wieder mit etwas Salzsäure auf, der man einige Tropfen Salpetersäure zur Oxydation des Eisens zusetzt, verdünnt und filtrirt, worauf man nach gehörigem Auswaschen verfährt wie oben.

Grosse Verdünnung der zu prüfenden Kupferlösung ist eine unerlässliche Bedingung, denn die intensive Farbe concentrirter ammoniakalischer Kupferlösungen schliesst jede Unterscheidung der Intensität, selbst bei sehr verschiedenen Kupfergehalten, gänzlich aus. Eine weitere nothwendige Vorsicht besteht darin, dass man während der Prüfung die Flaschen auf weisse Unterlagen und in das zur Beobachtung günstige Licht stellt. Es ist nicht nothwendig, die durch Auflösung der Schlacke gewonnene Flüssigkeit jedesmal zu filtriren, es genügt vielmehr, sie durch Absitzen klären zu lassen. Die Genauigkeit dieser Probe wird durch die Gegenwart von Eisenoxyd einigermaassen beeinträchtigt, insofern dieses, wie schon oben bemerkt, stets einen gewissen Antheil des Kupfers unlöslich zurückhält; ebenso stört Nickel und Kobalt, überhaupt alle Gemengtheile, welche farbige Auflösungen geben, die Genauigkeit.

Le Play scheint sich das Verdienst der Einführung dieses einfachen und so praktischen Verfahrens zuzuschreiben, wenn er[1]) sagt: „Nach vielen vergeblichen Versuchen kam ich zuletzt auf eine Methode, welche in Bezug auf Bequemlichkeit und praktischer Ausführung nichts mehr zu wünschen übrig lässt; sie beruht darauf, dass man aus der Identität der ammoniakalischen Lösung des Kupferoxyds auf den Gehalt an Kupfer schliesst.“ Indessen hat schon Heine[2]) im Jahre 1839 dasselbe Verfahren zur Bestimmung des Kupfergehalts der Rohschlacken vorgeschlagen, also neun Jahre früher als Le Play; in den englischen Kupferhütten soll es von Keates schon im Jahre 1830 angewendet worden sein.

Jacquelin hat die Farbenprobe dahin abgeändert, dass man nur eine einzige Normallösung bedarf. Diese wird wie im vorigen Fall hergestellt, aber mit sehr niederem Kupfergehalt (0,0025 Grm.) und hermetisch in ein Glasrohr eingeschmolzen. Man bringt nun 2 Grm. des zu probirenden Materials in eine ammoniakalische Auflösung und schliesst auf den Kupfergehalt aus der Quantität Wasser, welche zur Verdünnung erforderlich ist, um diese Lösung auf die Farbenintensität der Normallösung herab zu bringen.

Vergleichung der Cornwallischen Probirmethode mit der auf nassem Wege.

In dieser den Hüttenleuten gegenüber etwas delicaten Frage steht nichtsdestoweniger fest, dass bei der Verhüttung im Grossen (und zwar ausschliesslich des Verlusts von 5 Procent Erz, welche man früher auf dem

[1]) Procédés métallurgiq. S. 454. — [2]) Bergwerksfr. 1839. Bd. I, S. 33.

Transport zu den Hütten berechnete) stets mehr Kupfer gewonnen wird als die genannte Probe anzeigt. Dieser Verlust auf Seite der Probe liegt theils in dem Verstäuben feiner Erztheile bei dem Rösten, theils darin, dass bei dem nachherigen Schmelzen des Garrostes kleine Tropfen Stein in der Schlacke verloren gehen, am meisten aber beim Rohkupferschmelzen und Garmachen der Probe aus ähnlichem Anlass. Man weiss, dass die Abweichung bei der Prüfung des Erzes durch zwei verschiedene Probirer hauptsächlich im Garmachen, als dem schwierigsten Theil der Operation, beruht, insofern hierbei ein Verlust an Kupfer in der Schlacke am meisten angezeigt ist. Der wirkliche Kupferverlust pflegt im verkehrten Verhältniss zu dem Gehalt des Erzes an Kupfer zu stehen, während die Abweichung zwischen dem Ergebniss der trocknen und nassen Probe im Allgemeinen mit diesem Gehalt zu nehmen.

Die Probe auf trocknem Wege liefert also stets weniger Kupfer, als die Kupferarbeit im Grossen. Das Bestreben, die Grösse des Verlustes festzustellen, scheiterte anfangs an der Geheimthuerei der Hüttenleute in Swansea, bis es endlich gelang, durch Capitain Petrie und andere ihm Gleichgesinnte, Proben von allen im Jahr 1859 in Swansea zu Markt gebrachten Erzmustern zu erhalten, wie sie allein für diese Betrachtung maassgebend sind. Davon wurden in dem Laboratorium der Bergschule zu London Durchschnittsmuster entnommen, in ein unfühlbar feines Pulver verwandelt, nach gehöriger Mischung geeignete Quantitäten abgewogen und einer genauen Analyse unterworfen. In der beifolgenden Tabelle sind die Ergebnisse dieser Analysen mit den auf den Hüttenwerken selbst erhaltenen Ergebnissen der Proben auf trocknem Wege zusammengestellt (siehe S. 316):

Den Zahlen der Columnen 6 und 7 liegen folgende Methoden zu Grunde:

a. Das Erz wurde mit Schwefel- und Salpetersäure aufgeschlossen, die Auflösung mit Wasser verdünnt und nach der Uebersättigung mit Ammoniak nach der Methode von Parkes mit Cyankaliumlösung geprüft.

b. Aufschliessung der Erze wie bei a.; zur verdünnten und filtrirten Lösung wurde unterschwefligsaures Natron hinzugefügt, der Niederschlag von Schwefelkupfer von der Lösung unter den gehörigen Vorsichtsmaassregeln getrennt und zum Behuf der Prüfung nach Parkes' Methode in Salpetersäure gelöst und mit Ammoniak übersättigt.

c. Aufschliessung des Erzes und Fällung des Kupfers als Schwefelkupfer wie in b.; aus der Auflösung des Schwefelkupfers in Salpetersäure bestimmte man das Kupfer als Kupferoxyd durch Fällung mit Kali.

Die sechste Columne enthält die Bestimmungen von R. Smith, Vorstand des Probirlaboratoriums der Bergschule in London nach der Methode a., die der 7ten Columne die Bestimmungen von Weston, ehemaligem Schüler desselben. Und zwar sind die mit * bezeichneten Zahlen nach der Methode b., die übrigen nach der Methode c. erhalten.

	Ursprung der Erze	Gangart	Methode v. Cornwall ausgeführt: von dem Verkäufer	Methode v. Cornwall ausgeführt: auf den Hütten	Probe auf nassem Wege durch: R. Smith	Probe auf nassem Wege durch: W. Weston	Probe auf nassem Wege durch: Mittel	Unterschd. zwischen Columne 2 und 5: absolut	Unterschd. zwischen Columne 2 und 5: auf 100 Th. Kpfr.
			Pre. – Achtl.	Pre. – Achtl.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	
1.	Cuba; Golkonda	Kupfer-, Schwefelkies, Quarz etc.	11 – 5	11 – 4	11,80	11,90*	11,85	0,35	2,95
2.	„ „	Kupfer-, Schwefelk., Quarz	11 – 4	11 – 4	11,80	12,01*	11,90	0,40	3,36
3.	„ „	Kupferkies, Quarz etc. .	21 – 7	22 – 0	22,34	22,46*	22,40	0,40	1,78
4.	„ „	„ „	25 – 4	25 – 2	26,10	26,50*	26,30	1,05	3,99
5.	Cobre; Henrietta	„ „	12 – 5	13 – 0	14,12	14,18	14,15	1,15	8,12
6.	„ „	„ „	12 – 7	12 – 6	13,47	13,45	13,46	0,71	5,27
7.	„ Catherine Rosser	„ „	12 – 2	12 – 2	13,87[1]	14,08	13,97	1,72	12,31
8.	Bearhaven; Allihies	„ „	9 – 4	9 – 3	11,08	10,86[3]	10,97	1,60	14,58
9.	„ Swansea	„ „	10 – 4	10 – 6	13,22	13,07	13,14	2,39	18,18
10.	Springbock; Texian	„ „	36 – 2	35 – 4	38,51	38,65*	38,58	3,08	7,98
11.	„ „	„ „	36 – 2	35 – 4	38,76	38,43	38,59	3,09	8,00
12.	British Regulus; Dart	Aus Eisen, Schwefel und Kupfer	16 – 3	15 – 6	18,37	18,47	18,42	2,67	14,49
13.	Ookip; Texian	. . . . .	34 – 0	34 – 0	37,25	37,28	37,27	3,27	8,77
14.	„ „	. . . . .	31 – 0	31 – 2	33,00	32,71	32,86	1,61	4,90
15.	Bampfylde; AnnaElisabeth	Fahlerz mit Hämatit . .	15 – 6	16 – 1	17,75	17,45	17,60	1,48	8,52
16.	Spanisch; CatherineRosser	. . . . .	2 – 4	2 – 7	3,40	3,51	3,46	0,59	17,05
17.	Australisch; Rail	Aus Halbschwefelkupfer, mit Schwefeleisen . .	64 – 3	62 – 0	67,55[2]	67,28	67,41	5,41	8,03
		Durchschnitt	21,46	21,26	23,081	23,076	23,079	1,82	8,72
			1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.

[1]) Mittel aus zwei Bestimmungen 13,95 u. 13,81. – [2]) Ebenso aus 67,60 u. 65,50. – [3]) Ebenso und zwar 10,90 (nach dem Verfahren b) und 10,81 (nach Verfahren c) s. Text.

Es ergiebt sich aus dieser analytischen Uebersicht zusammengenommen, insbesondere aus den Durchschnittswerthen, dass, wenn die Probe auf trocknem Weg 91,28 Gewichtstheile Kupfer in dem zu verhüttenden Erz anzeigt, der Hüttenmann in der Wirklichkeit 100 Gewichtstheile Kupfer empfängt. Man darf jedoch nicht vergessen, dass dieser Unterschied nur unter der Voraussetzung der Tabelle, d. h. nur unter der Voraussetzung gilt, dass bei der Verhüttung der Erze die Beschickung aus gleichen Antheilen jeder Sorte zusammengesetzt wird, was in der Praxis in keiner Weise der Fall ist. Der Ueberschuss der Ausbeute an Kupfer im Grossen gegen die durch die trockene Probe angezeigte Quantität wird zu durchschnittlich 9 Procent angeschlagen; ein Theil dieses Ueberschusses erklärt sich jedoch aus dem Zuschlag von 5 Procent zu dem angelieferten Erz und der Ueberschuss an Kupfer im Erz, welchen die Hüttenleute über die Angabe der Trockenprobe hinaus empfangen, muss erheblich grösser als 8,72 sein; denn zu den 9 Procent an Mehrausbeute im Grossen kommt noch der ganze und zwar ziemlich beträchtliche Verlust an Kupfer durch die Rohschlacke hinzu.

Einen ähnlichen Vergleich zwischen dem Werth der trocknen und nassen Probe bei den Mansfeldischen Kupferschiefern giebt die nachstehende Uebersicht. Die trocknen Proben sind von der Hand eines sehr geübten Hüttenprobirers, die nassen Proben sind jedesmal das Mittel aus zwei in der Bergschule zu London angestellten Versuchen, der eine mittelst Maassanalyse durch Cyankaliumlösung durch R. Smith, der andere mit unterschwefligsaurem Natron durch Tookey. Trockne und nasse Proben sind durchgehends von einem und demselben Erzmuster.

Cornwall'schen Methode auf trocknem Wege	Probe auf nassem Wege	absolut	für 100 Thle. Kupfer
Proc.	Proc.	Proc.	
15⅞	20,19	4,31	21,35
7½	9,88	2,38	24,09
2½	4,97	2,47	49,29
3	5,68	2,68	47,18
1	2,53	1,53	39,52
3⅛	6,44	3,31	51,39
8	10,10	2,10	20,79
½	1,48	0,98	66,21

Eine dritte auf andere Erze bezügliche Vergleichung (I.) verdankt der Verfasser Edward Riley, welcher seiner Zeit mit der chemischen Untersuchung der Eisenerze in der Bergschule zu London beauftragt war.

Auch hier sind die Proben beiderlei Art mit ein und demselben Muster ausgeführt, die auf trocknem Wege durch Penrose von Redruth, die nasse von Riley. Man verfuhr bei der letzteren so, dass man die Erzprobe zuerst röstete, dann in Salzsäure auflöste, die Auflösung mit schwefligsaurem Natron kochte, um alles Eisen in Oxydul zu verwandeln, aus dieser sauren Lösung das Kupfer mit Schwefelwasserstoff fällte und das gefällte Schwefelkupfer zum Behuf der maassanalytischen Probe (mittelst unterschwefligsauren Natrons und Jodkaliums nach Brown) in Salpetersäure löste. Die Probe 4 gab bei einem andern Probirer $3^1/_8$ Procent Kupfer. Ganz ebenso wie (I.) giebt (II.) einen Vergleich der beiden Methoden durch einen ehemaligen Schüler des Laboratoriums der Bergschule in London.

I.	a. Kupfergehalt nach der Cornwall. Methode a. trockn. Wege	b. Kupfergehalt nach der Probe auf nassem Wege	c. Kupfergehalt nach der gewöhnlichen Analyse	d. Unterschied zwischen $\frac{b.+c.}{2}$ und $a.$ absolut	e. Unterschied zwischen $\frac{b.+c.}{2}$ und $a.$ f. 100 Thle. Kupfer	f. Blei in 100 Thln. Erz
Kupferkies . .	$28^3/_8$	25,04	24,92	2,60	10,41	1,77
„ . .	$8^1/_2$	10,69	10,29	1,99	18,97	8,69
Schwefelkies .	$2^3/_8$	3,52	3,44	1,11	31,81	0,18
„ .	$2^1/_8$	4,86	4,92	2,76	56,23	4,30

II.	a.	b.	c.	d.	e.
Stein	$10^7/_8$	12,57	—	1,70	13,52
„	$10^1/_8$	11,54	—	1,42	12,30
Schwefelkies .	$2^7/_8$	3,14	—	0,27	8,59
„ .	$0^7/_8$	1,66	—	0,79	47,59
„ .	$3^1/_8$	4,75	$3^7/_8$	1,25	26,31
„ .	$3^1/_4$	4,59	$3^5/_8$	1,15	25,05
	v. Christoe	in Swansea probirt.			

Endlich gab kupferhaltiger Eisenkies einen Kupfergehalt:

Durch die Maassanalyse mit Cyankalium unmittelbar (R. Smith) von 6,04
Ebenso nach vorgängiger Röstung (R. Smith) . . . . . „ 6,06
Durch Fällung mit unterschwefligsaurem Natron und Wägen als Schwefelkupfer (C. Tookey) . . . . . „ 6,02

Durch Maassanalyse mit Cyankalium durch zwei andere Personen von 6,12
Ebenso . . . . . „ 5,98
Durch Probiren auf trocknem Wege . . . . . „ 5,80

Nach den in Obigem niedergelegten Erfahrungen verdient die nasse Methode als der beste Anhaltspunkt für Consument und Producent der Kupfererze sicherlich den Vorzug und allgemein eingeführt zu werden. Wenn man zu Gunsten der Cornwall'schen Methode auf trocknem Wege geltend gemacht hat, dass sie den besten Anhaltspunkt für den Hüttenmann, d. h. einen Kupfergehalt angebe, der einen der Ausbeute im Grossen am meisten genäherten Werth darstelle, so liegt darin eine Illusion, denn es liegt weit mehr in dem Interesse des Hüttenmanns den wahren Kupfergehalt der Erze, folglich auch den wahren Verlust an Kupfer bei der Verhüttung zu erfahren, als den ungefähren Betrag des Kupfergehalts der Erze, welchen er nach der jeweiligen Verhüttungsmethode ausbringen wird. Zudem steht nichts im Wege auf Grund des erfahrungsmässigen Verlustes seinen Betrag aus dem absoluten Kupfergehalt der Erze zu berechnen.

Gewinnung des Kupfers.

Allgemeines.

Zur Verhüttung der Kupfererze dienen entweder Schachtöfen oder Flammöfen. Beide Processe unterscheiden sich nicht nur äusserlich durch Construction, Form und Handhabung der Oefen, sondern auch innerlich durch die chemischen Principien, wonach die Abscheidung der fremden in dem Erz mit dem Kupfer verbundenen Stoffe beruht, also in der Art wie das Kupfer reducirt wird.

Der Flammofenprocess besteht anfangs aus einer Reihe von Operationen, welche nur eine Anreicherung des Kupfers in den Zwischenproducten bezwecken, zuletzt aus der Reduction des Kupfers aus den angereicherten Producten, welche auf einer gegenseitigen Zersetzung der darin enthaltenen Sauerstoff- und Schwefelverbindungen beruht. Dabei liegen die Hüttenproducte stets von dem Brennstoff getrennt. Bei dem Schachtofenprocess sind die Erze oder die daraus gewonnenen Zwischenproducte in ein und demselben Raum in unmittelbarer Berührung mit dem Brennstoff; es geht zwar ebenfalls eine Anreicherung voraus, aber die Reduction erfolgt zuletzt vorzugsweise durch die Kohle, mit der man feuert. —

Ursprünglich kannte man keine andere Verhüttung der Kupfererze als die in Schachtöfen, d. h. in stehenden mit Kohle und Gebläse betriebenen Oefen; sie sind noch die bei weitem herrschende Methode im Osten Europas, in Schweden und Deutschland. Erst im Beginn des vorigen Jahrhunderts, nachdem man angefangen hatte, die Steinkohle zu indu-

striellen Zwecken heranzuziehen und in den Flammöfen das tauglichste Werkzeug dazu gefunden hatte, entwickelte sich in der Anwendung beider auf die Kupferverhüttung der Flammofenprocess. Diese wichtige Neuerung nahm naturgemäss ihren Ausgang in dem Hauptlande der Steinkohle, in Grossbritannien und zwar in Wales [1]). Sie ist die herrschende Methode des westlichen Europas, hat aber angefangen mit dem Gebrauch der Steinkohle sich rückwärts nach Osten zu verbreiten.

I. Von der Verhüttung der Kupfererze in Schachtöfen.

Allgemeines.

Bei der Verschmelzung der Kupfererze ist es zwar im Allgemeinen und jederzeit der letzte Zweck, das Kupfer durch Reduction metallisch darzustellen und von den fremden Bestandtheilen dadurch abzuscheiden dass man diese in Silicate, d. h. in Schlacken überführt, die bei der Temperatur der Oefen schmelzen und vermöge ihrer chemischen wie physikalischen Natur von dem Kupfer scharf und vollständig getrennt bleiben; allein die Natur und das Verhalten beider Erzbestandtheile — des Kupfers wie der begleitenden Stoffe und fremden Metalle — schliesst den Gedanken gänzlich aus, durch den Schmelzprocess an sich eine Scheidung des reinen Kupfers von dem übrigen Bestand durch dessen Verschlackung (und Verflüchtigung) zu erzielen. Im Gegentheil liegt es immer nur in der Absicht des Hüttenmanns durch die Verschmelzung an sich und die sie unterstützenden Processe, den Bestand der Erze in Schlacke und ein noch unreines mit Schwefel und fremden Metallen verunreinigtes Kupfer, als vorläufiges Product — Schwarz- oder Rohkupfer — zu scheiden. Erst eine zweite in Princip wie Ausführung wesentlich verschiedene Arbeit hat die Bestimmung, das rothbrüchige noch unbrauchbare Halbproduct zu reinigen und in die für die Anwendung geeignete Form überzuführen, d. h. garzumachen. Jede Zugutemachung von Kupfererzen zerfällt daher in die zwei getrennten Hauptarbeiten: in die Verhüttung auf Schwarzkupfer und in das Garmachen.

Zum Behuf der Verschlackung, also Bildung von kieselsauren Verbindungen, müssen die fremden Metalle — und es ist das Eisen, um welches es sich vorzugsweise handelt — der Kieselerde als Sauerstoffverbindungen geboten, sie müssen, da sie als Schwefelverbindung vorhanden sind, durch Oxydation in Sauerstoffverbindungen verwandelt werden. Dies ist die Aufgabe der Röstung. So sehr der Hüttenmann ein Interesse hat, die fremden Metalle durch das Verschmelzen in die Schlacke zu bringen, hat er noch das grössere, das Kupfer davor zu bewahren. Die Möglichkeit, dieser Doppelbedingung beim Schmelzen der gerösteten Erze

[1]) In Swansea, gegenwärtig Hauptsitz der britischen Kupfergewinnung, bestanden vor 1720 keine Kupferhütten.

zu genügen, ist allein in dem verschiedenen chemischen Verhalten des Kupfers und Eisens gegeben. Wie in der Einleitung des Näheren erörtert, bindet das Eisen allemal den Sauerstoff, das Kupfer jederzeit den Schwefel, wenn sie gleichzeitig beiden gegenüberstehen. Es fliesst daraus die wichtige Regel, dass in dem gerösteten Erz immer hinreichend Schwefel übrig sein muss, um das Kupfer vollständig zu binden, wenn es möglichst vor Verschlackung geschützt sein und nicht zu Verlust gehen soll.

Die im Zusammenhang mit diesem Verhalten auftretende Schwefelverbindung des Kupfers ist stets mit anderen Schwefelmetallen, besonders Schwefeleisen, gemengt, weil man sich mit der Röstung nicht bis an die äusserste Grenze wagen darf. Sie heisst der Stein. Bei zu weit getriebener Röstung droht aber nicht nur Verlust an Kupfer durch die Schlacke, sondern auch ein verfrühtes Auftreten von Schwarzkupfer, ein um so grösserer Fehler, weil zu dieser Zeit nur ein über die Maassen unreines und schwer zu verbesserndes Schwarzkupfer möglich ist. Beim ersten Schmelzen des gerösteten Erzes — Erz-, Roh- oder Suluschmelzen — ist es daher entschieden für die Güte wie für vollständiges Ausbringen des Kupfers vortheilhaft, mehr auf viel und armen, als auf wenig reichen Rohstein zu arbeiten. Ueberhaupt hat das Rohschmelzen weniger die Bedeutung, den Kupfergehalt der Kupfererze anzureichern, als vielmehr diese von der beibrechenden Berg- und Gangart zu befreien und für die weiteren Arbeiten reiner herzustellen.

Jeder Schmelzung des gewonnenen Steines geht eine Röstung voraus und jede Röstung ist eine weitere Reinigung des Steines von fremden, besonders den schädlichen flüchtigen Metallen. Es hängt nun von der Beschaffenheit der Erze und des daraus gewonnenen Steines und von ihrer anfänglichen Reinheit und Reichhaltigkeit ab, wie weit man darin zu gehen hat. Bei weniger reichen Erzen ist meist eine eigene Schmelzarbeit mit dem gerösteten Rohstein nothwendig, welche lediglich die Anreicherung des Kupfers im Stein zum ausgesprochenen Zweck hat, das Spuren, Doubliren oder Concentriren genannt.

Der dabei gewonnene Concentrations- oder Spurstein, bei günstigeren Verhältnissen unmittelbar der geröstete Rohstein, werden schliesslich beim Lech- oder Rohkupferschmelzen zu Schwarzkupfer reducirt. Auch hierbei richtet man sich so ein, dass immer etwas, wenn auch wenig Stein gebildet wird — Dünnstein, Oberlech, der keiner weiteren selbstständigen Arbeit unterliegt, sondern bei den vorhergehenden Schmelzungen zugesetzt wird.

Am meisten Schwierigkeit verursacht ein Gehalt der Erze von Zink und von Arsenik (Antimon), weil jenes durch die Röstung gar nicht, dieses nur schwer und theilweise entfernt werden kann. Beim Zink gelingt dies nur durch die Zusammenwirkung einer wiederholten Röstung, wodurch es in Oxyd verwandelt, mit einer wiederholten Schmelzung, wodurch es reducirt und verflüchtigt wird. Bei Arsenik (und Antimon) ge-

lingt es gar nicht vollständig, selbst wenn man stark röstet, und dann leicht mit Verlust an Kupfer durch die Schlacke. Die Fähigkeit des Arseniks, ähnliche Verbindungen mit den Metallen wie der Schwefel, sonst „Speise“ genannt, zu bilden, verursacht bei arsenhaltigen Erzen das Auftreten der „Arsenikkönige“ und der „Eisensauen“ die oft auch Molybdänverbindungen sind.

Aus den im Folgenden gegebenen Beispielen der in der Praxis gangbaren Methoden lässt sich am besten ersehen, wie man im Einzelnen der Ausführung von diesen allgemeinen Grundlinien abweicht.

1. Kupferverhüttung in Indien und Japan.

In Indien. Die älteste Form des Schachtofenprocesses unterscheidet sich von der heutigen eigentlich nur durch den kleineren Maassstab, nicht im Princip. Sie besteht bei den halbcivilisirten Nationen in unveränderter Form fort. Von der Kupferarbeit bei den Hindu giebt H. F. Blanford ein Schüler des Verfassers (beim *Geological Survey of India* angestellt) folgende genaue Beschreibung, wie er sie als sachkundiger Augenzeuge im Mahanuddy Thal des Sikkim Himalya gesehen, einige Meilen von dem Terai.

Die Arbeiter sind Nepaulesen und haben die Gruben von der Regierung in Pacht. Diese Gruben stehen in einer aus Quarz und Hornblende bestehenden Felsart von feingeschichteter Structur an, deren Schichten in einem Winkel von 30° bis 40° nach Nord einfallen. Er enthält einen Gang von sehr geringer Mächtigkeit, aus wenig Kupferkies mit sehr viel Eisenkies. Bei der Förderung der Erze, die sehr roh und nach Art eines Raubbaues geschieht, bedient man sich zumeist des Feuersetzens und haut die gelockerten Erze entweder mit Schlegel und Eisen (Fig. 101) oder mit einem Spitzhammer (Fig. 102) aus.

Fig. 101.

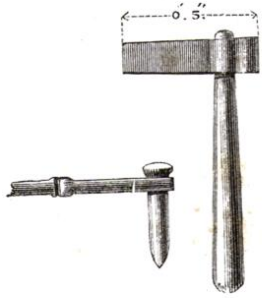
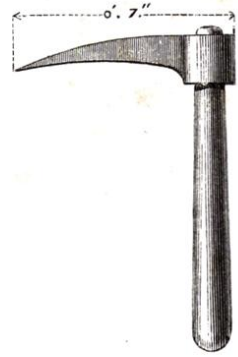
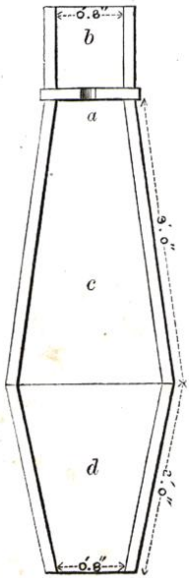


Fig. 102.



Die so gewonnenen sehr armen Erze werden, nach vorgängiger oberflächlicher Scheidung von Hand in einem schweren Steinmörser zerkleinert und den weiblichen Gehülfen zur nassen Aufbreitung übergeben.

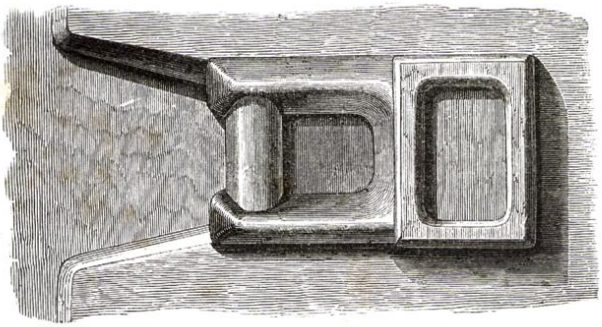
Fig. 103.



Diese bedienen sich einer Art Waschherd von Holz (Fig. 103), der mit dem in Cornwall zum Aufbreiten der Zinngraupen gebräuchlichen Aehnlichkeit hat. Der obere Theil *b* ist mit Thon ausgefüllt und darin eine Art Rinne zum Zuführen des Wassers ausgehöhlt. Die Wäscherinn zertheilt bei der Oeffnung *a* der Scheidewand eine Hand voll des zerkleinerten Erzes nach der andern in den Strom, der es in seinem weiteren Verlauf auf der gereinigten Fläche *c d* absetzt. Wenn sich darauf hinreichend Erz gesammelt hat, so unterbricht man das Nachtragen, streicht aber das Abgesetzte mit den Fingern wie mit einer Krücke aufwärts gegen den Strom, bis das Taube von dem Erz hinreichend geschieden ist. Was auf dem unteren Ende *d* des Herdes sich ablagert, wird als nicht schmelzwürdig über die Halde gestürzt und uur das reinere auf dem oberen Theil *c* zum Schmelzen abgegeben.

Der Ofen oder Herd (Fig. 104 im Grundriss) ist aus einem sandigen Thon auf eine etwa 2 Fuss hohe Bank von Erde geschlagen. Die Vertiefung in der Rückwand ist zur Aufnahme der Schlacke bestimmt; die zwei einfachen Blasebälge bestehen aus Ziegenhäuten ohne Naht mit thönernen Düsen und werden von einem Knaben getrieben, der die enge

Fig. 104.



Oeffnung an dem zugebundenen Theil mit der einen Hand abwechselnd schliesst und aufmacht, während er mit der andern Hand den Balg abwechselnd aufzieht und zusammendrückt. Als Brennmaterial dient ausschliesslich Holzkohle.

Wenn das Feuer im Gange ist, giebt man einige Hände voll von dem vorher getrockneten und mit Holzkohle gemengten Erze auf. Nach dem Niederschmelzen sammelt sich eine Art Stein am Boden, bedeckt von der Schlacke, worauf die Kohle schwimmt. Man nimmt alsdann die Kohle fort, besprengt die Schlacke mit Wasser, hebt sie nach dem Gestehen ab und legt sie zum Verkühlen in die dazu bestimmte Vertiefung der Rückwand. Ist die Schlacke beseitigt, so giebt man die Kohlen wieder in den Herd, mit einer zweiten Beschickung von Erz, mit der man ebenso verfährt u. s. w., bis sich etwa 8 bis 10 Pfund Stein („*crude metal*“) angesammelt haben.

Dieser Stein wird nach dem Erkalten zerkleinert, mit Kühkoht angemacht und zu Ballen geformt; diese Ballen trocknet man an der Sonne und zündet sie in einem kleinen Röststadel an, den man lose aus auf die hohe Kante gestellten Schlackenstücken zusammenstellt. Nach dem Rösten unterwirft man ihn einem zweiten Schmelzen in dem beschriebenen Herd, wobei zwei Producte fallen: 1) Metallisches Kupfer, etwa $^1/_3$ vom Gewicht des Steins; 2) eine Schlacke, die nicht weiter benutzt wird und aller Wahrscheinlichkeit nach wesentlich aus der Asche der in grosser Menge verbrauchten Holzkohle stammt und ihrer sehr basischen Beschaffenheit wegen zur vollständigen Abscheidung und Reduction des Kupfers beiträgt.

Sehr ähnlich ist das Verfahren zu Singhana in Indien (unter 28° 5′ nördlicher Breite und 75° 53′ Länge westlich von Greenwich nach einer zu Calcutta veröffentlichten Beschreibung [1]). — Die Erze, ein quarziger Kupferkies, werden zerkleinert, mit Kühkoht gemengt und in 5 Zoll lange, $1^1/_4$ Zoll dicke Wülste geformt, die man in 4 Fuss breiten, $1^1/_3$ Fuss hohen Haufen schichtet und anzündet. Nach dieser Röstung besitzt das Erz eine rothe Farbe und ist zum Schmelzen geschickt. Zu dem Ende macht man eine Art Ofen, indem man in eine dicke Lage Sand ein 12 bis 15 Zoll weites Loch von 2 bis 3 Fuss Tiefe gräbt und den Boden desselben zuerst mit einer Schicht feinen gelben Sandes und darüber mit einer Schicht Asche bedeckt, die beide nachher zu einem Herd zusammenbacken. Man senkt nun abwärts gegen diesen Herd von drei Seiten thönerne Düsen ein (die vierte Seite dient zum Abfluss der Schlacken) und füllt die Zwischenräume zwischen denselben mit Thonmasse aus, so dass ein ringförmiges Futter entsteht, auf welchem man als Fortsetzung drei Thonringe von 15 Zoll Weite, 9 bis 10 Zoll Höhe und 3 Zoll Dicke aufbaut. Am Grund des Futters bringt man Löcher oder Abstiche an, die einstweilen mit Thon verschlossen werden.

Man schmilzt in dieser Art von Ofen in zehn Stunden Tagesarbeit 200 Pfd. Erz bei 240 Pfd. Kohle mit einem Zuschlag von 160 Pfd. Eisenschlacke, die man zu diesem Zweck aus der Entfernung bezieht. Am andern Tag nach dieser Schmelzung kann man das gewonnene Kupfer

[1]) In den Gleanings in Science, Calcutta. — Nro. 36, Decbr. 1831, S. 380 ff.

herausnehmen und zum Garmachen in einem ähnlichen Ofen verwenden. Das gargemachte Kupfer, Barren von 1 Fuss Länge und 4 Pfd. Gewicht, ist violett von Farbe und noch sehr spröde.

In Japan. Die Verhüttung des Kupfers in Japan ist weit mehr vorgeschritten und der europäischen ähnlich; man errichtet solid construirte Oefen von grösseren Dimensionen, die nicht jedesmal frisch errichtet werden müssen, bleibend unter Hütten. Nach einer (in chinesischer und japanesischer Sprache abgefassten) Beschreibung der dortigen Metallurgie des Kupfers [1]) sind die Erze sehr gemischter Natur und geben nach vorgenommener Handscheidung 5 bis 10 Procent Kupfer.

Man beginnt mit einer Röstung in Stadeln oder Röstofen unter abwechselnder Schichtung von Erz und Holz, die etwa 10 Tage (nach dem japanesischen Text 30 Tage) dauert. Es folgt eine Schmelzung, bei welcher sich der ziemlich grosse Ofen allmälig mit dem kupferhaltigen Schmelzproduct anfüllt, während die Schlacke in gleichem Maass durch eine Rinne abgelassen wird. Ist der Ofen voll, so wird dieses Product (der Stein) durch aufgespritztes Wasser in Scheiben gerissen (vergl. den europäischen Schachtofenprocess). Bei ganz reichen Erzen findet sich unter dem Stein auch etwas Rohkupfer. Der in Scheiben gerrissene Stein wird einer der ersten ganz gleichen zweiten Röstung und Schmelzung unterworfen, nur dass mit dem erhaltenen Rohkupfer, ehe man es in Scheiben reisst, eine Zwischenprocedur bei verschlossener Ofengicht vorgenommen wird, deren Einzelheiten und Zweck sich aus dem hier dunklen Text nicht näher errathen lässt.

Die Rohkupferscheiben werden in ein Giesshaus gesendet, vor einem Gebläse gargemacht und das Garkupfer in Barren gegossen.

Nach der oben genannten Beschreibung werden bei diesem Umgiessen des in Scheiben gerissenen Kupfers zu Barren die Formen mit einem dicken hänfenen Tuch bedeckt, mit warmem Wasser besprengt und in einen damit angefüllten hölzernen Trog gesenkt. Das Wasser muss warm sein, weil sonst die Formen zerspringen und gefährliche Explosionen entstehen.

Thunberg, der im Jahre 1771 die holländische Gesandtschaft nach Jeddo begleitete, giebt von dieser Manipulation eine etwas abweichende aber klarere Beschreibung. Als Form dient nach ihm ein starkes hänfenes über einen Rost von Eisenstäben gelegtes Tuch; man drückt es möglichst gleichmässig in die Zwischenräume und füllt alsdann das Gefäss, worin der Rost liegt, soweit mit Wasser an, bis dieses das Tuch überschwemmt. Durch Eingiessen des geschmolzenen Garkupfers in diese mit Wasser erfüllten Vertiefungen des Tuchs erhält man ebenso viele Barren von

[1]) Worüber das „Chinese Repository“ Mai bis December 1840 Bericht mit Auszügen giebt.

höchst blanker Oberfläche. Die Barren werden endlich sortirt und mit einer ihrer Qualität entsprechenden Preisaufschrift versehen.

Die Barren von japanesischem Kupfer sind ausgezeichnet scharlachroth. Man hat versucht, dieselben in England nachzuahmen, indem man Barren von derselben Form goss und sie noch heiss, entweder unmittelbar nach dem Erstarren unter Wasser von bestimmter Temperatur bewegte, oder vor dem Erstarren sammt der Form in eine Wassercisterne stützte.

2. Verhüttung der Kupfererze in Schweden.

In Atvidaberg.

Die Hauptkupfergruben in Schweden sind die alten weltberühmten Bergwerke von Fahlun in Dalekarlien und die von Atvidaberg in Ostrogothien, nahe vier deutsche Meilen von Linköping, woselbst die Grube von Bersbo die bedeutendste ist. Die schwedischen Erze bestehen aus Kupferkies, Schwefelkies, Magnetkies, Zinkblende (in den Gruben von Bersbo $^1/_3$ des Gewichts), Magneteisenstein, Quarz, Feldspath, Glimmer, Granat, zuweilen Kalkspath und hier und da, aber selten, Bleiglanz. In einer Grube kommen noch weisser Kobalt, dann Flussspath und zuweilen Arsenikalkies hinzu. Die Hauptbestandtheile, Kupfer-, Schwefelkies und Zinkblende sind oft so innig gemengt, dass ein geübtes Auge dazu gehört, sie zu unterscheiden. Im Ganzen sind die Erze arm und liefern, die von Fahlun 4 Procent, die von Atvidaberg 5 Procent Schwarzkupfer beiläufig.

Der nachstehenden Beschreibung ist das Verfahren der Kupferverhüttung von Atvidaberg und zwar theils nach directen Mittheilungen der dortigen Geschäfts-Vorsteher Malmquist und A. Grill, theils nach Veröffentlichungen von J. Ahrend [1]) von den Ockerhütten am Harz und von Bredberg [2]) zu Grunde gelegt.

Insofern es beim Verschmelzen der Erze bezüglich der Schlackenbildung darauf ankommt, ein geeignetes Verhältniss zwischen Eisen- und Kieselerdegehalt zu bewahren, pflegt man von vorn herein die kiesigen von den quarzigen auszuhalten.

Die Oefen. Bei der Verhüttung dienen dreierlei Arten von Oefen: zum Erzschmelzen, zum Schwarzkupferschmelzen und zum Garmachen.

Die Oefen zum Erzschmelzen Fig. 105, 106 u. 107 stellen die Construction nach den Abbildungen von Bredberg dar, wie sie kurz vor 1848 eingeführt wurden.

Der Ofen besteht aus einem Schacht von 18 Fusss Höhe, im Quer-

[1]) Berg- und Hüttenmännische Zeitung Febr. 28, 1859, S. 59 ff.
[2]) Bergwerksfreund 1850, Bd. XIII, S. 410 ff.

schnitt von der Form eines länglichen Vierecks, dessen kleinere Seite sich nach der offenen Gicht verjüngt. Diese Verjüngung entsteht durch eine Neigung der innern Fläche der Vorderwand, deren äussere Fläche jedoch wie die übrigen Wände senkrecht ist. Diese letzteren ruhen auf gewöhnlichen Fundamenten im Boden und schliessen den Ofen mithin nach drei Seiten ab; von der vorderen Seite ist der Ofen dagegen offen und die Vorderwand deshalb auf der gerippten Eisenplatte *f* schwebend errichtet. Von der Platte *f* abwärts ist die Wand viel dünner und zu einer sogenannten Brust verlängert, welche auf dem eisernen Balken *d* ruht und leicht ausgewechselt werden kann. Der Brust gegenüber in der Rückwand ist

Fig. 105.

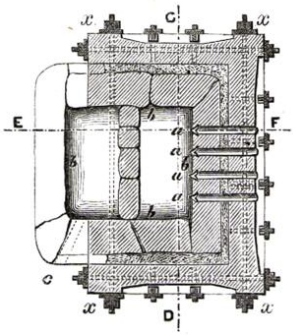


Fig. 106.

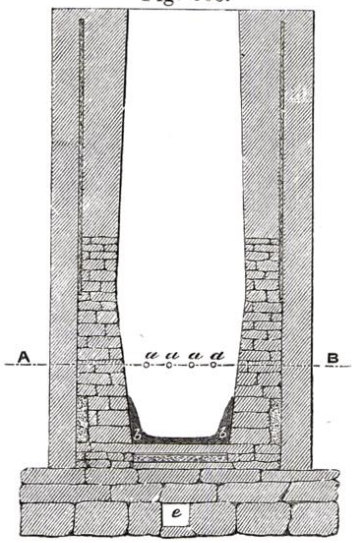
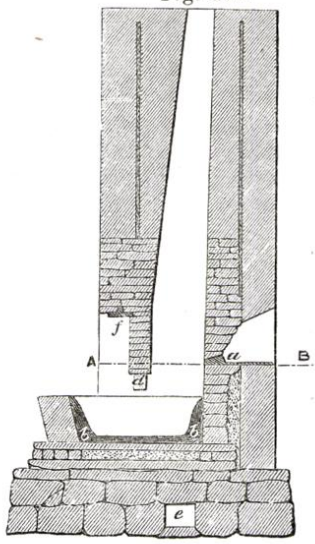


Fig. 107.



die Form zu vier Düsen *a*, *a*. Den Grund des Schachtes bildet der Herd *b b*, ein seichtes viereckiges Becken, welches stark über die Vorderwand vorspringt und somit nach vorn offen ist. In eben diesem vordern Theil ist der Stich, eine Oeffnung zum Ablassen der Schmelzproducte, angebracht.

Die Wände des Ofens bestehen aus einer Rauh- und aus einer Futtermauer; die letztere ist von Glimmerschiefer, bei dem oft Talk die Stelle von Glimmer vertritt. Zwischen beiden Mauern ist ein Zwischenraum,

eine Füllung, die zum Zusammenhalten der Wärme, dann zum Auswechseln der Futtermauer und vorzüglich dazu dient, ihre Ausdehnung in der Hitze für die Rauhmauer unschädlich zu machen. Von aussen erhält diese bis zu einer gewissen Höhe von unten auf Schutz und Halt durch eine starke eiserne Rüstung *x*, *x*, Fig. 105. Die Abzüchten *e e* sind dazu bestimmt, die Trocknung der Fundamente zu befördern und zu erhalten. — Der Ofen wird im Boden und an den Seiten mit einem etwa 4 Zoll starken Futter aus gleichen Theilen Sand und Thon ausgeschlagen, darauf folgt, wenn es mit Kohlenfeuer ausgetrocknet ist, ein zweites ähnliches Futter aus einem Gemisch von gleichen Theilen Sand, Thon und Kohlengestübbe. Ein eingesteckter Holzzapfen, den man nach dem Trocknen zurückzieht, bildet die Stichöffnung.

Ueber der Gicht des Ofens ist ein Rauchfang zur Ableitung der den Arbeitern schädlichen schwefligen Dämpfe.

In Atvidaberg sind vier Bredberg'sche Oefen neben drei nach der von Ahrend beschriebenen Art im Betrieb. Die Bredberg'schen oben abgebildeten weichen von den Ahrend'schen darin ab, dass ihr Schacht eines regelmässigeren Niedergangs der Gichten wegen, 10 Fuss über der Sohle bis zur Gicht, mit einer Scheidewand versehen ist, wodurch sich die Dimensionen überhaupt etwas ändern. Das tägliche Ausbringen sowie der Brennstoffverbrauch sind höher als bei den von Ahrend beschriebenen Oefen. Folgende Zusammenstellung giebt einen übersichtlichen Vergleich der Grössenverhältnisse:

	Ofen nach Bredberg		Ofen nach Ahrend	
Höhe von der Sohle bis zur Gicht . .	24 Fuss	0 Zoll	18 Fuss	0 Zoll
„ „ „ „ bis zur Scheidewand	10 „	0 „	— „	— „
„ „ „ „ bis zu den Düsen .	4 „	0 „	4 „	0 „
„ „ „ „ bis zur Brust . .	2 „	6 „	— „	— „
„ des Herdes „ v. d. Sohle b. z. Rand	2 „	3 „	— „	— „
Breite des Ofens im Herd	3 „	8 „	3 „	8 „
„ „ „ in der Höhe der Düsen	4 „	0 „	3 „	10 „
„ „ „ 8 Fuss von der Sohle .	6 „	0 „	4 „	0 „
„ „ „ bei der Gicht (einschliesslich Scheidewand) .	6 „	0 „	3 „	6 „
Tiefe des Ofens an der Sohle	5 „	6 „	5 „	4 „
„ „ „ am Rand des Herdes .	6 „	0 „	— „	— „
„ „ „ in der Höhe der Düsen	2 „	6 „	— „	— „
„ „ „ 8 Fuss von der Sohle	2 „	6 „	— „	— „
„ „ „ bei der Gicht	1 „	9 „	1 „	10 „
„ „ am untern Rand d. Brust	— „	— „	10 „	8 „

Der Ahrend'sche Ofen ist vom untern Rand der Brust an auf eine Höhe von 5 Fuss 6 Zoll gleich tief und zieht sich von da an bis an die Gicht allmälig zusammen. Es sind drei Düsen vorhanden, an der Mün-

dung $1^3/_4$ Zoll weit und, von Mittel zu Mittel gerechnet, in einem Abstand von 12 Zoll.

Seit dem Jahre 1861 hat man aus Anlass des geringeren Gehalts der Erze bei steigenden Brennstoffpreisen, angefangen, den Betrieb mit heissem Wind unter Benutzung der Gichtflamme einzuführen.

Die Fig. 108 u. 109 [1]) stellt einen Schwarzkupferofen nach Bredberg's Abbildungen dar. Die Einrichtung ist im Wesentlichen dieselbe, wie die der Oefen zum Rohschmelzen; die wichtigste Abweichung besteht in folgenden Punkten: Die Schwarzkupferöfen sind bedeutend kleiner. Die Düsen liegen in einem gegenseitigen Abstande von 10 Zoll $3^1/_2{}^0$ gegen den Horizont geneigt, sind $1^1/_2$ Zoll weit und arbeiten mit einem Windstrom, der in der ganzen Schmelzzeit gleichmässig auf $^7/_8$ Zoll Quecksilber erhalten wird. Der Stich steht mit einer 36 Fuss langen Rinne von Eisenplatten in Verbindung, die durch Zwischenwände in zehn Abtheilungen getheilt ist, von denen die entfernteren immer etwas tiefer liegen; der Höhenunterschied der ersten und letzten beträgt 2″. Als man 1851 einen der Oefen mit drei Düsen erweiterte, und mit einer stehenden Scheidewand versah, ergab sich eine wesentliche Verbesserung, indem man 19 Proc. Brennstoff bei einem täglichen Mehrausbringen von 23 Proc. ersparte. Das Ausmaass der Schwarzkupferöfen ist:

Fig. 108.

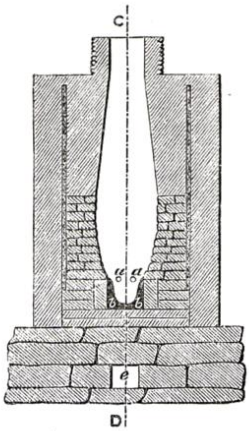
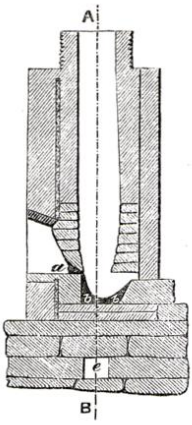


Fig. 109.



	Fuss	Zoll
Stärke der Längsscheidewand	0	6
Höhe von der Sohle bis zur Gicht	17	3
„ „ „ „ „ „ Scheidewand	6	6
„ „ „ „ „ zu den Düsen	2	0

	Fuss	Zoll		Fuss	Zoll
Seiten des Querschnittes an der Sohle	2	4	und	2	0
„ in der Höhe der Düsen	2	10	„	2	6
„ 6 Fuss über der Sohle	4	6	„	2	6
„ bei der Gicht	2	6	„	1	6

[1]) Der Maassstab ist der der Figuren 105 bis 107.

Um die Neigung zu dem sehr störenden Auftreten von Eisensauen zu vermindern, leitet man in der Höhe von 8 Fuss über dem Herde einen Theil der Ofengase ab und benutzt ihn zur Heizung des Dampfkessels.

Der Garherd, Fig. 110 u. 111, ist die zu Avesta in Schweden gebräuchliche Form (nach einer von Grill dem Verfasser übermittelten Zeichnung), wo man die Erze von Fahlun verhüttet. Er besteht im Wesentlichen aus

Fig. 110.

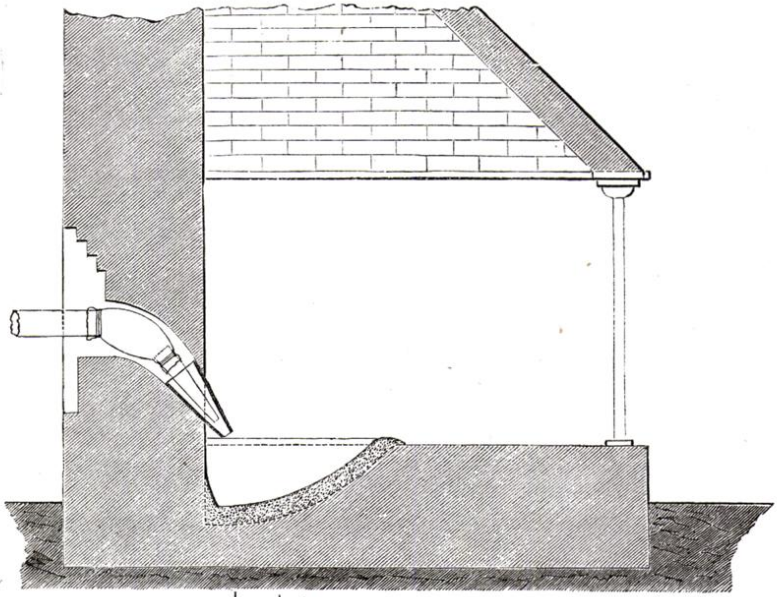
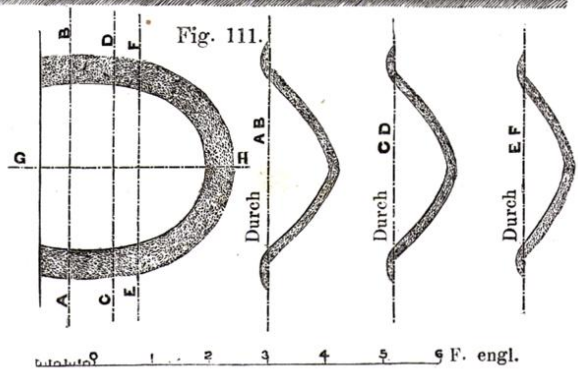


Fig. 111.



einem Mauerkörper, einer Art Plateform, aus Back- oder Bruchsteinen, in welcher eine rundliche beckenartige, mit einem Gemisch aus feuerfestem Thon, Sand und Kohlengestübbe ausgefütterte Vertiefung, der eigentliche Herd, angebracht ist. Nach Ahrend sind die zu Atvidaberg gebräuch-

lichen Herde von 2 bis $2^1/_2$ Fuss Durchmesser und 15 bis 18 Zoll Tiefe mit einem gutgeschlagenen Futter von englischem feuerfesten Thon und Sand versehen. Die Plateform ist vorn 16 Zoll hoch, steigt aber rückwärts allmälig an und ist von oben ganz mit Eisenplatten bedeckt. Die kupferne Düse ragt 4 Zoll in den Herd mit einem Stechen von 45^0 und ist an der Mündung $1^1/_2$ Zoll weit. Man bläst mit einem Wind von $1^3/_4$ bis $2^5/_8$ Zoll Quecksilberdruck.

Verhüttung der Erze. 1) Röstung. Man röstet die Erze entweder in Stadeln oder in Haufen. Die ersteren bestehen aus zwei an einander gebauten, vorn offenen, Vierecken von 10 Fuss hohen Mauern. Die Hauptmauer dieses Doppelvierecks ist 50 Fuss und die daranstossenden Seitenmauern 28 Fuss lang, bei einer Stärke von 7 Fuss; die oberen Kanten sind abgerundet. Auf dem ebenen Boden der beiden gleichgrossen Abtheilungen schichtet man 1 Fuss hoch Holz, darüber 4 Fuss Erz in gröberen Stücken, oben hin kleineres Erz, bis der Stadel voll ist. Zwischen die Erzlage kommen zwei 4 Zoll starke Schichten Holzkohlenklein, eine in der Höhe von 4 Fuss, die andere in der Höhe von 7 bis 8 Fuss. Zuletzt giebt man dem Ganzen von der offenen Seite und von oben eine Decke von Erzschlich, worauf das Anzünden des Holzes erfolgt. Die Röstung dauert 4 bis 6 Wochen; bei dem freien Luftzutritt entwickelt die in dem Erz enthaltene Zinkblende einen reichlichen Rauch von Zinkoxyd, der die Oberfläche der Schichten und der Erzstücke im Innern überzieht. Die Erze sollen zum Behuf des Röstens in faustgrosse Stücke zerschlagen sein, nur wenn man eine zweimalige Röstung vornimmt, ist etwas grösseres Korn zulässig.

Bei der üblicheren Röstung in Haufen schichtet man die Erze in derselben Weise mit Holz und Holzkohle wie bei den Stadeln, aber in freien Haufen ohne Mauern, von 30 Fuss im Geviert und 10 Fuss Höhe, die man äusserlich mit kleinerem Erz bedeckt und mit Schlich überzieht.

Nur die weichen oder kiesigen Erze unterwirft man einer zweiten, in gleicher Weise ausgeführten Röstung, die jedoch nur 3 bis 4 Wochen dauert, worauf man die grösseren Klumpen zu Stücken von der Grösse eines Hühnereies zerschlägt.

Die Erze sollen überall gleich stark geröstet und der Schwefelgehalt der gargerösteten Erze im Durchschnitt 20 bis 30 Proc. betragen. Dies setzt aber einen regelmässigen und gutgeleiteten Gang voraus, wie man ihn in den beschriebenen, den Zufälligkeiten der Witterung sehr ausgesetzten Vorrichtungen nicht immer einzuhalten im Stande ist. Es kommen im Gegentheil nur allzuhäufig Unregelmässigkeiten vor, und man findet die Erze an manchen Stellen kaum verändert, an anderen gesintert oder gar zusammengeflossen. Doch hängt das Ausbringen und die Reinheit des Kupfers in hohem Grade von einer richtigen Röstung ab. Nach Bredberg widmete man besonders in früherer Zeit diesem Process durchaus nicht die gehörige Sorgfalt, weder in der gehörigen Zerkleinerung

der Erze, noch in der gehörigen Leitung des Feuers, und es war keineswegs unerhört, dass man unter einer noch beinahe rohen Schicht der Oberfläche das Erz am Boden zu einer compacten Masse zusammengeschmolzen fand, die man mit Pulver sprengen musste. In Folge dieser schlechten Röstung und unvollständigen Wirkung der Luft konnte auch die Umwandlung der Zinkblende in Zinkoxyd nur unvollständig sein; in Folge davon setzten sich häufig beim Verschmelzen der gerösteten Erze Sublimate von Schwefelzink an und bildete sich regelmässig eine strengflüssige, an Schwefelzink reiche Verbindung, eine Art Stein, im Schwedischen „Skumnas" genannt, von einem zuweilen über 10 und 12 Proc. steigenden Kupfergehalt, worin das Zink die Stelle des Eisens vertrat. Sie sonderte sich über dem eigentlichen Stein ab, wurde so gut es ging mit den Schlacken abgezogen, und 50 Jahre lang als nutzlos über die Halde gestürzt, wo sie sich in grossen Massen ansammelte.

Dank der Verbesserung des Röstprocesses in den letzten 20 Jahren verschwanden die Skumnas gänzlich, und man begann sogar umgekehrt die Vorräthe derselben wieder auf Kupfer zu verhütten. Zu dem Ende schied man die geringhaltigsten, etwa $^1/_3$, aus und unterwarf die reichhaltigeren, deren mittlerer Kupfergehalt 2,4 Proc. betrug, einer Röstung in Haufen und darauffolgendem Rohschmelzen. Als Mittel zur Beseitigung der Skumnas erwies sich lediglich die Einführung einer besseren Röstarbeit, keineswegs aber eine blosse Erhöhung der Schachtöfen wirksam. Bei besonders zinkblendereichen Erzen musste man zweimal, und zwar das zweitemal mit vermehrtem Kohlenzusatz rösten.

2) Rohschmelzen der gerösteten Erze. Als Zuschlag beim Rohschmelzen der gerösteten Erze im Rohschmelzofen dienen die Schlacken vom Rohkupferschmelzen (s. Seite 336) von hohem Eisenoxydulgehalt. Obwohl die Erze reich an Eisen (Schwefel- und Magnetkies) sind, so ist doch die Menge des Quarzes, die sie mit sich führen, oft so gross, dass man zu seiner Verschlackung auch noch Kalk zuschlagen muss. Früher (in Bredbreg's Zeiten) vor der Einführung der Kokes, verschmolz man nur die reichsten Erze, und es war dann umgekehrt nothwendig Quarz zuzuschlagen. Im Allgemeinen regelt man die Zuschläge so, dass der Schwefelgehalt des Steins zwischen 20 und 30 Proc. und der Sauerstoff der Kieselerde in der Schlacke doppelt so viel, als in den Basen zusammen genommen beträgt. Die Schlacke, im Wesentlichen kieselsaures Eisenoxydul, entspricht erfahrungsmässig bei der Zusammensetzung $3\,FeO, 2\,SiO_3$ demjenigen Grad von Dünnflüssigkeit, bei welchem sich Schlacke und Stein am besten trennen, und die Schlacke nicht allzu leicht im Vorherd erstarrt; sie greift ferner bei dieser Zusammensetzung das Ofenmaterial am wenigsten an, und leistet dabei der Bildung von Massen aus regulinischem Eisen keinen Vorschub, deren Auftreten leicht Störung und Unterbrechungen des Schmelzprocesses nach sich zieht. Unter dem Einfluss der im Ofen aufsteigenden kohlenoxydhaltigen Gase wird nämlich das Eisenoxyd der gerösteten Erze reducirt und es entstehen, besonders bei zu weit ge-

gangener Röstung, Ansammlungen von metallischem Eisen, oder vielmehr Legirungen desselben mit anderen Metallen, von oft beträchtlichem Umfang im Heerd, welche durch ihre Strengflüssigkeit dem Schmelzgang beschwerlich fallen. Ein Zuschlag von rohem Erz ist das geeignete Mittel, der Bildung dieser Massen entgegenzuwirken, welche bei den Hüttenleuten in Deutschland unter dem Namen „Eisensau“ [1]) bekannt sind.

Andere Arten von strengflüssigen Concretionen entstehen bei Uebermaass von Kieselerde; sie finden sich an einer etwas höheren Stelle des Ofens, oder in den Schlacken, und werden am besten durch vermehrten Zuschlag der eisenoxydulreichen Rohkupferschlacke beseitigt.

Erze und Zuschlag werden Gicht für Gicht mit der Wage abgewogen, dann gemischt und die Anzahl der verbrauchten Gichten an einem Brette mit Löchern durch Fortrücken eines kleinen Holzpflockes markirt. Man schmilzt mit einer „Nase“, d. h. einer Verlängerung der Düse nach der Mitte des Ofens zu, mittelst eines absichtlich erzeugten Ansatzes von erstarrter Schlacke. Durch Vermehrung oder Minderung der jeder Gicht beizugebenden Menge Brennstoff lässt sich auf die Temperatur über der Form einwirken, wodurch man die Nase vergrössern oder verkleinern und den Wind zwingen kann, mehr oder weniger in der Mitte des Ofens auszuströmen.

Im Herde sammeln sich zu unterst der Kupferstein, zu oberst die Schlacke. Der freiwillig abfliessende Theil der letzteren, etwa $^2/_3$ des Ganzen, den man seitab in ein Sandbett rinnen lässt, bleibt als unhaltig (er führt $^1/_4$ bis $^1/_2$ Proc. Kupfer) unberücksichtigt, während der im Vorherd erstarrende Theil von Zeit zu Zeit mit Zange und Krahnen ausgehoben und wegen seines Gehalts von $^3/_4$ bis $1^1/_4$ Proc. Kupfer später beim Rohschmelzen wieder zugeschlagen wird. Nach 48 bis 72 Stunden ist der Heerd mit Stein angefüllt, worauf man diesen im Betrage von 90 bis 130 Ctr. in flache Sandformen durch den Stich ablässt. Man giebt dem Steine die Form von dünnen Platten, weil sich diese nach dem Erkalten desto leichter in etwa faustgrosse Stücke zerschlagen lässt, wie dies zum Rösten erforderlich. Beim Abstich stellt man das Gebläse jedesmal ab und öffnet den Stich durch Eintreiben einer Eisenstange mit dem Hammer. Zum Verschliessen des Stichs nach dem Abstechen steckt man ein 6 bis 8 Fuss langes 2 bis 3 Zoll dickes Holz in die Oeffnung, und umschlägt es dicht mit Sand. Nach einer Stunde kann man die Stange dann wegnehmen, während das verkohlte Ende als Zapfen in der Oeffnung bleibt. Nach geschehenem Abstich und bevor das Gebläse wieder angelassen, benutzt man die Gelegenheit, Brust, Vorherd und die benachbarten Theile soviel als möglich von anhängenden Ofenansätzen zu reinigen, und wenn erforderlich, den Vorherd mit Glimmerschiefer und feuerfestem Thon auszubessern.

---

[1]) Eisensauen, vergl. S. 322, bilden sich auch leicht bei sehr arsenikhaltigen Erzen, da der auftretende metallische Arsenik u. a. auch reducirend auf das Eisen wirkt. Solche Eisensauen sind dann arsenhaltig.

Auch bei dem regelmässigen Gange der Arbeit treten nach einiger Zeit Umstände in den Weg, welche eine Unterbrechung nothwendig machen. Im unteren Theile des Ofens entwickeln sich Dämpfe von reducirtem Zink, die in den oberen Theilen wieder zu Oxyd verbrennen, und sich zu einer galmeiartigen Kruste anlegen, die man öfter — etwa alle Monat — bis auf die Tiefe von 5 bis 6 Fuss von der Gicht abwärts losbrechen und entfernen muss; ebenso setzen sich im Herd zinkblendeartige Massen ab, die ihn allmälig verengen. Nach einer Schmelzzeit von 3 bis 4 Monaten ist auch der untere Theil des Schachtes so stark mitgenommen, dass es rathsam erscheint, den Ofen auszublasen und zur Ausbesserung zu schreiten. Diese besteht für die erste Zeit nur in einem Umbau des unteren Schachtes — des Gestelles und Herdes — da der obere Theil des Schachtes jedenfalls mehrere Jahre dauert.

Man rechnet, dass die Beschickung beim Rohschmelzen 17 bis 20 Proc. Stein mit 20 bis 22 Proc. Kupfer giebt (im Jahre 1859 ging dieser Kupfergehalt nicht über 18 Proc.), während die Schlacken nur etwa $^1/_4$ Proc. enthalten. — In der letzten Zeit hat man den bis dahin allein üblichen Betrieb auf Holzkohle gegen Betrieb mit Kokes vertauscht, die man von England bezieht. Nach genauen dabei angestellten Beobachtungen bedurfte man für gleiche Leistung nur das halbe Gewicht der Holzkohle an Kokes, ein Erfolg, den man daraus erklären zu müssen glaubt, dass die Kokes für gleiches Volum eine ungleich intensivere Hitze gewähren, als Holzkohlen. Man bedurfte z. B. 1 Ctr. Holzkohle zum Schmelzen von 4 Ctr. Beschickung, während 1 Ctr. eines Gemisches von Holzkohle mit Koke auf 5 Ctr. Beschickung reicht.

3) Das Steinrösten. Der Stein, wie er vom Rohschmelzen fällt, bedarf vor der weiteren Bearbeitung einer gründlichen Röstung, welche im Allgemeinen in derselben Art und mit denselben Hülfsmitteln wie die Erzröstung geschieht. Die Röststadel sind kleiner (Seite 331) und zu je zwölf auf beiden Seiten der durchlaufenden Mauer in einem besondern Gebäude aufgestellt. Die Hauptmauer ist 3 Fuss, die Abtheilungsmauer $2^1/_2$ Fuss stark; der innere Raum jedes Stadels hat 11 Fuss Tiefe und 4 bis 5 Fuss Breite bei 5 Fuss Höhe. Der Boden ist mit einer 6 Zoll starken Schicht von einem Gemisch von Erzschlich und Thon ausgeschlagen.

Bei der Beschickung bedeckt man diesen Boden zuerst mit einer 8 Zoll hohen Lage Holz und stürzt darüber die Post von zerschlagenem Stein. Jede Post von 100 Ctr. Schwedisch muss 5 selbst 6mal in solchen Stadeln durchgeröstet werden — sie erhält 5 bis 6 Feuer wie man sagt — ehe sie zur folgenden Verschmelzung gehörig vorbereitet ist. Die sechs aufeinander folgenden Feuer werden in ebenso viel aufeinander folgenden Abtheilungen des Röststadels vorgenommen, so zwar dass der zu röstende Stein nach dem ersten Feuer in die zweite Abtheilung zur Vornahme des zweiten Feuers, und nach dem zweiten Feuer in die dritte Abtheilung zur Vornahme des dritten Feuers u. s. f. gestürzt wird. Die verschiedenen Feuer unterscheiden sich nur in Bezug auf die Menge der zuzuset-

zenden Holzkohle: Beim ersten Feuer braucht man nur Holz und gar keine Holzkohle, beim zweiten Feuer wirft man $1^1/_2$ Maass Kohle über das Holz vor dem Aufgeben des Erzes; beim dritten Feuer setzt man 5 Maass Holzkohle zu, halb auf das Holz, halb als gesonderte Schicht im Erz; beim vierten Feuer ebenso 8 und beim fünften 10 Maass; beim sechsten Feuer endlich 12 Maass, aber in drei verschiedenen Schichten, wovon eine über dem Holze, zwei im Erzhaufen. Im Ganzen nehmen die aufeinander folgenden Röstungen 7 bis 8 Wochen Zeit in Anspruch. Es versteht sich, dass bei Gelegenheit des Umstürzens der Röstpost, soweit erforderlich, mit Zerkleinern der Roh-Steinbrocken nachgeholfen werden muss. Da der Stein immer noch Schwefelzink enthält, so beschlagen sich die einzelnen Stücke, wie bei der Erzröstung, mit Zinkoxyd. Auch eine andere, bei dem Erzrösten noch nicht erwähnte Erscheinung wiederholt sich, die merkwürdige Erscheinung nämlich, dass sich in den einzelnen Stücken der Kupfergehalt im Innern concentrirt, indem sich eine Art Kern bildet, der in Kupfergehalt und äusserem Ansehen dem Buntkupfererz am nächsten kommt (s. unten „Kernrösten").

4) Rohkupferschmelzen. Der gargeröstete Stein kommt zum Rohkupferschmelzen in den Roh(Schwarz-)kupferschmelzofen, Fig. 108 und 109, und zwar mit verschiedenen Zuschlägen. Die üblichen Zuschläge sind: verschiedene kupferhaltige Ofenbrüche, gerösteter Stein aus dem in Rede stehenden Rohkupferprocess, Kupfergarschlacke, Rohschlacke, und wenn erforderlich auch Quarz. Das Verhältniss dieser Zuschläge wechselt und hängt wesentlich von der Beschaffenheit der Erze und des Rostes ab. Man nimmt beispielsweise auf 200 Pfund gerösteten Stein 40 Pfund gerösteten Rohkupferstein, 20 Pfund Schlacke vom Rohschmelzen, 20 Pfund Abfälle und Ofenbrüche und 10 bis 20 Pfund Quarz.

Beim Schmelzen bläst man mit einer Nase von 4 bis 6 Zoll und dämmt die Brust, bis auf eine kleine Oeffnung zum Austritt der Flamme, mit Sand zu. Es sammeln sich dreierlei Schmelzproducte allmälig im Herd an: zu oberst die Schlacke, in der Mitte der Stein, zu unterst das Rohkupfer. Sind diese Schmelzproducte so hoch gestiegen, dass sie das Flammenloch erreichen, so schreitet man zum ersten Schlackenablassen, indem man den aus Sand geschlagenen Damm der Ofenbrust mit der Schaufel auf 6 bis 8 Zoll einschneidet. Ist die Schlacke in die Sandformen abgeflossen, so dämmt man die Brust von Neuem zu und fährt fort zu schmelzen. Man sticht auf diese Weise nach Bedürfniss die Schlacken mehrmals hinter einander ab; während dessen sammeln sich aber die anderen Producte — ein Stein, der sogenannte Dünnstein, und das Rohkupfer — ebenfalls ununterbrochen an, bis man zu einem Punkt kommt, wo auch sie abgelassen werden müssen. Zu dem Ende lässt man noch bei dem letzten Schlackenabstich, wenn die Schlacke abgelaufen, gleich den Dünnstein, aber in gesonderte Vertiefungen, so rein wie möglich von der Oberfläche des Rohkupfers ablaufen, und lässt das letztere durch den geöffneten Stich des Ofens in gusseiserne Formen

rinnen. Nach dem Rohkupfer kommt zuletzt ein Rest von etwas Schlacken und Dünnstein, die man wieder in die Sandformen leitet. Ist der Ofen entleert, so stellt man das Gebläse noch eine Zeitlang ab, um den Herd zu reinigen und in Ordnung zu bringen.

Die Schlacke, die man, sobald sie erstarrt ist, von dem Dünnstein abhebt, ist reich an Eisenoxyd und daher sehr geneigt, die Ofenwände anzugreifen. Wegen dieses Eisen- und einigen Kupfergehalts pflegt man sie, wie S. 332 angegeben, als Zuschlag beim Rohschmelzen zu benutzen, theils um das darin enthaltene Kupfer zu Gut zu machen, theils um den grossen Gehalt an Eisenoxydul zur Verschlackung des im Erze vorhandenen Quarzes zu benutzen. — Der Dünnstein enthält von 55 bis 72 Proc. Kupfer und sieht bei geringerem Kupfergehalt stahlgrau, bei höherem mehr violett aus. Dieser Stein spielt eine sehr wichtige Rolle beim Schmelzen, insofern er einerseits der Schlacke Kupfer entzieht, andererseits das Rohkupfer vor Oxydation und Eingehen in die Schlacke schützt, und so einen Verlust hindert. Man zerschlägt den gewonnenen Dünnstein und röstet ihn entweder für sich (wie Bredberg vorschlägt) oder indem man ihn mit dem dritten Feuer beim Rösten des Rohsteins zugiebt. In jedem Falle wird er schliesslich bei dem in Rede stehenden Process des Rohkupferschmelzens zugesetzt.

Das Rohkupfer beträgt der Menge nach etwa 20 bis 30 Procent der Beschickung, ist aber in neuerer Zeit selbst hinter dem Ertrage von 20 Procent zurückgeblieben. Es wird seines dunkelfarbigen Ansehens wegen Schwarzkupfer genannt.

Im Herd findet sich neben obigen Producten gewöhnlich noch eine Ofensau von röthlicher Farbe, die aus metallischem Eisen mit viel Kupfer besteht, und in eigenen Herden vor einem Gebläse zur Vorarbeit kommt, wobei Kupfer aussaigert, während sich das Eisen oxydirt.

5) Das Garmachen. Man füllt die Herdgrube mit Holzkohlen voll, setzt dann die Schwarzkupferstücke zu beiden Seiten so auf, dass sie mit den Enden über den Rand in den Herd ragen und überbaut diese mit drei anderen quer über den Herd nicht zu nahe beim Gebläse gelegten Stücken. Diese Beschickung macht zusammen 13 bis 15 Centner, wozu man noch verschiedene Kupferabgänge fügt. Zuletzt füllt man den Zwischenraum zwischen Düse und Kupferstücken mit Kohlen aus und bedeckt das Ganze damit, worauf man das Gebläse in Gang setzt und das Metall allmälig im Herd niederschmilzt. Beim Niederschmelzen kommt es hauptsächlich darauf an, dass man das Metall heiss genug in den Herd bringt, weil es einmal in diesem angelangt nur noch von der Oberfläche Wärme empfängt und zu leicht erkalten würde. Das flüssige Metall im Herd ist vermöge des starken Stechens der Form einer fortwährenden Oxydation ausgesetzt, welche sich an einer Bewegung der Oberfläche zu erkennen giebt. Es entsteht eine Schlacke, die anfangs eine braunschwarze, bei Gegenwart von Kobalt bläuliche Färbung besitzt und nach einiger Zeit, wo sich mehr und mehr Kupferoxydul bildet, in

rothe übergeht; dabei nimmt die Flamme eine reine tiefe grüne Farbe an. Die Oberfläche des geschmolzenen Kupfers ist stets mit Kohlen bedeckt zu halten. Die Schlacke, deren Bildung man hier und da zum Einwerfen von zerkleinertem Quarz befördert, ist reich an Eisenoxydul, aber bei Abwesenheit des Bleies im Rohkupfer sehr zäh, so dass sie nicht von selbst abfliesst, sondern im Lauf der Operation zwei- bis dreimal abgehoben werden muss. Zu dem Ende stellt man zuvor das Gebläse ab, räumt die Kohlen vom Heerd und hebt die mit Wasser besprengten und so steif gewordene Schlacke in Stücken ab. Wie auf den meisten Kupferwerken des Continents ist auch in Schweden die Garprobe die mit dem Gareisen. Das Gareisen ist ein mit einem Griff versehener 3 Zoll langer $^3/_4$ Zoll starker Stab von blankem Eisen. Taucht man diesen in das geschmolzene Kupfer, so überzieht er sich mit einer Kupferhülle, dem „Garspan", den man abschlägt und auf seine Beschaffenheit untersucht, um daraus auf die Gare zu schliessen. Hat sich das Kupfer dick angesetzt, ist seine innere Fläche gelbroth und seine äussere Fläche glatt, so ist das Kupfer noch nicht gar, sondern „zu jung"; es muss mit dem Garmachen fortgefahren werden. Hat sich das Kupfer dünn angesetzt, erscheint es an der äusseren Oberfläche gerunzelt und braunroth, an der inneren rein kupferroth und glänzend, und lässt es sich dabei mehrmal ohne zu brechen hin und herbiegen, so kann man es als gar oder nahezu gar betrachten. Wenn der Kupferüberzug noch dünner wird und das Eisen nicht mehr zusammenhängend, sondern netzartig durchbrochen überzieht, oder an anderen Stellen kleine spitzige bartartige Auswüchse zeigt, so ist höchste Gare vorhanden und unverzüglich das Gebläse abzustellen, worauf man das Garkupfer rasch mit Löffeln in die bereitstehenden Formen schöpft. Denn mit dem Ueberschreiten jenes Punkts werden die Proben äusserlich matt, nehmen wieder eine rothbraune oder braunrothe Farbe an und verhalten sich brüchig beim Biegen, das Kupfer ist „übergar". Zu junges Kupfer zeigt, wenn man die Schlacke abzieht, eine völlig ruhige Oberfläche; das übergare kocht und wallt auf. In Folge von der verhältnissmässig grösseren Reinheit des Kupfers zu Atvidaberg nimmt das Garmachen dort viel weniger Zeit in Anspruch als anderwärts, wo es Blei und möglicher Weise noch andere Metalle enthält; denn wenn in diesem Falle auch die Probe noch die Kennzeichen des zu jungen Kupfers bietet, so kann demungeachtet das ausgegossene Kupfer rein und sogar etwas übergar sein.

Vergleichende Analysen von Schwarz- und Garkupfer von Atvidaberg sind in der Bergschule zu Fahlun ausgeführt worden. Man fand:

	Schwarzkupfer	Garkupfer
Kupfer	94,39	99,460
Eisen	2,04	0,011
Zink	1,55	—
Kobalt und Nickel	0,63	0,110
Zinn	0,07	schwache Spur
Blei	0,19	„ „
Silber	0,11	0,065
Gold	nicht bestimmt	0,0015
Schwefel	0,80	0,017
Arsenik	Spur	—
	99,78	99,6645

Das Fehlende ist zum Theil Sauerstoff, der nicht bestimmt worden. Wie man sieht, wird der Kobalt grösstentheils beim Garmachen abgeschieden und in die Schlacke getrieben.

Zu Atvidaberg ist das Schwarzkupfer verhältnissmässig sehr rein, so dass man es gleich in einer Operation und in demselben Herd nicht bloss gar, sondern auch hammergar macht. Sonst geht auf dem Continent, wo man mit viel unreinerem Schwarzkupfer zu thun hat, das Garmachen im Herd in der Regel in zwei getrennten Operationen vor sich, von denen die eine das Garmachen im engern Sinn, die andere das Hammergarmachen bezweckt. Die Herde sind dann meist viel kleiner als in Schweden, und für beide Operationen gleich, nur dass man beim Garmachen die Form stark, beim Hammergarmachen gar nicht in dem Herde stechen lässt.

Das Verfahren beim Garmachen nach dieser Art ist sonst in den wesentlichen Stücken dasselbe, wie in Schweden. Ist das Kupfer hinreichend bleihaltig, so ist die Schlacke mehr dünnflüssig und wird durch einen Einschnitt im Heerd abgelassen. Sobald die gezogenen Proben die Gare anzeigen, räumt man rasch die Kohlen vom Herd, zieht die Schlacke mit einem Spahn von der Oberfläche des Metalls, lässt das Metall etwas verkühlen und schreitet zum „Scheibenreissen“. Das Garkupfer wird nämlich nicht in Barren oder Zaine ausgegossen, sondern im Herd selbst in dünne Scheiben verwandelt; wenn es dazu die richtige Temperatur angenommen hat, so spritzt man etwas Wasser auf; es bildet sich durch Erstarren der Oberfläche eine dünne Kruste, die man sofort abhebt. So fährt man fort mit Aufspritzen und Abheben bis das ganze im Herd vorhandene Kupfer zu Scheiben gemacht ist. Diese Scheiben „Rosetten“ oder „Rosettenkupfer“ genannt, sind an der oberen Fläche glatt, an der unteren rauh und warzig; der Rand derselben bildet einen nach abwärts gerichteten Wulst. Die ersten Scheiben sind mit den auf der Oberfläche noch schwimmenden Resten von Ausscheidungen verunreinigt, und werden daher zurückgestellt und zum nächsten Garmachen wieder mit eingeschmolzen. Die übrigen sind zur Hammergare brauchbar.

Sehr häufig ist das Hammergarmachen nicht Sache des Hüttenbetriebs,

sondern der Anfang der weitern Verarbeitung des Kupfers, und die Scheiben sind diejenige Form, in welcher das Garkupfer in den Handel gebracht wird. Es war natürlich, dass die Käufer sehr auf Reinheit des Garkupfers sahen und die Kennzeichen derselben aufsuchten. Als solche gelten herkömmlicher Weise möglichste Dünne der Scheiben, etwa $^1/_2$ Linie bei einem halbzollstarken Rande, und die reine volle Kupferfarbe. In der Art, wie man aus diesen Kennzeichen rückwärts schliesst, liegt aber ein Missverständniss, welches sehr nachtheilig auf den Process des Garmachens selbst zurückwirkt. Man bedenkt dabei nämlich nicht, dass ein von fremden Metallen reines Kupfer, wenn es etwas übergar ist, stärkere Scheiben giebt als ein unreineres, besonders bleihaltiges Kupfer. Jenes wird zum Hammergarmachen demungeachtet weit tauglicher sein als dieses. Während es daher in der Natur der Sache liegt, das Kupfer beim Garprocess in den Zustand der Uebergare zu treiben, weil nur dann eine gehörig vollständige Abscheidung der fremden Metalle zu erwarten ist, arbeitet man bei der Gare lediglich auf jene äussere Kennzeichen und Dünne der Scheiben hin, welche die vorausgesetzte Gewähr nicht bieten. Was man als Güte des Garkupfers ansieht, ist nur ein scheinbarer Vortheil, und kommt beim Hammergarmachen als Fehler zum Vorschein.

Die Form von Rosetten ist für das Hammergarmachen insofern vortheilhaft, als das Kupfer nicht so schwer auf die Kohlen drückt, und leichter und gleichmässiger niederschmilzt. Man lässt den Wind nur schwach spielen und die Düse nur wenig stechen. In Folge der dadurch schwachen Oxydation nimmt das Kupfer beim Niedergehen Kohlenstoff auf und erreicht den Herd in dem Zustande des zu jungen Kupfers. Aus diesem Zustande muss es durch die Wirkung des Gebläses, also durch Oxydation, in den der Hammergare zurückgeführt werden. Da jedoch diese ein blosser Durchgangspunkt von zu jungem Kupfer zum übergaren ist, so muss man die Wirkung des Gebläses Schritt für Schritt mit der Probe verfolgen, um die Hammergare mit dem Eintritt sogleich festzuhalten, indem man das Gebläse abstellt und das Kupfer mit Giesskellen in die Formen zu sogenannten „Hartstücken“ giesst. Bei diesem Ueberschöpfen muss man das Kupfer zuvor auf einen bestimmten Temperaturgrad abkühlen, und rasch in der Form erstarren lassen, wenn es darin nicht steigen soll. Diese Temperatur liegt aber zwischen sehr engen Grenzen und ist so schwierig zu treffen, dass man sich nur bei Kupfer zu feinen Dräthen und ähnlichen Arbeiten daran hält. Für Kupfer zu gewöhnlichen Zwecken zieht man es vor, $^1/_4$ bis $^1/_3$ Proc. Blei gleich nach dem Einschmelzen zuzusetzen und dann gar zu machen, wodurch dann das Steigen unmöglich wird. In Atvidaberg ist übrigens gar kein Blei im Gebrauch. Für unreines Kupfer ist es weit zweckmässiger, das Garmachen im Flammofen vorzunehmen, obwohl dabei mehr Kupfer in die Schlacke geht, als bei den Heerden. Die Flammöfen zum Garmachen sind auch in Deutschland vielfach in Gebrauch, wo sie „Spleissöfen“ heissen. Sie sind von derselben Einrichtung wie die englischen, mit zwei mit der Sohle des Ofens in Verbindung stehenden

Vorheerden versehen, aber meist ohne Kamin, so dass der Zug einfach durch die Arbeitsöffnung geht. Nach Mittheilungen von Grill vom Jahre 1861 hat man auch zu Atvidaberg Flammgaröfen ähnlich denen in Wales nach Angabe von Dr. C. Th. Böttger eingeführt und sehr bewährt gefunden.

Während des Abkühlens des geschmolzenen Kupfers tritt eine merkwürdige Erscheinung, der sogenannte „Kupferregen" ein, der ebenfalls ein Kennzeichen der nahen Gare ist. Man sieht mit einemmal unter Bewegung des Kupfers einen Regen oder auch einen rothen Nebel (Sprühkupfer, Streukupfer) aufsteigen, der bei näherer Beobachtung aus einer unendlichen Menge sehr kleiner Kupfertröpfchen oder Kügelchen besteht, die fortfahren sich aus der Masse des Kupfers zu erheben, bis dies völlig erstarrt ist. Die einzelnen Körnchen sind von ungleicher Grösse, meist viel kleiner als ein Stecknadelkopf, und bestehen aus einem Korn von metallischem Kupfer, äusserlich mit Kupferoxydul überzogen. Sie steigen bis zu 4 Fuss, in der Regel weit weniger hoch, die gröberen Körner am höchsten. Oft deckt man den Heerd mit Blech zu, um zu verhindern, dass das Spritzkupfer weggeschleudert wird und verloren geht. Nach Karsten soll das Kupfer bei mehr als etwa $1^1/_4$ Proc. Kupferoxydul gar nicht Spratzen, bei 0,7 bis 0,8 Proc. nur rothe Nebel bilden und der eigentliche Kupferregen nur eintreten bei verschwindendem Kupferoxydulgehalt.

Bei unreinem Kupfer tritt das Spratzen gar nicht ein, auch wenn es noch frei ist von Oxydul; umgekehrt ist sein Auftreten der Beweis von Reinheit, und wenn es in höherem Grade auftritt, geradezu von Hammergare. Ein solches Kupfer kann daher unmittelbar abgekühlt und zu Hartstücken vergossen werden. Nach Böttger[1]) ist das Sprühen und Steigen des Kupfers durch Entwickelung von schwefliger Säure verursacht, welche in dem oxydulhaltigen übergaren Kupfer zu einem gewissen Theil gelöst bleibe und bei sinkender Temperatur erst frei werde.

Im Jahre 1851 verbrauchte man in Atvidaberg im Mittel 240 Cubikfuss Tannenholz, 7 Tonnen Holzkohle und 3,8 Tonnen Kokes, um 1 Tonne Kupfer zu machen. Der einzige Verlust bei der Kupferverhüttung ist (abgesehen von dem, was etwa verflüchtigt wird) durch die Schlacke. Nach Malmquist's Schätzung betragen die Schlacken etwa die Hälfte vom Gewicht der Rohmaterialien und enthalten $^1/_2$ Proc. Kupfer im Mittel, also $^1/_4$ Proc. des Rohmaterials. Sonstige Nachweise über Kupferverhüttung finden sich in nachstehender Tabelle genau nach den Betriebsergebnissen zu Atvidaberg zusammengestellt:

Beim Erzrösten.

Anzahl der errichteten Haufen beim 1. Rösten	85
„ „ „ „ 2. „	59
Verbrauch an Holz Klaft. (zu 324 Cbf. schwed.)	$480^1/_2$
„ „ Holzkohle, (schwed. Centner)	31369

[1]) Bergwerksfreund Bd. XIV, S. 701.

Bei der Roharbeit.

Materialverbrauch.

	Centner, schwedische		
Brennstoff:			
Kokes	79189,6		
Holzkokle	32228,9		111418,5
Erze:			
Kiesige Erze	149273,0		
Quarzige Erze	176496,0		
Reiche Erze	44028,0	369797,0	
Zuschläge:			
Unhaltige Schlacken	119951,0		
Schwarzkupferschlacke	75384,0	195335,0	565132,0
			676550,5

Erzeugung an Stein im Ganzen	119092,0
durchschnittlich in 24 Stunden Ctr. Schwed.	69,0
in Procenten der Erze und Zuschläge	21,07
„ „ „ „ allein	32,20
Brennstoffverbrauch auf 1 Centner Stein:	
Kokes, Ctr.	0,665
Holzkohle „	0,270
Brennstoffverbrauch auf 1 Ctr. Schmelzmaterial:	
Kokes, Ctr.	0,140
Holzkohle „	0,056
Dauer der Schmelzzeit, Tag und Nacht in den verschiedenen Oefen zusammen, in Tagen zu 24h	1725

Beim Steinrösten.

Anzahl der Rösthaufen, zu 100 Ctr. schwedisch jeder Brennstoffverbrauch:	1204
Holz, in Klaftern zu 400 Cbf. schwedisch	455
Holzkohle, schwedische Centner	32256

Bei der Schwarzkupferarbeit.

Materialverbrauch.

	Centner, schwed.	
Brennstoff:		
Holzkohle		50935,5
Metallhaltige Producte:		
Gerösteter Rohstein	120400	
Sonstige kupferreiche Abfälle	14613	
Zuschlag:		
Schlacke vom Erzschmelzen	14667	149680

Erzeugung:

Schwarzkupfer im Ganzen	26885,20
„ im Mittel in 24 St.	34,
„ Proc. des Steins mit Zuschlag	19,
Verbrauch an Holzkohle auf 1 Ctr. Schwarzkupfer, Ctr.	1,
Verbrauch an Holzkohle, um 1 Ctr. Rohmaterial zu schmelzen, Ctr.	0,32

Beim Garmachen.

Materialverbrauch, Holzkohle	11088
Schwarzkupfer, verarbeitet	2c885,2
Erzeugtes Garkupfer	22984,3
Auf 1 Ctr. Schwarzkupfer verbrauchte Holzk.	0,48
Durchschnittlicher Ertrag an Garkupfer in Procenten:	
vom Schwarzkupfer	85,50
„ Rohstein	19,09
„ Erz	5,82
„ Erz und Schlacke wie in der Beschickung	4,64

Beschickung beim Rohschmelzen.

Kokes schwed. Ctr.	0,30
(oder Holzkohle „	0,60)
Kiesige Erze „	0,60
Quarzige Erze „	0,60
Reiche Erze „	0,20
Unhaltige Schlacke „	0,40
Schwarzkupferschlacken „	0,20 bis 0,40

Beschickung beim Schwarzkupferschmelzen.

Koke schwed. Ctr.	0,60
Gerösteter Rohstein „	2,00
Sonstige Abfälle „	0,20 bis 0,40
Rohschlacke „	0,20 bis 0,40
Quarz „	0,0 bis 0,5 u. 0,10

Die Producte des Kupferhüttenprocesses zu Röraas in Norwegen sind vom Professor Eggerts[1]) in der Bergschule von Fahlun untersucht worden. Nachstehende Analysen sind dieser Untersuchung entnommen:

	Rohstein	
Kupfer	22,03	20,11
Eisen	52,14	52,40
Schwefel	25,15	24,72
Unlöslicher Rückstand	3,00	3,20
	102,32	100,43
Erblasen bei	heissem	kaltem
	Wind	

	Schlacke vom Rohschmelzen. Wind.		Schlacke vom Schwarzkupferschmelzen. Wind.	
	heiss	kalt	heiss	kalt
Kieselerde	28,48	28,18	30,85	23,95
Thonerde	9,58	9,46	4,00	4,98
Eisenoxyd	50,99	51,17	66,25*	70,74*
Kalk	1,18	1,41	0,47	0,42
Bittererde	11,55	11,35	—	—
Kupfer	0,38	0,60	0,63	1,06
	102,16	102,17	102,20	101,15

*) Das Eisen mitsammt der Magnesia bestimmt. Die Ueberschüsse über 100 rühren davon her, dass man mit Brunnenwasser statt destillirtem gearbeitet.

[1]) Jern Kontorets, Annaler for 1849 S. 275. — Vergl. auch Duchanoy, Annal. des Mines [5] T. V, p. 181.

3. Verhüttung der Kupfererze in Fahlun.

Das Verfahren der dortigen Hütten ist im Ganzen dem zu Atvidaberg sehr ähnlich und dürfte daher eine kurze Uebersicht der einzelnen Processe genügen.

Bei der Gewinnung der Kupfererze aus den Gruben zu Fahlun scheidet man die vorwiegend von Schwefelkies begleiteten „kiesigen" von den vorwiegend von Quarz begleiteten „quarzigen" Erzen; denn nur bei einem gewissen Verhältniss beider kann die Kupferarbeit vortheilhaft betrieben werden, weil alsdann dem Eisengehalt der einen Gattung die zur Verschlackung erforderliche Kieselerde in der andern geboten ist. Mit den Erzen von sehr schwankendem, im Mittel nicht über etwa 3 Proc. hinausgehendem Kupfergehalt brechen Bleiglanz, Zinkblende, Kalkspath und verschiedene Silicate als gewöhnliche Gangart. Die Verhüttung besteht in den Processen der Röstung, Roharbeit, Schwarzkupferarbeit und dem Garmachen.

Die (in Haufen, Gruben) gerösteten Erze kommen im Verhältniss von etwa $^2/_3$ kiesigen und $^1/_3$ quarzigen zum Rohschmelzen in Schachtöfen mit einem Zuschlag von Schwarzkupferschlacken. Die Oefen sind Sumpföfen mit offener Brust, mit Vortiegel und mehreren Formen (meist drei) versehen. Man erhält vom Centner Beschickung 14 bis 18 Proc. Rohstein und etwa 4mal so viel Schlacken. Die richtige Beschaffenheit der Schlacke ist von grossem Einfluss auf den Gang der Arbeit; sie erfordert stete Aufmerksamkeit des Schmelzers, stetes Ab- und Zuthun, bald Vermehrung der kiesigen Erze, wenn die Schlacken zu streng, bald der quarzigen, wenn sie zu leicht gehen. Was die Zusammensetzung der Producte der Roharbeit anlangt, so fanden im Rohstein:

	Bergsten.		Winkler.	Johnson.
	1.	2.	3.	4.
Schwefel	26,35	26,07	26,70	24,62
Kupfer	8,32	8,85	9,81	12,00
Eisen	62,26	60,29	58,14	55,85
Zink	1,23	1,09	1,44	2,92
Blei	—	Spur	0,58	3,96
Kieselerde	0,07	1,78	1,95	0,20
Talkerde	0,44	0,61	—	—
	98,67	98,69	98,62	99,55

Wenn man den dem Kupfer (als Halbschwefelkupfer) dem Blei und Zink (als einfache Schwefelmetalle) entsprechenden Schwefel abzieht, so

bleibt ein Rest, welcher zum vorhandenen Eisen in allen vier Analysen nahe im Verhältniss von 2S : 3Fe (wohl als FeS + Fe_2S) steht.

Die Rohschlacken sind schwarz, strahlig oder blättrig in der Form des Augit krystallisirt. Sie sind nach der Analyse von:

	Bredberg. 1.	Starböck. 2.	Olsen. 3.
Kieselerde	44,72	45,35	45,53
Thonerde	4,39	3,58	4,22
Eisenoxydul	44,88	43,58	45,61
Talkerde	1,20	7,23	3,50
Kalk	3,50	—	—
	98,69	99,74	98,86

Bisilicat.

Der Rohstein, durch eine Röstung von vier Feuern vorbereitet, kommt mit Zuschlag von quarzigem Erz, Quarz oder ungeröstetem Stein, je nach Umständen und Bedürfniss, in ähnliche aber engere zugestellte Schachtöfen, wie bei der Roharbeit zum Schwarzkupferschmelzen. Es fallen Schwarzkupfer von 70 bis 90 Proc. Kupfer, Schwarzkupferschlacken und Dünnstein. Die beiden letzteren ergaben:

Die Schwarzkupferschlacken nach Winkler.		Der Dünnstein nach Johnsen	
Kieselerde	32,79	Schwefel	24,50
Eisenoxydul	66,12	Kupfer	57,78
Bittererde	1,58	Eisen	17,23
Kupfer	Spur	Zink	0,74
	100,49		100,25

Die braunschwarze, höchst krystallinische Schlacke ist danach ein Singulosilicat. Das Verhältniss des Eisens zum Schwefel im Dünnstein entspricht dem Einfachschwefeleisen FeS.

4. Verhüttung der Kupferschiefer im Mansfeldischen.

Vorkommen der Schiefer und Bestand. Die Mansfelder Kupferschiefer gehören einer Formation zwischen dem Zechstein, und dem Rothliegenden an (einem Glied des Perm'schen Systems, welches dem englischen Mergelschiefer zu entsprechen scheint). Das Schieferflötz selbst ist meist nur gegen $1^1/_2$, selten 2 bis 3 Fuss mächtig, und nur in einer Schicht von einigen (3 bis 4, höchstens 6) Zollen erzführend. Man hat beobachtet, dass die Schiefer stets am hochhal-

tigsten und schmelzwürdigsten sind, wo das Flötz am wenigsten Mächtigkeit besitzt. Thonerde, Kieselerde und Kalkstein sind die Grundbestandtheile, wozu noch Eisenoxyd, eine schwarze bituminöse Substanz und Wasser kommen. Das Kupfer ist hauptsächlich im Kupferschiefer als Kupferglanz und Buntkupfererz vorhanden, aber auch Kupferkies und ockrige Kupfererze kommen darin vor. Die Schiefer führen neben dem Kupfer stets Silber, und zwar meist in einer die Abscheidung lohnenden Menge. Sonst kommen noch vor als ständige oder zufällige Begleiter: Schwefelkies, Zinkblende, seltner Bleiglanz, Kupfernickel, Eisenocker, Nickel- und Kobaltverbindungen, Schwefelmolybdän nnd sehr selten Schwefelantimon, Wismuth, Arsenik und endlich, nach Kersten, Vanadium. Natürlich kommen diese Metallverbindungen und Mineralien nie gleichzeitig und nicht in allen Schiefern vor; die ersteren sind nur selten in Nestern, Drusen oder in Adern ausgeschieden, sie sind vielmehr meist in kleinen Partikeln eingesprengt und so fein zertheilt in der Schiefermasse, dass sie das Auge nicht mehr unterscheiden kann. Die Kupferschiefer sind reich an Abdrücken von Fischen und Pflanzen, weniger an solchen von Mollusken. Der Schiefer ist stark von der organischen Substanz dieser Geschöpfe durchdrungen, wie man sagt „bituminös", welcher Ausdruck jedoch in einem ähnlichen Sinn zu nehmen ist, wie bei den fossilen Kohlen.

Als Kupfererz wird ein Theil des Schieferflötzes selbst, dann die das Hangende bildenden kalkigen Schichten (die Noberge und das Dach), endlich Theile des Liegenden, eines Sandsteins (des Weissliegenden), ausgebeutet.

Das Weissliegende ist nur in der oberen Lage auf die Tiefe von 2 bis 3 Zoll kupferhaltig. Diese Schicht, „Sanderz" genannt, enthält Kupferglaserz, Buntkupfererz, Kupferkies, Malachit und Lasur in kleinen rundlichen Absonderungen, seltener gediegen Kupfer, ferner die Metallverbindungen der Schiefer. Die Quarzkörner des Sandsteins, also auch Sanderzes, sind durch ein kalkiges oder thoniges Bindemittel verkittet. Der Kupfergehalt des Sanderzes nimmt nach der Tiefe sehr rasch ab; er beträgt z. B. in der obersten halbzollstarken Lage 12 Pfund Kupfer im Centner, 2 bis 3 Zoll tiefer nur 2 Pfund. Ein Gehalt des Sanderzes von 4 Pfund macht es zum unmittelbaren Verschmelzen tauglich, ärmere Erze mit etwa $2^1/_2$ Pfd. Kupfer bedürfen einer Aufbereitung durch Pochwerk und Stossheerd. Der durchschnittliche Gehalt der Sanderze, so wie sie zur Verhüttung kommen, ist 6 Pfund Kupfer im Centner.

Der über dem Sandstein folgende eigentliche Schiefer wird von den Bergleuten in drei Gliedern unterschieden und zwar von unten nach oben, den „Letten", die „Kammschale" und den „Schieferkopf". Der Kupfergehalt dieser Schiefer ist in den verschiedenen Revieren sehr wechselnd, von weniger als 2 bis nahe 4 Proc.; die im Reviere Eisleben sind mit $2^1/_2$ Pfund Kupfer im Centner (zu 110 Pfund) noch schmelzwürdig, enthalten aber im Durchschnitt gegen 3, selten bis 4 und 5 Pfd. Kupfer, welches 18 bis 20 Loth Silber im Centner enthält. Im Gerb- und

Hettstädter Reviere beträgt der Kupfergehalt $2^1/_4$ bis 5 Pfd. im Centner, und der Silbergehalt 16 bis 19 Loth.

Im Revier Sangershausen liegt auf dem eigentlichen Schiefer eine Schicht, die sogenannten „Noberge", welche, nach Heine, aus einem fast kieselerde- und thonfreien Kalkstein bestehen. Nach dem Versuche des Verfassers aber löst Salzsäure nur 46,58 Proc. auf, viel Kalk mit sehr wenig Kupfer, meist von Glas- und Fahlerz herrührend.

Das Hangende der Noberge, das sogenannte „Dach" enthält Körner von Kupferglanz neben Kupferkies, Buntkupfererz, Rothkupfererz, Malachit, wenig Lasurerz, Schwefelkies und Bleiglanz; es ist bei $1^3/_4$ Pfund Kupfer im Centner schmelzwürdig und der Schlackenbildung besonders förderlich und enthält auch wohl von den übrigen schwefelhaltigen und ockrigen Kupfererzen. In Salzsäure lösen sich 64,68 Proc. des Gewichtes an Kalk, Bittererde, Eisen und Kupfer.

Der Bergbau und Hüttenbetrieb im Mansfeldschen sind von ziemlich altem Datum. Wie man weiss, war schon Dr. Martin Luther's Vater als Bergmann dabei beschäftigt, und Agricola [1]), der in der Mitte des 16. Jahrhunderts schrieb, kannte bereits die Verhüttung der dortigen Kupferschiefer, und giebt eine ausführliche Beschreibung des Röstverfahrens. Die Hütten liegen um die Städte Mansfeld, Eisleben und Sangershausen. Das darin gehandhabte Verfahren zum Ausbringen des Kupfers ist im Princip nicht wesentlich von dem schwedischen Kupferprocess verschieden; es dürfte daher, mit Hinweisung auf diesen, eine kürzere Darstellung genügen. Die verschiedenen Operationen der herkömmlichen, bis zur Einführung der nassen Entsilberung gebräuchlichen Kupferarbeit waren [2]) die folgenden:

Das Rösten. 1. Das Rösten oder Brennen der Schiefer auf einer Unterlage von Reissig in grossen Haufen von etwa 6,000 bis 20,000 Centner, wobei der Bitumengehalt sehr wesentlich als Brennstoff mitwirkt. Nach Verlauf von 2 bis 3 Monaten tritt die Gare ein; die Schiefer erscheinen alsdann von hellgelber oder hellgrauer Farbe, aufgeblättert, und haben an Gewicht etwa 12 Proc., an Volum gegen 10 Proc. verloren. Die dabei stattfindenden chemischen Veränderungen lassen sich aus den vergleichenden Analysen von Berthier [3]) und v. Grunow gut übersehen. Sie fanden in den Schiefern verschiedener Reviere:

---

[1]) De re metallica. Basel, 1561. p. 218. — [2]) Theilweise nach Mittheilungen von Foster, einem Schüler des Verf. Vergl. ferner: Die Augustin'sche Silberextraction; A. Grützner. Braunschw. 1851. S. 91 ff. — Manès in Annal. d. Min. [1.] T. IX, p. 1. — [3]) Annal. d. Min. [1.] T. IX, p. 63.

Rohe Schiefer (Berthier.)	
Kieselerde	40,0
Thonerde	10,7
Eisenoxyd	5,0
Kohlensaurer Kalk .	19,5
Kohlens. Bittererde .	6,5
Kupferkies	6,0
Kali	2,0
Wasser und Bitumen	10,3
	100,0

	Geröstete Schiefer (Berthier).		Geröstete Schiefer (v. Grunow.)				
Kieselerde	50,6	43,8	49,00	50,60	49,20	55,60	52,72
Thon- u. Bittererde	23,4	17,2	15,31	18,00	16,00	13,85	15,67
Kalk	7,8	18,0	18,60	13,20	15,60	10,97	9,99
Kupferoxyd[1]) . .	2,8	2,5	4,14[2])	3,30[2])	4,50[2])	3,74[2])	4,65[2])
Eisenoxyd	9,0	7,2	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00
Schwefel	4,0	2,4	—	—	—	—	—
Glühverlust	0,8	6,0	—	—	—	—	—
	98,4	97,1					

Wie man sieht und vorauszusehen war, weichen die Schiefer in ihrer Zusammensetzung stark von einander ab. Geröstete Schiefer schmelzen nach Berthier ohne Zusatz von Flussmittel sehr gut in einem mit Kohle ausgeschlagenen Tiegel zu einer dichten glasartigen, blasenfreien, fast schwarzen aber durchscheinenden, zähen Masse. Dabei bilden sich Körner eines magnetischen aus Kupfer und Eisen bestehenden Steins. Nach ihm weisst der Schwefelgehalt der gerösteten Erze darauf hin, dass Kupfer und Eisen lediglich als Schwefelmetalle zugegen sind.

Bei der Röstung der Schiefer ist es nicht wie bei den gewöhnlichen Kupfererzen der Zweck, die Schwefelmetalle zu oxydiren, sondern zunächst das Bitumen zu zerstören, welches beim Schmelzen durch Entwickelung von empyreumatischen Stoffen den Gang des Ofens stört, indem es sich in der Nähe der Gicht verdichtet und dem Durchgang des Windes hinderlich wird; endlich die Auflockerung der Schiefer und Austreibung von Feuchtigkeit und Kohlensäure.

Die Roharbeit. 2. Das Verschmelzen der Erze oder die Roharbeit. Die in einem passenden Verhältniss gemengten thonigen, kalkigen und sandigen Erze werden mit einer Beschickung von (Stollberger) Flussspath und Schlacken von der Schwarzkupferarbeit in Schachtöfen mit zwei Vortiegeln, sogenannten „Brillenöfen", mit Kokes durchgesetzt. Es fallen kupferarme Rohschlacken unreine Schlacken (Schweel, Gekrätz) und Eisensauen. Der Rohstein ist von mehr oder weniger krystal-

[1]) In der Wirklichkeit ist das Kupfer (auch ein Theil des Eisens) schwerlich als Sauerstoffverbindung vorhanden. — [2]) Bittererde.

linischer Beschaffenheit, von grauer, ins Röthliche oder Bräunliche stechender Farbe, und enthält 30 bis 40, ja selbst 50 Proc. Kupfer neben dem entsprechenden Silber. Die Eisensauen sind metallische Massen von vorwiegendem Eisengehalt, die durch ihre Härte und Strengflüssigkeit beschwerlich, ausserdem durch ihren Umfang (bis über 20 Centner) Unterbrechungen der Arbeit verursachen. Folgendes ist die Zusammensetzung der verschiedenen Producte der Roharbeit:

	Rohschlacke.					
	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Kieselerde	57,43	53,83	49,8	48,22	50,00	54,13
Thonerde	7,83	4,43	12,2	16,35	15,67	10,53
Kalk	23,40	33,10	19,2	19,29	20,29	19,41
Bittererde	0,87	1,67	2,4	3,23	4,37	1,79
Eisenoxydul	7,47	4,37	13,2	10,75	8,73	10,83
Zinkoxyd	—	—	—	1,26	1,11	—
Kupferoxydul	0,30	0,24	—	0,75	0,67	2,03
Fluor	1,97	2,09	1,1	—	—	—
Kali und Verlust	—	—	2,1	—	—	—
	99,27	99,73	100,0	99,85	100,84	98,72
Analytiker	Heine [1]		Berthier [2]	Hoffmann [3]		Ebbinghaus [3]

Nr. 1 u. 2 von Sangershausen vom Jahr 1831. Die erstere perlgrau, schwammig, bimssteinartig, auf dem Wasser schwimmend; die letztere völlig geflossen, glasig, lauchgrün. Der Unterschied zwischen beiden ist wahrscheinlich dem stärkeren Zuschlag von Flussspath zuzuschreiben. Nro. 3 von Mansfeld; glasig, durchsichtig, von tief schwarzgrüner, zuweilen mit Blau wechselnder Farbe. — Nro. 4. 5. 6. glasartig dunkelfarbig, von der Kupferkammerhütte.

Der Rohstein ist eigentlich nur als die Vereinigung und Sammlung der kupferhaltigen Erztheile nach Abscheidung der eigentlichen Substanz des Schiefers durch Verschlackung zu betrachten.

Der Rohstein Nro. 1 ist zu Sangershausen im Jahre 1831 erzeugt; er enthielt neben den aufgeführten Körpern Spuren von Mangan, Zink, Kobalt, Nickel, Antimon und Arsenik; der Kupfergehalt sank zuweilen bis zu 40 Proc. Die Beschickung bestand aus 3 Theilen, einer Mischung

[1]) Pogg. Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. XXXIV, S. 533. — [2]) Annal. d. Min. [1.] T. XIX, 66. — [3]) Rammelsberg, Lehrb. der Metallurg. Berlin 1850. S. 226.

von Dach, Nobergen und Sanderz mit 5 Thln. Kupferschiefer und einem Zuschlag von Flussspath und Schlacken vom Spur- und Schwarzkupferschmelzen; als Brennstoff diente Holzkohle. Nro. 2. von der Oberhütte in Eisleben. Nro. 3. von Mansfeld. Nro. 4 von der Kupferkammerhütte Hettstedt, vom Jahre 1844. Der Verlust besteht aus sehr kleinen Mengen von Thonerde, Kalk, Bittererde, Molybdän, Phosphor etc. Die gefundene Kieselerde ist aller Wahrscheinlichkeit nach nur mechanische Beimengung. Nro. 5. Dieser Rohstein von 4,73 specif. Gewicht, war theilweise in Octaëdern krystallisirt. Nro. 6. Ebenfalls krystallisirt in Rissen der Gestübbemasse des Heerdes, von der Katharinenhütte in Leimbach, von der Farbe des Kupfernickels zuweilen mehr ins Stahlgraue spielend. Nro. 7. Von der Kupferhammerhütte.

	Rohstein.						
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Kupfer	52,44	48,25	42,10	31,70	47,27	43,62	23,58
Eisen	20,49	17,35	19,25	28,75	19,69	23,35	38,42
Schwefel	26,44	24,58	25,50	27,80	26,76	28,70	32,00
Zink	—	2,90	5,20	4,35			
Nickel	—	0,80	1,05	1,25	4,09	3,45	5,67
Kobalt	—						
Mangan							
Blei	0,41	1,05	1,50	0,65	—	—	—
Silber	0,13	0,30	0,27	0,16	—	—	—
Kieselerde	—	1,55	1,15	1,65			
Kohle, erdige Bestandtheile und Verlust	—	—	—	—	—	0,88	—
	99,91	96,78	96,02	96,31	97,81	100,00	99,67
Analytiker	Heine[1]				Rammelsberg[2]		Soutzos[2]

Die Eisensauen haben meist das Ansehen eines lichtgrauen, feinkörnigen Roheisens (specifisches Gewicht 7,883 Heine, 7,389 Stromeyer); öfter auch silberweiss, aber dann grobblättrig oder schuppig (specif. Gewicht nach Heine 7,578, nach Stromeyer 7,218). Sie sind hart und spröde, leicht zu pulverisiren. In grösseren Mengen aber sehr innig eingemengt findet sich ein dem Buntkupfererz ähnliches Schwefelmetall, welches an der Oberfläche hier und da die Hauptmasse ausmacht. Auch

[1]) Pogg. Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. XXXIV. S. 533. — [2]) Rammelsberg, Lehrbuch der Metallurg. Berlin. 1850.

Mooskupfer [1]), aber in sehr geringen Mengen, lässt sich unterscheiden. In der Hauptsache sind die Sauen Molybdäneisen, eine Art Speise, worin das Molybdän durch Arsen vertreten ist. Sie sind vor dem Löthrohr schmelzbar, die feinkörnigen am leichtesten, und lösen sich in Salpetersäure und Königswasser, wobei sich anfangs schwerer zersetzbare schwarze Schüppchen abscheiden. Weniger leicht lösen sie sich in Salzsäure, wobei sich etwas Schwefelwasserstoff und eine kohlige Substanz unter dem beim Auflösen des Gusseisens bekannten Geruch sich abscheidet.

Nr. 1 ist von einer feinkörnigen, Nro. 2 von einer grobkörnigen Art. Nro. 3 ebenfalls grobkörnig von dünnen Streifen der feinkörnigen Masse, Nro. 4 und 5 durchzogen. Nro. 6. Nicht näher beschrieben.

	Stromeyer [1])		Heine [2])			Berthier
	Eisensau					
	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Eisen	76,77	74,60	73,26	57,68	57,91	89,4
Molybdän	9,97	10,19	9,13	27,33	28,49	—
Kupfer	3,40	4,32	1,79	2,49	2,45	2,0
Kobalt	3,25	3,07	0,77	5,50	0,67	7,8
Nickel	1,15	1,28	4,63		3,42	—
Mangan	0,02	0,01	—	—	—	—
Arsenik	1,40	2,47	—	—	—	—
Phosphor	1,25	2,27	6,04	4,58	3,51	—
Schwefel	2,06	0,92	0,09	0,46	0,60	1,8
Silicium	0,35	0,39	—	—	—	—
Kohle	0,38	0,48	1,42	1,31	0,87	—
	100,00	100,00	97,13	99,35	97,92	101,0

Die beiden Proben Nro. 1 und 2 fanden sich 1831 in der Nähe von Magdeburg 4 Fuss tief im Boden, und wurden anfangs für Meteoreisen gehalten, bis die von Stromeyer angestellte Analyse, insbesondere der Molybdängehalt, eines anderen belehrte, und Heine durch Analyse ähnlicher Producte Nro. 3, 4 und 5, die aus der Oberhütte von Eisleben entnommen waren, den wirklichen Ursprung nachwies [3]).

[1]) Pogg. Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. XXVIII., S. 551. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. IX., S. 177. — [3]) Rammelsberg untersuchte ein den Eisensauen ähnliches krystallisirtes Product (Dessen Lehrb. d. Metallg. S. 229) mit folgendem Resultat:

Eisen	63,23
Kupfer	12,69
Kobalt (Nickel)	8,22
Molybdän	8,40
Schwefel	9,43
	101,97

Spuren. 3. Der Rohstein unterliegt je nach seinem Kupfergehalt einer verschiedenen Behandlung. Der reichere geht sogleich zur Röstarbeit Nro. 4 über. Der ärmere kommt zur Concentrationsarbeit, und zwar zunächst zur Röstung in 3 bis 4 Feuern, dann als gar gerösteter Rohstein zum Concentrationsschmelzen, dem sogenannten „Spuren", mit Zuschlag von Rohschlacken. Es fallen dabei: eine neue Schlacke, die Spurschlacken und der Spurstein.

Die Spurschlacke ist mehr steinartig als glasig, bläulich schwarz, von schwachem Glanz, oft matt, in Salzsäure aufschliessbar. In den beiden (im Laboratorium von Rammelsberg[1]) analysirten) Proben Nro. 1. und 2 ist der Sauerstoff der Kieselerde dem der Basen zusammengenommen gleich, sie gehören daher zu den Singulosilicaten.

	1.	2.
Kieselerde	33,18	34,11
Thonerde	11,22	8,46
Eisenoxyd	32,03	37,68
Kalk	17,14	13,38
Bittererde	2,96	4,57
Kupfer, theilweise als Kupferoxydul	1,90	0,68
Schwefel	unbestimmt	0,46
	98,43	99,34
nach:	Wornum	Hoffmann

Der Spurstein besteht nach Ebbinghaus[2]) aus:

	Spurstein.	Aus der Analyse berechnete muthmassliche nähere Zusammensetzung dieses Spursteins:	
Kupfer	51,37	Halbschwefelkupfer . . .	64,40
Eisen	18,67	Einfachschwefeleisen . .	29,24
Zink, Kobalt, Nickel	6,54	Schwefelzink etc.	9,77
Schwefel	24,35	Metallisches Kupfer . .	—
	100,93		103,41

Dieser Spurstein ist von der Kupferkammerhütte; die daneben stehende muthmaassliche rationelle Zusammensetzung verlangt $2^1/_2$ Proc.

[1]) Dessen Lehrbuch d. Metallrg. S. 230. — [2]) Ebendaselbst.

Schwefel mehr als vorhanden ist. Der Spurstein ist auf dem Bruch dunkelgrau, wie von Halbschwefelkupfer, deutlich ins Rothe spielend; er enthält zahlreiche, röhrenartige, auf seine natürliche Oberfläche senkrecht gerichtete Höhlungen oder Blasenräume, mit fadenförmig abgeschiedenem Kupfer.

Rösten des Spursteins und Vitriolmachen. 4. Der Spurstein wird mit dem reicheren Rohstein in sechs Feuern geröstet. Dabei verwandelt sich das Schwefelkupfer anfänglich in schwefelsaures Kupfer, welches dort Gegenstand einer besondern Vitriolgewinnung bildet. Zu dem Ende laugt man den unvollkommen gerösteten Spurstein nach dem dritten, vierten und fünften Feuer aus und dampft die gesammelte Rohlauge in Pfannen zum Krystallisationspunkt ab, worauf ein Zink, Kobalt, Nickel etc. haltender Kupfervitriol anschiesst. Nach dessen Entfernung füllt man die Mutterlauge in der Pfanne mit frischer Vitriollauge auf und wiederholt dies nach der zweiten Krystallisation mit der zweiten Mutterlauge, ebenso nach der dritten Krystallisation. Zu diesem Zeitpunkt ist die Mutterlauge zu viel und zu unrein, sie wird für sich weiter ausgedampft und liefert einen Vitriol von blauschwarzer Farbe, den „schwarzen Vitriol", der fast alle in den Vitriolen vorkommenden isomorphe Basen enthält, neben Krystallen von einem hellblaugrünen sehr kalireichen Vitriol [1]).

Der ausgelaugte Spurstein kommt ins sechste Feuer, und von da als „Garrost" zur Schwarzkupferarbeit. Er enthält nur noch sehr wenig Schwefel, und das Kupfer und Eisen als Sauerstoffverbindungen (Oxydul) woher seine graurothe Farbe. Es fanden:

---

[1]) Rammelsberg fand in einer Probe dieses Vitriols:

Schwefelsäure	35,56
Kupferoxyd	4,47
Eisenoxydul	0,52
Zink-, Nickel-, Kobalt- u. Manganoxyd	15,27
Kali	18,39
Wasser	25,16
Magnesia	0,63
	100,00

	Gargerösteter Spurstein (Garrost)	
	1.	2.
Kupfer	51,97	67,59
Eisen	20,39	10,56
Zink und Nickel	—	0,67
Sauerstoff	13,61	8,67
Schwefel	2,11	1,64
Unaufgeschlossenes . . .	11,92	9,49
	100,00	98,62
nach:	Rupe [1]	Rammelsberg [1]

Beide Proben von Garrost sind in Rammelsberg's Laboratorium ausgeführt. Der unlösliche Theil enthielt Kieselerde und Kupferoxyd. Wahrscheinlich besteht der geröstete Spurstein wesentlich aus Kupferoxydul und Eisenoxydoxydul.

5. **Schwarzkupferarbeit.** Der Garrost wird mit geröstetem Dünnstein von der Schwarzkupferarbeit bei einem Zuschlag von Rohschlacken verschmolzen. Es fallen drei Producte: Die Schwarzkupferschlacke, der sogenannte „Dünnstein" mit über 60 Proc. Kupfer, und das Schwarzkupfer mit 16 bis 20 Loth Silber im Centner.

Die Schwarzkupferschlacke ist dicht, steinartig, schwarz, (nach Berthier) magnetisch und mit Salzsäure aufschliessbar. Nro. 2 und 3 sind in Rammelsberg's Laboratorium ausgeführt. Es fanden in

	Schwarzkupferschlacke.		
	1.	2.	3.
Kieselerde	33,6	38,15	37,90
Thonerde	5,6	—	—
Eisenoxydul	51,5	47,22	49,23
Kalk	5,0	11,56	9,07
Bittererde	—	0,03	1,47
Kupfer	3,0	2,86	1,59
	98,7	99,82	99,26
	Berthier [2]	Lade [3]	Gehrenbeck [3]

[1] In Rammelsberg's Lehrbuch der Metallurgie. Berlin 1850. S. 232.
[2] Annal. d Min. [1.] T. IX, p. 68. — [3] Rammelsberg, Lehrbuch etc. S. 235.

Dünnstein. Der Dünnstein ist von ganz ähnlicher Beschaffenheit wie der Spurstein, mit denselben Blasenräumen und Kupferausscheidungen. Zuweilen kommt er mit warziger, statt glatter Oberfläche vor, und ist dann im Innern dicht, nicht blasig. Metallisches Kupfer ist übrigens nicht bloss in den Blasenräumen, sondern auch in der Masse des Steins eingesprengt enthalten. Nro. 1. ist eine Probe von Mansfeld; bei den im Laboratorium von Rammelsberg untersuchten Proben Nro. 2, 3 und 4 ist der Ursprung nicht genauer angegeben. Der Name Dünnstein rührt daher, dass man diesen Stein in dünnen Blättern oder Kuchen aus dem Heerd abhebt. Es fanden im:

	Dünnstein.			
	1.[1]	2.[2]	3.[2]	4.[2]
Kupfer	59,8	57,27	59,18	61,23
Eisen	15,8	16,32	16,07	15,19
Zink, Nickel	—	2,55	2,97	
Schwefel	22,6	22,17	20,01	24,38
	98,2	98,31	98,23	100,80
	Berthier.	De la Trobe	Schlieper	Boujoukas.

	Daraus berechnet sich:			
	1.	2.	3.	4.
Cu_2S	67,47	57,60	46,66	77,95
FeS	24,75	25,56	25,17	23,80
NiS; ZnS	—	3,81	4,44	—
Cu	5,98	10,08	21,96	Spur
	98,20	97,14	98,23	101,75

Im Schwarzkupfer endlich fanden:

[1]) Annal. d. Min. a. a. O. — [2]) Rammelsberg a. a. O.

	Schwarzkupfer.			
	1.	2.	3.	4.
Kupfer	95,45	89,13	92,83	88,87
Eisen	3,50	4,23	1,38	3,40
Blei	—	0,97	2,79	5,96
Silber	0,49	nicht bestimmt	0,26	nicht bestimmt
Zink, Nickel, Kobalt	—	3,98	1,05	1,97
Schwefel	0,56	1,07	1,07	nicht bestimmt
	100,00 Berthier[1])	99,38 Hoffmann[2])	99,38 Ebbinghaus[2])	100,20 Lade[2])

Nro. 1 war frei von Nickel und Kobalt; Nro. 2, 3, 4 im Laboratorium von Rammelsberg ausgeführt.

6 Das Schwarzkupfer wird schliesslich auf dem Heerde gargemacht[3]).

[1]) Annal. d. Min. [1.] T. IX, p. 68. — [2]) Rammelsberg, Lehrb. S. 234.

[3]) Im Jahre 1834 fanden sich in den Ofenbrüchen der Schachtöfen zu Sangershausen (und schon früher auf der Leimbacher Hütte), blassviolette, theils weisse ins röthliche gehende, theils von Kohlen schwarzgefärbte Krystalle. Sie hatten sich in den Ritzen der Ofensteine gebildet und ergaben sich in den Analysen als ein Feldspath zu erkennen. Die Form war die des Adular. Es fanden in diesem merkwürdigen Producte Heine (1. u. 2.) Pogg. Annal. d. Chem. u. Phys. Bd. XXXIV, S. 531, Abich (3.) in „Geologische Beobachtungen" Braunschweig 1841, 10. und (4.) Rammelsberg, Lehrb. S. 233.

	Sangershauser Hütte		Leimbacher Hütte	
	Künstlich gebildeter Feldspath			
	1.	2.	3.	4.
Kieselerde	64,53	65,95	65,03	63,96
Thonerde	19,20	18,50	16,84	20,04
Eisenoxyd	1,20	0,69	0,88	
Kalk	1,33	4,28	0,34	0,43
Bittererde	—	—	0,34	0,54
Kupferoxyd	0,27	0,13	0,30	—
Manganoxyd	Spur	Spur	0,36	—
Zinkoxyd			—	
Kobaltoxyd			—	
Kali	13,47	10,47	15,26	12,49
Natron	—	—	0,65	0,65
	100,00	100,02	100,00	98,11

Gichtgase. Die Forschungen von Bunsen über Gichtgase der Eisen-Hohöfen mit ihren interessanten Ergebnissen gaben natürlichen Anlass, sie auch auf die Kupferhohöfen (von Friedrichshütte, Riechelsdorf) auszudehnen, welchem Beispiel Heine in Bezug auf die Kupferöfen der Kreuzhütte bei Leimbach folgte. Die bei den Versuchen benutzten Oefen wurden mit Kokes betrieben, und das einemal mit heisser (bei 11″ 6‴ bis 13″ 3‴), das anderemal mit kalter Luft (bei 10″ Druck) durch zwei nebeneinander liegende Formen gespeist. Heine erhielt unter diesen Umständen für die aus verschiedenen Teufen des Ofenschachts geschöpften Gase folgende Zusammensetzung in 100 Volumtheilen:

	Bei kalter Luft.			
Teufe unter der Gicht:	3′	6′	3′	6′
Stickstoff	46,41	66,09	33,38	61,02
Kohlenoxyd	22,47	23,04	35,80	32,48
Kohlensäure	25,25	8,90	15,44	3,28
Grubengas	—	—	1,54	—
Wasserstoff	4,92	1,97	12,73	2,69
Schweflige Säure	0,95	—	1,11	0,53
	Kokes		Laubholzkohle	

	Bei heisser Luft.			
Teufe unter der Gicht:	3′	6′	3′	6′
Stickstoff	67,85	69,10	60,98	61,27
Kohlenoxyd	10,04	11,95	28,90	30,77
Kohlensäure	20,80	18,67	6,34	4,14
Grubengas	—	—	0,30	0,22
Wasserstoff	—	—	2,68	1,94
Schweflige Säure	1,31	0,99	0,80	1,66
	Kokes		Laubholzkohle	

Die Verbrennung ist demnach bei Kokes und heisser Luft am vollständigsten, viel unvollständiger (d. h. weniger Kohlensäure und mehr Kohlenoxyd erzeugend) bei Holzkohle und in der Kälte. Grubengas und Wasserstoff sind durch die Hitze aus dem unvollkommen verkohlten Brennmaterial, letzterer wohl auch aus (durch die glühenden Kohlen zersetzten) Wasserdämpfen entwickelt. Die Summe der unverbrannten brennba-

ren Gasbestandtheile steht bei Kokes und kalter Luft auf der Grenze der Brennbarkeit der Gichtgase, bei Holzkohle und heisser, mehr noch bei Holzkohlen mit kalter Luft über dieser Grenze; sie ist im Allgemeinen bedeutender als bei den Riechelsdorfer Oefen, und in einigen, besonders in dem zuletzt bezeichneten Falle dem der Eisenhohöfen gleich.

5. Verhüttung der Kupferschiefer zu Riechelsdorf in Kurhessen.

Beschaffenheit der Erze. Dieselbe grosse Formation, welche im Mansfeldischen den Rohstoff liefert, ist auch die Grundlage zu obwohl weniger bedeutenden Kupfergewinnungen an anderen Orten, so zu Thalitter im Grossherzogthum Hessen, besonders aber des merkwürdigen Betriebs zu Riechelsdorf. An diesem Orte sind es die unteren Schichten des Kupferschiefers und die oberen Schichten des darunter befindlichen sogenannten Grauliegenden, auf welche Kupferbergbau getrieben wird. Der Kupferschiefer liefert zweierlei Erze, zu oberst die „Noberge", die nicht mehr als 2 bis 3 Proc., und zu unterst die „Unterschiefer", welche 3 bis 4, seltener 6 bis 7 Proc. Kupfer zu geben pflegen; das Grauliegende giebt die „Sanderze". Buntkupfererz und Eisenkies sind die vorherrschenden Metallverbindungen dieser Gesteine; ausserdem finden sich noch Kupferkies, Rothkupfererz, Kupferglanz, Malachit, Kupferlasur, gediegen Kupfer, Rothnickelkies, Speisskobalt, Zinkblende, Bleiglanz, Molybdänglanz, Fahlerz und andere, mehr oder weniger selten eingesprengt. Silber enthalten die Erze nicht hinreichend, um die Scheidung desselben zu lohnen.

1. **Die Röstung.** Man beginnt die Arbeit mit dem Rösten der rohen Schiefererze in Haufen, indem man 5 bis 7000 Ctr. und mehr auf einen Kranz von Reissigholz stürzt. Das Feuer ergreift alsbald die an Bitumen reichen Schiefer, die dann 6 bis 10 Wochen von selbst fortbrennen. Dabei wird das Bitumen unter bedeutender Verminderung des Gewichts und Umfangs der Schiefer fast ganz zerstört, ebenso ein Theil des Schwefels als schweflige Säure entwickelt und — was der Hauptzweck war — das Eisen in Sauerstoffverbindungen übergeführt, wodurch es geneigt und geschickt wird in die Schlacke zu gehen.

2. **Die Roharbeit.** Die gerösteten Schiefer kommen zunächst unter Zuschlag von Sckwarzkupferschlacken zum Rohschmelzen in einen Schachtofen mit doppelter Spur oder Brillenheerd; wobei die Schmelzproducte abwechselnd 12 Stunden in dem einen, dann ebenso lange in dem anderen Vorheerd abziehen, also auch abwechselnd und ebenso lange eins von beiden Augen des Ofens geschlossen ist.

Wie aller Orten, so hat auch hier das Rohschmelzen wesentlich den

Zweck, die den Metallverbindungen anhängende Bergart nebst einem Theil des Eisens durch Verschlackung fortzuschaffen, während das nutzbare Metall als Schwefelverbindung in den Stein geht, der sich dann von selbst von der Schlacke abscheidet. In der That findet man in dem Vorheerde obenauf schwimmend die Schlacke, die in ihren verschiedenen Abänderungen als Rohschlacke, Schwiel und Schwielschlacke unterschieden wird; darunter den Rohstein und am Boden in der Regel eine Eisensau.

Die nähere Kenntniss dieser und aller folgenden Producte des Riechelsdorfer Processes verdankt man einer eingehenden und gediegenen Untersuchung von Genth[1]). Er fand in den Rohschlacken:

	Rohschlacke			Schwiel
	a.	b.	c.	d.
Kieselerde	48,23	44,47	51,44	45,41
Thonerde	6,51	12,96	19,32	18,11
Kupferoxyd	0,58	1,23*)		0,30
Molybdänoxyd, MO . .	Spur	0,38		0,25
Eisenoxydul	14,13	7,85	5,88	6,31
Kobaltoxyd	Spur	Spur		—
Nickeloxyd	Spur	Spur		—
Manganoxydul	0,65	0,30	0,89	0,84
Magnesia	3,35	7,00	1,40	7,15
Kalk	23,06	21,20	17,80	18,49
Kali	3,73	2,90	1,78	3,09
Natron	0,88	0,87	0,65	0,70
Schwefelkupfer, CuS . .	—	—	0,67	—
Schwefelmolybdän, MS_3 .	—	—	0,20	—
Schwefeleisen, FeS . . .	—	—	1,04	—
	101,12	99,16	101,07	100,65

*) Oxydul.

a. Pech- bis sammtschwarze Schlacke, von muschligem ins splittrige gehenden Bruch, nur in dünnen Splittern mit grünlichgrauer Farbe durchscheinend, nicht krystallinisch, specif. Gewicht 2,834. Schmilzt leicht vor dem Löthrohr und ist leicht in Salzsäure unter Bildung von Kieselgallerte aufschliessbar.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVII, S. 193.

b. Der vorigen ähnlich und von gleicher Eigenschaft, mit rothbraunen Adern durchzogen. Specif. Gewicht 2,683.

c. Rohschlacke, wie sie beim Zuschlag von Sanderzen erhalten wird. Eigenschaften wie Nro. 1, auch Ansehen, nur dass diese Rohschlacke voll Blasenräume ist, von der Grösse eines Hirsekorns bis zu der einer Bohne. Der Schwefel dieser Schlacke rührt, wie auch bei der Berechnung angenommen, von eingesprengten Schwefelmetallen her.

d. Schwiel. Man versteht darunter eine unreine Schlacke mit viel eingemengtem Kupferstein, welche sich am Rande des Heerdes ansetzt und beim nächsten Schmelzen wieder zugeschlagen wird. Der Schwiel ist krystallinisch körnig, von uneben-splittrigem Bruch, nur an den Kanten durchscheinend, von Perlmutter- bis Glasglanz, in Salzsäure aufschliessbar, wobei sich ein Theil der Kieselerde als Pulver abscheidet. Die analysirten Proben sind ausgesucht reine Stücke. Schmilzt vor dem Löthrohr zu einem flaschengrünen Glas. Specif. Gewicht 3,023.

Aus dem aus diesen Analysen berechneten Verhältniss des Sauerstoffs der Basen zu dem der Kieselsäure

	Sauerstoff der		
	Basen R_2O_3	Basen RO	Kieselerde
Schlacke Nro. 1.	3,04	12,11	25,05
„ „ 2.	6,05	11,32	23,10
„ „ 3.	9,02	7,58	26,72

ersieht man, dass die Rohschlacke, wie bei der wechselnden Beschaffenheit der Schiefer und Beschickung vorauszusehen, von ungleicher, auf keine bestimmte Formel zurückführbaren Zusammensetzung ist.

Unter Schwielschlacke versteht man ein inniges Gemenge von Schwiel und Rohschlacke mit Schwefelmetallen und Kohle in ganz unbestimmten Verhältnissen und von untergeordneter Bedeutung. Specif. Gewicht = 2,725.

Nach Abzug der Schlacken vom Heerd wird der Rohstein in Scheiben gerissen; das unterste im Heerd wird als ein Kuchen „Kupfersteinkönig“ ausgehoben. — Der Rohstein ist eine am frischen Bruch speisgelbe, an der Luft einen Stich ins Indigblaue und Kupferrothe annehmende krystallinisch körnige Masse, von Metallglanz und unebenem ins splittrige gehendem Bruch und voller Blasenräume mit Mooskupfer. Er ist in Salpetersäure löslich. Aus dem gepulverten Rohstein zieht der Magnet ein Schwefeleisen von der Farbe des Magnetkieses aus. Genth analysirte die oberste Scheibe und den König; jene hatte ein specif. Gewicht = 5,223, dieser = 5,147. Dabei ist auffallend, dass das specif.

Gewicht des Königs, der die unterste Stelle im Heerd einnahm, wirklich geringer ist als das der Scheibe von der Oberfläche.

	Rohstein	
	oberste Scheibe	König
Kupfer	42,95	43,81
Silber	—	0,09
Blei	1,21	0,87
Eisen	27,08	24,96
Nickel	0,57	1,14
Kobalt	Spur	Spur
Mangan	—	2,33
Calcium	0,44	0,96
Schwefel	28,29	26,57
	100,54	100,73

	Daraus berechnet Genth:			
	Schwefelmetalle	mit einem Schwefelgehalt von	Schwefelmetalle	mit einem Schwefelgehalt von
	Obere Scheibe		König	
Silber	—	—	0,09	—
Schwefelblei	1,40	0,19	1,00	0,13
Magnetkies, Fe_7S_8?	44,84	17,76	41,33	16,37
Schwefelnickel, NiS	0,88	0,31	1,76	0,62
Schwefelmangan, MnS	—	—	3,68	1,35
Halbschwefelkupfer	49,57	10,03	40,03	8,10
Metallisches Kupfer	3,41	—	11,88	—
	100,10	28,29	99,77	26,57

Die Eisensauen, wie sie im Vorheerd erscheinen, sind stahlgraue, ins Zinnweisse gehende, metallglänzende, feinkörnig krystallinische Massen von unebenem Bruch mit schaliger Absonderung, die sich in Salzsäure auflösen. Ebenso eine Probe aus dem Sohlstein des Schachtofens von gröberem Korn, stahlgrau, mit dem Unterschied, dass in den wenigen Blasenräumen sehr wenig haarförmiges Kupfer und metallisches Eisen in kleinen Octaëdern krystallisirt enthalten ist. Auch kleine runde Körner einer schwarzblauen Masse finden sich hier und da ausgeschieden, die wegen geringer Menge nicht näher untersucht werden konnten. Genth erhielt von einer Ofensau:

vom:	Sohlenstein	Vorheerd
Phosphor	1,04	0,04
Arsen	—	Spur
Kohlenstoff	0,73	1,12
Schwefel	0,59	0,31
Silicium	2,98	1,28
Aluminium	Spur	Spur
Eisen	86,64	84,24
Mangan	—	Spur
Nickel	Spur	
Kobalt	3,61	2,85
Molybdän	—	6,98
Kupfer	5,19	4,52
	100,78	101,34
Specif. Gewicht =	7,466	7,549

Während des Rohschmelzens findet Verflüchtigung von Zink, Arsenik, auch Blei, Wismuth und Antimon statt, die sich mit anderen verstäubten Stoffen im Hüttenrauch der Abzugsröhren des Ofens wiederfinden.

3. **Steinrösten.** Der Rohstein wird in Stücke zerschlagen und mit Kohlen gemengt auf einem Bett mit Reissholz in 9 bis 10 Feuern geröstet, jedesmal 4 Wochen lang. In dem fertig gerösteten Stein, dem Garrost, ist der Schwefel grösstentheils als schweflige Säure verflüchtigt und durch Sauerstoff ersetzt.

4. **Schwarzkupferarbeit.** Der Garrost kommt mit einer Beschickung von Rohschlacke in Krummöfen bei Holzkohle zum Durchschmelzen. Es fallen Schwarzkupfer, Spur- oder Dünnstein und Schwarzkupferschlacken.

Die Schwarzkupferschlacke besteht aus plattenförmigen Massen mit runzlicher Oberfläche, von körnigem zum Theil strahlenartig faserigem Gefüge; sie ist undurchsichtig, glasglänzend, zu Metallglanz neigend, magnetisch. Das specifische Gewicht der untersuchten Probe war 3,512, sie gab:

Kieselerde	31,72	Transport	83,90
Thonerde	2,83	Nickeloxydul, Manganoxydul	Spur
Kupferoxyd	1,07	Bittererde	3,86
Molybdänoxyd	0,23	Kalkerde	8,06
Eisenoxydul	47,80	Kali	3,68
Kobaltoxydul	0,25	Natron	1,26
	83,90	Summa	100,76

In dieser Schlacke verhält sich der Sauerstoff der Basen R_2O_3 zu dem der Basen RO und zu dem der Kieselerde = 1,30 : 15,67 : 16,48.

Der Spurstein bildet dünne, oberflächlich mit einer Kupferhaut überzogene krystallinische, sonst dem Rohstein sehr ähnliche Platten. Genth fand in einer Probe von 5,004 specifischem Gewicht: 61,26 Kupfer, 13,70 Eisen 4,11 Kobalt und 22,51 Schwefel, zusammen 101,58, neben Spuren von Nickel, Mangan und Calcium. Der Spurstein wird dem Rohstein zugesetzt und in 4 bis 5 Feuern geröstet.

Das Schwarzkupfer ist hellkupferroth ins Silberweisse, metallglänzend, äusserlich schwarz angelaufen, krystallinisch feinkörnig mit zähniger Oberfläche. Das Schwarzkupfer wird ebenfalls in Scheiben gerissen. Genth fand das specifische Gewicht der mittleren Scheibe = 7,305; in der oberen und in dem König, neben Spuren von Aluminium und Kobalt:

	Obere Scheibe	König
Kupfer	83,29	92,24
Silber	0,059	0,10
Blei	0,31	0,89
Eisen	1,66	1,41
Nickel	3,28	4,15
Calcium	0,05	0,13
Magnesium	0,01	Spur
Kalium	0,03	0,10
Schwefel	11,31	0,98
	100,00	100,00

5. **Garmachen.** Beim Garmachen werden die fremden Bestandtheile des Schwarzkupfers abgeschieden und bilden die Garschlacke oder „Garkrätze". Ein Theil des Nickels und zwar der grösste Theil, scheidet sich in der oberen Garkupferscheibe in Gestalt von unzähligen kleinen Octaëdern aus, welche Scheibe als Concentrationsproduct für dieses Metall angesehen werden kann. Man erhält neben dieser oberen Scheibe das gewöhnliche Garkupfer, in den folgenden Scheiben und dem Garkupferkönig, endlich die Garschlacke oder Garkrätze.

Die Garschlacke ist eine knollige blasige Masse von unebenem Bruch, krystallinisch undurchsichtig, von Glas- bis Metallglanz, eisenschwarzer Farbe und sehr magnetisch. Die Blasenräume enthalten Kupferkörner und Körner einer fast silberweissen Legirung von Kupfer und Nickel. Beim Auflösen der obersten Garkupferscheibe in Salpetersäure bleiben Nickeloxyd und Schlackenkörner, genau von dem Ansehen der Lapilli des Vesuv, übrig, welche äusserlich mit Krystallen von Nickeloxydul bedeckt sind. Genth fand in der:

	Kieselerde	Thonerde	Kupferoxyd	Molybdänoxydul	Eisenoxydul	Kobaltoxydul	Nickeloxydul	Kalk	Kali	Natron
a. Garkrätze . . .	7,88	0,81	1,26	2,36	82,49	Spur	3,59	1,70	0,31	0,25
b. Schlacke aus der obersten Scheibe	32,23	5,60	4,79	0,87	20,72	Spur	34,16	Spur	1,23	0,43

Es verhält sich der Sauerstoff der Basen zu dem der Kieselerde in a. wie 4,09 : 20,25 und in b. wie 2,62 (Thonerde) : 13,28 (übrige Basen) : 16,75.

Das Kupfer, wie es nach eingetretener Gare aus dem Heerd genommen wird, ist von sehr ungleicher Beschaffenheit.

Die oberste Scheibe besteht aus mehreren dünnen zusammenhängenden Blättern von hackig krystallinischem Bruch, von schwarzgrauer ins Rothe ziehender Farbe, ist spröde, pulverisirbar. Die Scheibe ist übersäet mit durchscheinenden, rubinrothen regelmässigen Achtflächnern, welche man früher für Kupferoxydul hielt, aber von Genth als das Nickeloxyd Ni O erkannt wurden. Sie betragen bis zu 20 Proc. des Gewichts der Scheibe und sind reines Nickeloxyd, frei von Kupfer, Kobalt und Arsenik. (Eine in jeder Beziehung analoge Kupferscheibe mit 11 Proc. kleinen braunschwarzen in Salpetersäure unlöslichen Krystallen von Nickeloxyd ist 1860 dem k. k. Generalprobiramt in Wien aus Tergove in der kroatischen Militärgrenze zugekommen.)

Die folgenden eigentlichen Garkupferscheiben sind dicker, von ausgezeichnet strahligem, krystallinisch-körnigem Gefüge von einer Unzahl offenbar durch Gasentwickelung entstandenen röhrenförmigen Löchern wie durchbohrt. Der Garkupferkönig ist eben so beschaffen und von hellkupferrother Farbe. Die Analyse ergab:

	Oberste Scheibe	Eigentliche Garkupfer-Scheibe	Garkupfer-König
Kupfer	83,90	99,31	98,97
Silber	Spur	0,10	0,13
Blei	0,60	0,21	0,07
Eisen	—	0,02	0,23
Nickel	1,10	0,28	0,27
Nickeloxydul	13,86	Spur	—
Calcium	0,10	0,03	0,04
Magnesium	0,12	0,01	Spur
Kalium	0,32	0,04	0,07
Schwefel	Spur	Spur	Spur
Schlacke	Spur	Spur	0,22
	100,00	100,00	100,00

Bei einer Probe von hammergarem Kupfer von Dillenburg im Nassauischen war, wie die Analysen[1]) zeigen, gerade die oberste Scheibe die reinste.

Im Schwarz- und Garkupfer von Riechelsdorf (Friedrichshütte) sind nur 2 bis 3 Loth Silber im Centner; die Prüfung der abgehobenen Scheiben auf ihren Silbergehalt erwies, dass dieser zwar schwankt aber sich nirgends anreichert oder scheidewürdig erscheint.

Noch ist zu bemerken, dass die Rohschlacke weitaus die strengflüssigste, die Schwarzkupferschlacke die leichtflüssigste und die Garschlacke von mittlerer Strengflüssigkeit ist.

Zuweilen findet sich in den Oefen für die Roharbeit eine Zinkblende mit Schwefeleisen, Schwefelkupfer und Schwefelbleigehalt; selten krystallisirter Schwefel und arsenige Säure, äusserst selten Realgar in prächtigen morgenrothen Krystallen. Alle diese Producte treten nur vereinzelt, in ganz geringen Mengen als Ofenbrüche auf.

Wie schon S. 356 erwähnt, hat Bunsen die Gichtgase der Schmelzöfen auf Friedrichshütte untersucht und zwar bei Speisung mit heisser und mit kalter Luft, ferner bei Kokes, bei Holzkohlen und einem Gemisch von beiden (4 : 1). Er fand Volumprocente:

Art des Brennstoffs:	Koke	Koke mit Holzkohle	Holzkohle	Holzkohle	Koke	Koke mit Holzkohle	Holzkohle	Holzkohle
Pressung (in Linien Wassersäule) des Windes	18	18	17	19	19	18½	18	19
Temperatur 0° C. des Windes	135	123	125	10	143	135	155	10
Temperatur d. Gichtgase „	300	250	200				280	285
Tiefe unter der Gicht, Fuss	6	5	5	5	12	12½	12	12
Stickstoff	68,45	68,31	66,94	67,97	70,52	68,99	66,74	64,66
Kohlenoxyd	13,62	17,19	18,03	19,07	2,79	0,61	5,52	11,05
Kohlensäure	11,81	10,62	10,67	7,41	21,03	23,42	18,30	20,11
Grubengas	2,63	2,81	3,49	3,77	1,47	5,86	2,07	0,53
Wasserstoff	1,94			0,92	3,17		6,98	3,44
Schweflige Säure . .	1,55	1,07	0,87	0,86	1,04	1,12	0,48	0,21

Der Verlust an Kohlenstoff macht diesen Analysen zufolge ⅔ bis ½ der verbrauchten Quantität überhaupt aus. Die Summe der brennbaren

[1]) S. die Zusammenstellung der Analysen von käuflichen Kupfersorten weiter unten.

unverbrannten Gase beträgt 18 bis 24 Proc., welcher Betrag die Grenze der Brennbarkeit des Gemisches bezeichnet, wie denn in der That einige brennen, einige nicht.

6. Verhüttung der Kupfererze am Ural in Russland.

Das Eigenthümliche der russischen Kupfergewinnung am Ural liegt darin, dass die dortigen Erze das Kupfer zugleich als Schwefelverbindung (Kies) und zugleich als Sauerstoffverbindung (ockrige Erze) enthalten. Solche Erze sind vom hüttenmännischen Gesichtspunkt wie reine kiesige, aber bis zu einem gewissen Grade geröstete Erze zu betrachten. In diesem Sinne werden sie in der That bei der Kupferarbeit behandelt und auf den Gehalt an Sauerstoffverbindungen zunächst keine Rücksicht genommen.

Kupferarbeit der Perm'schen Hütten.

Nach Rose sollen die kupferführenden Schichten von Perm dem Weissliegenden angehören, sie bestehen aus einem thonigen bituminösen Schiefer und dem darunter liegenden Sandstein, einer Art Conglomerat mit einem mergelartigen Bindemittel. Der dunkelfarbige schieferige Thon enthält eingesprengte Körner von Kupferglaserz und Schichten von Kupferkies; auch Malachit und Lasur finden sich den Schichtungslinien entlang. Ebenso bei dem Sandstein neben vanadinsaurem Kupfer und, obwohl viel seltner, Kupferglaserz, Kupfer- und Schwefelkies, endlich gediegen Kupfer. Auch ist der Sandstein mehr oder weniger mit Chrysocolla und Kupferglaserz imprägnirt.

Das Ausbringen an Kupfer aus dieser Art von Kupferschiefern, in denen Choubine [1]) in zwei Proben fand:

Kupferoxydul	23,08	2,50
Vanadinsäure	—	0,53
Kieselerde	34,91	53,15
Thonerde	3,46	5,24
Eisenoxydul	1,23	4,19
Eisenoxyd	0,23	0,39
Manganoxyd	Spur	Spur
Kalk	5,87	8,94
Bittererde	4,09	5,77
Kali	0,38	0,84
Schwefel	0,13	0,59
Bitumen	4,47	3,09
Kohlensäure	12,66	9,33
Wasser	7,08	2,90
	97,59	97,46

[1]) Choubine im Annuaire du Journal des Mines de Russie, St. Petersbourg 1840, S. 250 ff. — Ebend. 1841 S. 319, und 1842, S. 184. — Einige Analysen sind in

ist auf $2^1/_2$ Proc. anzuschlagen. Sie werden auf den Hütten Jougovsk und Motovilikhinsk bei Holzkohle mit Zuschlag von 30 Proc. Dolomit in Schachtöfen verschmolzen, ähnlich denen von Atvidaberg, von folgenden Dimensionen in Metern:

Tiefe des Schachtes im Ganzen	4,44
Weite desselben bei der Gicht	0,62
Querschnitt der Rast	1,07×1,24
„ des Heerdes	1,07×0,62
Tiefe des Heerdes	0,71
Grosse Axe des halb-elliptischen Vortiegels	0,31
Kleine „ „ „ „ . .	0,26
Tiefe „ „ „ „ . .	0,33

Die Menge der täglich durchgesetzten Erze wechselt von 3700 Kilogr. bis 4500 Kilogr. Die Schmelzproducte, die man alle 24 Stunden einmal abzustechen pflegt, sind dreierlei: zu oberst Schlacken, dann kupferhaltiges Roheisen, zuletzt Schwarzkupfer.

Die gutgeflossenen Schlacken, bei denen der Sauerstoff der Kieselerde das Doppelte von dem der Basen sein soll, hat ein specifisches Gewicht von 2,78 bis 2,31.

Das Schwarzkupfer enthält durchschnittlich 90 Proc. Kupfer bei einem specifischen Gewicht, welches je nach dem Eisengehalt von 7,811 bis 8,097 wechselt. Choubine fand in einer Probe:

Kupfer	Eisen	Vanadium	Kohlenstoff	in Summa
90,52	6,17	1,21	0,94	98,84

Wie man sieht ist der Betrag des Kohlenstoffs ungewöhnlich hoch; er beträgt 15 Proc. des Eisens; auch wenn man dieses Metall mit 5 Proc. Kohlenstoff als Spiegeleisen berechnet, so bleiben noch 0,7 Proc. für das Kupfer, was weit mehr ist, als nach wohlbegründeten Erfahrungen je damit verbunden gefunden wurde. Das Schwarzkupfer wird in einem Spleissofen, d. h. in einen liegenden Flammofen mit Gebläse gar gemacht, dessen Düse bei 4 Centimeter Weite in der Minute $6^1/_3$ Cubikmeter Wind von 3 Centimeter Quecksilberdruck liefert. In diesem Spleissheerd werden 1965 Kilogr. Schwarzkupfer auf einmal eingesetzt und niedergeschmolzen. Während der ganzen Gararbeit streut man kieseligen Sand auf die Oberfläche des Metallbades und lässt die damit erzeugten Schlacken ununterbrochen durch einen Einschnitt des Heerdes abfliessen, etwa wie die Glätte durch die Glättgasse beim Abtreiben. Das gewonnene Garkupfer wird in Scheiben gerissen. Choubine fand in einer angeblich von Zinn, Antimon und Arsen freien Probe:

Kupfer	Kupferoxydul	Vanadium	Eisen	Zusammen
Proc. 96,54	1,41	0,21	0,78	98,94

diesen Abhandlungen sehr abweichend angegeben; die der vorstehenden Darstellung sind der Abhandlung von 1841 entnommen.

Der Eisengehalt ist auffallend und wohl nur ausnahmsweise so hoch. Die Garkupferscheiben werden in einem gewöhnlichen kleinen Garheerd hammergar gemacht und in Barren gegossen.

Das dritte, sehr merkwürdige Product des Perm'schen Schmelzprocesses, was man als kupferhaltiges Roheisen bezeichnet (*loupes cuivreuses*) unterscheidet sich von den Eisensauen des deutschen Processes, mit denen es einige Analogie hat, durch die Abwesenheit des Molybdän und den höheren Kupfergehalt. Eine von Choubine untersuchte Probe war weiss, äusserst hart, so dass sie mit Leichtigkeit Glas ritzte, von 7,432 specif. Gewicht. Der Bruch, auf dem sich eingesprengte Kupferkörner unterscheiden liessen, war eben, das Gefüge körnig. Sie enthielt:

		Transport	91,49
Eisen	75,97	Calcium	0,95
Kupfer	12,64	Magnesium	0,78
Vanadium	1,99	Silicium	2,51
Thonerde	0,89	Kohlenstoff	3,03
	91,49		98,76

Man ist geneigt, die Härte dieses Erzeugnisses dem Vanadiumgehalt zuzuschreiben. In Ermangelung von Kupfer- oder Schwefelkies, pflegt man es auf eine eigenthümliche Weise zu Gute zu machen, indem man es in Scheiben reisst und diese in einem mit Thon und Sand ausgeschlagenen Garheerd mit Holzkohle schichtet, worauf man sie niederschmilzt. Der Zweck ist, das Eisen durch Oxydation mittelst Verschlackung — wozu die Kieselerde theils aus dem Metall theils aus der Heerdmasse entnommen wird — vom Kupfer abzuscheiden. Nach obiger Analyse des kupferhaltigen Roheisens müssen auf diese Art, um 1 Theil Kupfer abzuscheiden, über 7 Theile Eisen verschlackt werden, wozu das Silicum des Metallgemisches nicht zureicht, sondern noch sehr reichlich die Kieselerde des Heerdbeschlags herhalten muss. In der That erhielt man bei einem solchen Schmelzen im Garheerd aus 491 Kilogr. kupferhaltigem Roheisen in 12 Stunden 564,9 Kilogr. Schlacken und 73,5 Kilogr. Schwarzkupfer. Dieses letztere wird wie gewöhnlich hammergar gemacht.

In einer Probe der Schlacke von 4,070 specifischem Gewicht fand Choubine:

Kieselerde	18,15	Transport	95,58
Vanadinsäure	1,57	Kupfer (Oxydul?)	0,40
Thonerde	0,36	Kalk	1,97
Eisenoxydul	75,50	Bittererde	1,03
	95,58	Summa	98,98

Der Sauerstoff des Eisens ist das Doppelte von dem der Kieselerde in dieser Schlacke. Sie enthält das Kupfer in Körnern eingeschlossen; wenn sein Betrag $^1/_2$ Procent übersteigt, so schmilzt man sie im Rohofen mit sonstigen kupferhaltigen Schlacken, Garschlacken und einem Zuschlag

von Rohschlacke durch, wobei zwei Producte gewonnen werden, eine neue Schlacke und ein neues kupferhaltiges Roheisen (*loupe cuivreuse*).

Die Schlacke bestand bei 3,27 specifischem Gewicht aus:

Kieselerde	31,61	Transport	91,39
Vanadinsäure	1,30	Kupfer (Oxydul?) . . .	0,91
Thonerde	1,48	Kalk	4,24
Eisenoxydul	57,00	Bittererde	1,58
	91,39		98,12

so dass der Sauerstoff der Basen dem der Kieselerde gleichkommt. Diese Schlacke besitzt einen Gehalt von beinahe einem ganzen Procent Kupfer, während nach oben schon $^1/_2$ Procent genügen würde, sie ausbringewürdig zu machen.

In dem kupferhaltigen Roheisen, dessen specifisches Gewicht von 6,438 bis 6,672 wechselt, ist das Kupfer mechanisch eingesprengt und kann bis zu 30 Proc. betragen. Dass sein Gehalt nicht immer so hoch steigt, ergiebt nachfolgende Analyse, wonach eine Probe enthielt:

Eisen	76,30	Transport	96,75
Kupfer	19,90	Silicium	0,83
Vanadium	0,12	Kohlenstoff	0,73
Aluminium	0,43	Anhängende Schlacken .	3,33
	96,75		101,64

Es ist auffallend, dass man die schmelzwürdige Schlacke aus dem kupferhaltigen Roheisen nicht, wie so nahe liegt, als Zuschlag bei der Roharbeit zu Gute macht. Nach Choubine soll dies darum nicht geschehen, weil diese Schlacke in Folge ihrer Zusammensetzung allzusehr die Bildung des kupferhaltigen Roheisens begünstige, indem sie einerseits vermöge ihrer Zusammensetzung beim Schmelzen die Hälfte des Eisenoxyduls abscheide und diese Abscheidung andererseits durch die Gegenwart des Kalks und der Bittererde vermehrt werde. Ersteres ist mit der Erfahrung nicht im Einklang, letzteres mit der Thatsache im Widerspruch, dass man ja das aus Sandstein bestehende Erz ohne Nachtheil mit einem Zuschlag von 30 Proc. Dolomit verschmilzt.

Ein Bericht von Rivot[1]) über die Verhüttung der Perm'schen Sandsteine nach Mittheilungen von le Play weicht in mehreren Punkten von der Darstellung Choubine's ab.

Nach ihm schlägt man beim Rohschmelzen neben Dolomit noch 25 bis 30 Proc. Rohschlacke zu und soll bei gutem Gang das kupferhaltige Roheisen nicht über 3 Proc., und die Schlacke von diesem Schmelzen, wie sie in den Vorheerd abfliesst, nicht mehr als 0,003 Proc. Kupfer enthalten; nur die beim Ablassen des Kupfers mitrinnende Schlacke führe mehr Kupfer in Körnern und werde wieder mit geschmolzen. Man pflege das Kupferroheisen in einem Kupelofen (wie sie zum Umschmelzen

[1]) Principes généraux du traitement des Minérais Métalliques. Paris 1859. T. I, p. 86.

des Roheisens gebraucht werden) durchzusetzen und lasse es eine Stunde lang in ruhigem Fluss. Nach Ablauf dieser Zeit haben sich zwei Schichten geschieden, eine Schicht von sehr eisenhaltigem Schwarzkupfer (mit 10 bis 15 Proc. Eisen- und Kohlenstoff) und eine von etwas kupferhaltigem Roheisen. Man sticht zuerst das Schwarzkupfer ab, dann das Eisen, welches zu Nebenzwecken Verwendung findet.

Bei der Beschreibung des Garmachens giebt Rivot ferner an: „Sobald das Metall nahezu niedergeschmolzen, unterbricht man die Oxydation durch Abstellen des Windes und giebt etwas kies- (kupfer- oder schwefel-) und kieselerdehaltiges Flussmittel in den Heerd. Die diesen Kiesen anhängende Gangart dient zur Verschlackung des oxydirten Kupfers und Eisens, während sich der überschüssige Schwefel mit diesen Metallen zu Einfachschwefeleisen und Halbschwefelkupfers verbindet.“ Nach etwa drei Stunden zieht man die gebildete Schlacke ab und lässt das Gebläse an, um das Garmachen zu Ende zu führen. Nach Choubine soll der Rohstein, wie solcher mit einem Gehalt von 50 Procent Kupfer beim Verschmelzen gewisser Erze zuweilen auftritt, seiner geringen Menge wegen beim Garmachen statt Kies verwendet werden.

Die Theorie des Perm'schen Kupferprocesses ist äusserst einfach. Die Erze enthalten das Kupfer fast ganz als kohlen- und kieselsaures Salz. Kohlensaures Kupfer reducirt sich bei Gegenwart von Kohle oder in einer Atmosphäre von Kohlenoxyd in der Hitze zu metallischem Kupfer; dasselbe thut kieselsaures Kupfer unter gleichen Umständen bei Gegenwart von Kalk. Diese Bedingungen wirken nun auf die Erze bei ihrem Niedergang im Schachtofen ein, es wird daher ihr ganzer Kupfergehalt reducirt, aber unvermeidlich auch ein Theil des beträchtlichen Eisengehaltes. Daraus, dass das reducirte Eisen in Roheisen übergeht, lässt sich schliessen, dass die Temperatur bedeutend über das Maass des zur Reduction des Kupfers nothwendigen hinausgeht. Uebrigens trägt die Gegenwart des metallischen Eisens wesentlich zur vollkommenen Abscheidung des Kupfers bei.

Insofern die Perm'schen Erze ausserordentlich arm und doch schmelzwürdig sind, dürfte die folgende Aufstellung von Choubine über die ökonomischen Einzelnheiten von Interesse sein:

(1 Pud russ. = 16,372 Kilogr.; die Kohlen sind eigentlich nach Korob angegeben, 1 Korob-Kohle = 20 Pud = 800 Pfd. russ.; das Holz nach Cub. Sagenen, 1 Cub. Sagene = 2,1336 Cub. M.)

		Pud russ.	Kupfergehalt Proc.	
Geschmolzen in 6 Schachtöfen in 40 Tagen	Dolomit	60000		Die Schlacken fliessen leicht und gaben beim Probiren auf trocknem Wege nur Spuren von Kupfer, allein bei der Mangelhaftigkeit der angewandten Probe auf trocknem Wege ist damit die Abwesenheit eines höheren Kupfergehalts nicht erwiesen. Die per Minute dem Ofen zugeführte Windmenge war 9,64 Cubikmeter.
	Erze	18000	2,5	
Producte erhalten	Schwarzkupfer .	1470	90,0	
	kupferhaltiges Roheisen . . .	615	15,0	
	Rohstein . . .	30	50,0	
	kpfrh. Schlacke	450	0,3125	
		2565		
Verlust an Kupfer von der in den Erzen etc. enthaltenen Menge		—	4,556	
Erz geschmolzen, per Ofen und Tag		250	—	
Holzkohle, verbraucht zu obiger Erzmenge		47000	—	

Verschmelzen der aus dem kupferhaltigen Roheisen gewonnenen Schlacken in 6 Schachtöf. (vor dem Ausblasen derselb. für Ausbesserung) in 36 Stunden	Schlacke wie hierneben	1800	1,5	Die Kosten der Förderung der Erze und Fracht bis zur Hütte betragen für 100 Pud 28,892 fc.; die Schmelzkosten für ebensoviel Erz 13,372 fc.
	Kupferhaltige Rohschlacken	1800	0,3	
		3600		
Erhaltene Producte, kupferhaltiges Eisen		120	27,0	
Verlust an Kupfer		—	0,689	
Verbrauch an Holzkohle . . .		1620	—	

	Pud russ.	Kupfergehalt Proc.	
Schmelzen der Garschlacke im Schachtofen, in 42 Tagen: Garschlacken	9000	5,0	
Kupferhaltige Rohschlack.	9000	0,3125	
	18000		
Schwarzkpfr.	450	90,0	
Kupferhaltig. Roheisen	250	15,0	
	700		
Verlust an Kupfer		2,277	
Holzkohle verbraucht	7700	—	
Verschmelzen von Schlacken aus kupferhaltigem Roheisen in 1 Schachtofen und 42 Tagen: Schlacken wie hierneben	7500	1,5	
Kupferhaltige Rohschlacken	7500	0,3125	
	15000		
Producte: kupferhaltig. Roheis.	4500	30,0	
Verlust an Kupfer	—	0,708	
Verbrauch an Holzkohle	6000	—	
Verschmelzen von kupferhaltigem Roheis. im Garheerd in 10 Tag.: kupferhaltiges Roheisen	300	15,00	Die Kosten beliefen sich für 100 Pud auf 11,80 fc.
Producte: Schwarzkupfer	44	90,00	
Schlacke	345	1,50	
Verlust an Kupfer		1,00	
Verbrauch an Holzkohle	135		
Verschmelzen des kupferhaltigen Roheisens i. Garheerd in 10 Tag.: kupferhaltiges Roheisen	300	30,00	Dieses kupferhaltige Roheisen ist dasjenige, welches in der vierten Abtheilung von oben erhalten wird.
Producte: Schwarzkupfer	95	90,0	
Schlacken	260	1,5	
Verlust an Kupfer		0,666	

		Pud russ.	Kupfergehalt Proc.	
Garmachen im Heerd in 13½ Tag.	Schwarzkupfer . .	2625	90,0	Nach Choubine ist es billiger, das Kupfer im Spleissofen bei Holz, als im Garheerd bei Kohlen gar zu machen. Denn man verbraucht zu 100 Pud beim Garmachen ⅓ C. Sagenes Holz, welche 25 Pud Kohle entsprechen, während man beim Hammergarmachen, obwohl das Kupfer dann leichter schmilzt, 70 Pud Holzkohle braucht.
Producte . . .	Garkupfer .	2360	97,5	
	Garschlacke	550	5,0	
	Gekrätze .	2,5	95,0	
	Heerd, kupferhaltiger	13	3,8	
Verlust an Kupfer			1,3	
Verbrauch an Holz, in Cubikmeter		(19,73)		
Hammergarmach. des Garkupfers im Garheerd in 10 Tagen	Garkupfer	1250	97,5	Kosten des Hammergarmachens von 100 Pud = 19,60 fc.
Producte	Garkupferbarren .	1216,3	99,5	
	Gekrätze .	(5 Pfd.)	99,5	
	Schlacken	41,3	5,0	
Verlust an Kupfer		—	0,126	
Verbrauch an Holzkohle . . .		875	—	

Auch die übrigen Hütten des Ural, so die zu Nischnetagilsk und die von Bogoslowsk, verschmelzen aus kiesigen und ockrigen gemischte Erze. An dem letzteren Orte brechen die kiesigen (Kupferkies, Kupferglanz) mit Kalk, die ockrigen (Malachit etc.) mit Quarz. Nach Maassgabe dieser Beschaffenheit gattirt, und der Roharbeit im Schachtofen unterworfen, geben sie einen Rohstein, der (nach vorhergegangener Röstung) in einem Flammofen (Spleissofen) vor dem Gebläse umgeschmolzen und gleich auf Garkupfer verarbeitet und gargemacht wird.

7. Das Kernrösten zu Agordo.

Das „Kernrösten" beruht auf der Beobachtung, dass wenn man arme etwa 1 bis 2 Proc. Kupfer haltende Schwefelkiese in faustgrossen Stücken röstet, eine ungleiche Vertheilung des Kupfers Platz greift; es bildet sich ein „Kern" aus Schwefel, Eisen und Kupfer, in welchem dieses letztere Metall sich zum bei weitem grössten Theil anhäuft, umgeben von einer porösen Schale von Eisenoxyd, welches nur noch wenig Kupfer, höchstens 1 Proc. als Vitriol, enthält. Von dieser Anreicherung lässt sich prak-

tisch Nutzen ziehen, indem der kupferreiche Kern und die kupferarme Schale sich ohne Schwierigkeit von einander trennen lassen, was in der Ausübung von Hand geschieht.

Die Praxis der Ausbeutung geringhaltiger Erze durch das Kernrösten ist sehr alten Datums; sie ist heut zu Tage noch in Norwegen, zu Mühlbach in Tyrol, und zu Agordo in den Alpen des venetianischen Gebiets im Gang; an diesem letztern Ort, wo sie 1692 ein Preusse Namens Weyberg einführte und schon Swedenborg[1]) 1734 beschrieb, ist sie im grössten Maassstab und am besten im Betriebe. Der Verfasser verdankt dem Director der dortigen Hütten, Lürzer, sehr interessante Mittheilungen und Abbildungen über die fortschreitende Entwickelung der Kerne und einige andere Punkte des Betriebes, welche im Folgenden aus anderen Quellen, insbesondre aus N. Hatson's[2]), theilweise auch aus G. Werther's[3]) Beschreibung der Kupfergewinnung zu Agordo ergänzt sind.

Die zu Agordo verhütteten Erze finden sich nesterweise in sehr grossen Massen in einem Schiefer des ältesten Flötzgebirgs, in Gestalt von messinggelben, derben Kiesen von körnigen stahlartigem Bruch, die zwar dem Ansehen nach frei von Bergart erscheinen aber sehr fein eingesprengten Quarz enthalten. Sie ergaben

Kupfer	1,60
Eisen	43,15
Schwefel	50,25
Quarz	5,00
	100,00

Der Kupfergehalt, der nach Lürzer im Durchschnitt etwas höher, nämlich 2 Proc. ist, schwankt ungewöhnlich, indem er zuweilen gänzlich fehlt und wieder die Höhe von 25 Proc. erreicht. Nach Lürzer sind diese Erze als ein inniges Gemenge von Schwefelkies, Magnetkies und Kupferkies in wechselnden Mengen zu betrachten, aber sie führen auch etwas Zinkblende, hier und da Bleiglanz, besonders auch Arsen und Antimon ($2^1/_2$ Proc.), während andererseits das Vorkommen von Kobalt in den aus den Schalen gewonnenen Vitriollösungen, sowie des Zinns im erzeugten Kupfer, das Vorhandensein von Verbindungen auch dieser beiden Metalle nachweist.

Die in faustgrossen Stücken zerschlagenen Erze werden in fünf Gattungen gesondert: 1. in unhaltige Schwefelkiese, die man wegstürzt, 2. in arme Erze unter $1^1/_2$ Proc. Kupfer, 3. in gute mit $1^1/_2$ bis 4 Proc. 4. in reiche von 4 bis 8 Proc. Kupfer und mehr; endlich 5. in bleiglanzhaltige. Man erhält von 100 Thle. 51,6 Proc. arme, 46,1 Proc. gute und nur 2,2 Proc. reiche Erze.

---

[1]) Regnum subterraneum, sive minerale de Cupro, 1734. p. 144.

[2]) Haton, sur les Etablissements d'Agordo (Haute Vénétie) in Annal. d. Min. [5.] T. VIII, p. 416. — [3]) Erdm. Journ. pr. Chem. T. LVIII, p. 321.

Die guten und armen Erze allein unterwirft man — in Haufen oder in Stadeln — dem Kernrösten. Die reichen Erze werden beim Verschmelzen der Kerne unmittelbar zugesetzt.

Die Haufen sind abgestutzte Pyramiden von länglich viereckiger Grundfläche, am Fuss 6 Meter, oben 2,5 Meter dick bei unbestimmter Länge und fassen durchschnittlich über 200,000 Kilogr. rohes Erz. Vor der Errichtung dieser Haufen gräbt man den Boden auf 1,3 Meter aus und füllt diese Vertiefung mit ausgelaugten Schalen aus. In der Richtung der Länge theilt man den Haufen durch 4 oder 5 in Abständen eingeschaltete geneigte Zwischenlagen von Schliech in Abtheilungen, um dem Durchgang der Luft von der Seite entgegenzuwirken. Von aussen überzieht man das Ganze mit einer 12 bis 15 Decimeter starken Schicht von ausgewaschenen Schalen. Am Boden gegen die Ecken des Haufens legt man beim Aufschichten Holzblöcke ein, die man nachher zurückzieht, um die so geformten Höhlungen mit Spänen und kleinem Holz zum Anzünden auszufüllen, welches nunmehr erfolgt.

Nach einigen Stunden ist das Holz abgebrannt, und die Erze haben Feuer gefangen. Man verschliesst alsdann die Zündlöcher und lässt das Feuer sich allmälig durch den ganzen Haufen verbreiten, was auf Kosten des Schwefels der Erze ohne weitere Dazwischenkunft von Brennstoff geschieht, aber eine Reihe von Monaten in Anspruch nimmt. Ein Theil des Schwefels verbrennt, ein anderer Theil sublimirt und verdichtet sich an der kälteren Oberfläche des Haufens. Wenn auch diese heisser wird, nach 5 bis 6 Wochen, so beginnt der Schwefel dort zu schmelzen und kann gesammelt werden. Zu dem Ende macht man da, wo sich der meiste Schwefel zeigt, halbrunde Vertiefungen etwa $^1/_4$ Meter weit, aus denen man ihn täglich mit Löffeln ausschöpft und in Holzformen zu Stangen giesst. Nach einiger Zeit beginnt die Sammlung des Schwefels zu stocken, wegen Zusammenbacken der Wände der Sammelbecken, die man ausbricht und frisch macht. Der so gewonnene Schwefel beträgt nicht mehr als 0,2 Proc. des Erzes oder 0,4 ihres Schwefelgehaltes, was immerhin 4000 Kilogr. bei einem Haufen obiger Grösse entspricht.

Nach 8 bis 10 Monaten, d. h. wenn die Entwickelung der schwefligen Säure gänzlich aufhört, ist der Haufen gar und wird nach einem weiteren Monat Abkühlung auseinander geworfen und zur Handscheidung der Kerne abgeliefert.

Seit 1853 sind die Steirischen Stadeln Fig. 112, 113 und 114 von Lürzer eingeführt und haben sich weit besser als die Haufen bewährt. Sie bestehen nach dieser von Haton entnommenen Abbildung aus einem langen, oben offnen durch ein Bretterdach vor dem Regen geschützten Mauerviereck. Der Boden dieses Vierecks ist nicht eben, sondern aus sehr flachen vierseitigen Pyramiden zusammengesetzt, deren Seiten *d d d d* in der Spitze *b* zusammenlaufen; auf diese Weise wird der im Innern des Stadels verdichtete Schwefel den Rinnen *cc* zugeführt, die ihn nach aussen in die Gruben *d* leiten. So wie hier durch Rinnen am Boden für die Ab-

leitung des Schwefels gesorgt ist, so ist dies in ähnlicher Weise durch die Mauereinschnitte *ee* mit den zugehörigen Canälen in den Mauern für die

Fig. 112.

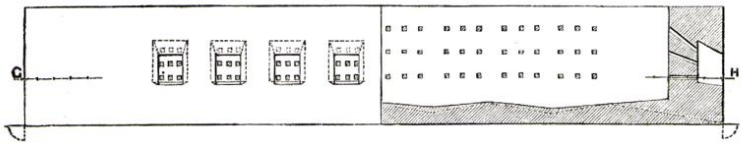


Fig. 113.

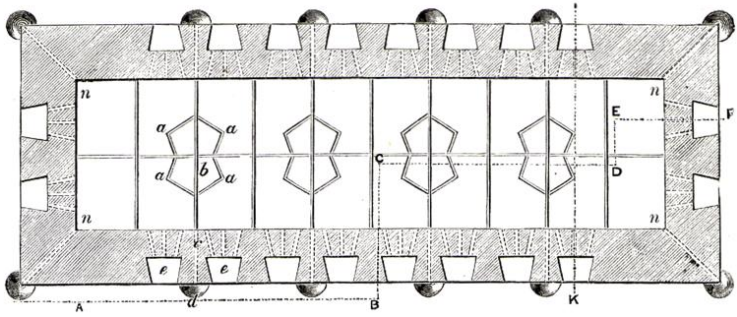
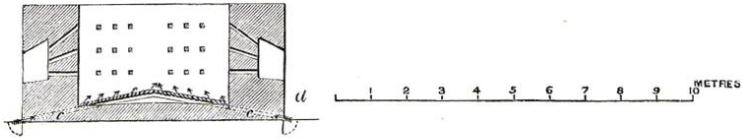


Fig. 114.



oberen Regionen des Ofens der Fall. Ausser der Ableitung des Schwefels [1]) vermitteln diese Canäle auch den Zugang der atmosphärischen Luft zur Unterhaltung des Röstprocesses. Die Canäle *nnnn* an den vier Ecken dienen zum Anzünden der Erze.

Beim Beschicken der Stadel beginnt man damit, das erforderliche Holz in den 4 Ecken zum Anzünden zu legen und die verschiedenen Rinnen mit flachen Kieselsteinen zu überdecken. Alsdann baut man auf die Höhepunkte *d* der Boden-Abtheilungen eine Art Kamin von Erzstücken mit einem Mörtel aus Schliech und Wasser, aber lückig, so dass die innere Seite frei mit der Aussenseite communicirt und eine möglichst gleiche Vertheilung der von aussen zutretenden Luft gesichert ist. Man füllt

[1]) Der Schwefel wird zuerst vom Boden des Stadels, später allmälig in den oberen Schichten ausgetrieben. Gegen Ende sammelt man noch Schwefel in Vertiefungen der Kiesdecke ganz wie bei dem Haufen. Der rohe gesammelte Schwefel muss in eisernen Kesseln 3 Ctr. auf einmal geschmolzen und längere Zeit zum Absetzen der Unreinigkeiten flüssig erhalten werden, worauf er in Formen ausgegossen wird. Der gereinigte Schwefel beträgt 1,1 Proc. des Erzes oder 2,2 Proc. ihres Schwefelgehaltes.

nunmehr den ganzen Raum zwischen Kaminen und Mauern mit dem Erz in Stücken aus, aber mit der Vorsicht, dass Schichten von gröberen und kleineren Stücken abwechseln und von Zeit zu Zeit eine Zwischenlage von kleinem Holz angebracht ist, um das Feuer rascher zu verbreiten. Es bleibt nach diesen Vorbereitungen nur noch übrig, die eine Seitenmauer wieder aufzubauen, die man zum Behuf des Ausfahrens der vorhergehenden Beschickung theilweise abträgt, worauf man anzündet. Ein Stadel, dessen Länge übrigens willkürlich ist, fasst in der Regel über 300,000 Kilogr. Erz, dessen Röstung 5 bis 6 Monate erfordert.

Das aus dem Stadel nach vollendeter Röstung und Abkühlung ausgefahrene Erz wird durch Kinder von Hand geschieden, d. h. die Erzstücke zerschlagen und die Kerne (tazzoni) von der Schale getrennt. Es muss mit Aufmerksamkeit geschehen, denn das Kupfer jedes Kernes, welcher in den Schalen bleibt, geht vollständig zu Verlust; umgekehrt ist es ebenso von Wichtigkeit keine Schalen bei den Kernen zu lassen, weil sie unnütz die Schmelzkosten vermehren. Man erhält bei richtigem Verfahren 13 Proc. Kerne[1]) und 87 Proc. Schalen. Von den Kernen sind 89 Proc. reich und nur 11 Proc. arm; der Kupfergehalt dieser verschiedenen Scheideproducte wird angegeben, der

guten Kerne zu	. . .	5,02 Proc.	
armen „ „	. . .	3,45 „	
Schalen „	. . .	0,7 „	(berechnet)

Der Verbrauch an Holz ist 0,918 Cubikfuss auf die Tonne; die Bedienung der Röstöfen erfordert 7 Mann, welche Stückzahlung erhalten, und 121 Scheidejungen, die täglich jeder 1 Ctr. liefern müssen.

Nach D. Forbes erhält man in Norwegen, wo man Erze von $^1/_2$ bis 1 Proc. Kupfer verröstet, Kerne von 7 bis 15 Proc. Kupfergehalt.

Der Verlust auf 100 Theile Kupfer in allen Operationen zusammen, berechnet sich in Agordo auf 7,214 Proc. oder $^1/_{14}$ des Gehaltes.

Die Veränderungen, welche in einem Erzstücke nach und nach während des Röstens vor sich gehen, sind sehr sorgfältig von Lürzer studirt worden. Er unterscheidet wesentlich vier verschiedene Stufen:

Erste Stufe. Wenn man ein Stück Erz nach der ersten Woche aufschlägt, so zeigt der Bruch zwischen dem unveränderten Erz im Innern und einer braunrothen Hülle aussen, eine dünne mehr oder weniger zusammenhängende Schicht, welches in Glanz, in Ansehen und im höheren Kupfergehalt von dem unveränderten Kies abweichend, sehr dem Kupferkies ähnelt. Die Fig. 115 stellt eine Probe vom achten, Fig. 116 vom zehnten Tag dar.

[1]) Petherick versichert als Augenzeuge, dass in einem spanischen Hüttenwerk grosse Quantitäten von kupferhaltigen Kiesen gewonnen und geröstet werden um Vitriol zu machen. Man lauge die ungeschiedenen gerösteten Erze aus und stürtze nachher die Kerne sammt Schalen über die Halde. Allerdings sind die Kerne der dem Verfasser zu Gesicht gekommenen Proben von jener spanischen Hütte etwas klein.

Zweite Stufe. Zwischen dem Rest des unveränderten Erzes in der Mitte und der braunen Hülle beobachtet man zu diesem Zeitpunkt — etwa die Mitte der Röstung — nunmehr dreierlei aufeinanderfolgende Schichten: zunächst um das unveränderte Erz dieselbe Schicht, die sich schon in der ersten Stufe bildet, dann eine Schicht von höherem Glanz und röthlicher Farbe, dem Buntkupfererz ähnlich, endlich eine metallglänzende Schicht, deren Farbe von dem des Kupferindigs (Cu S) bis zu dem des Glaserzes wechselt. Der Kupfergehalt nimmt durch alle diese Schichten, selbst innerhalb der äusseren rothbraunen, fortwährend nach innen zu. Zerschlägt man ein Stück Erz in diesem Zustande der Röstung, so sieht man, so lange es inwendig heiss ist, den Kern mit einem Strahlenring von lebhaft rother Farbe umgeben, der aber alsbald verschwindet. Diese Strahlen bezeichnen nach Lürzer den Weg, welchen die im Inneren entwickelten Gase nach Aussen nehmen. In der

Fig. 115.

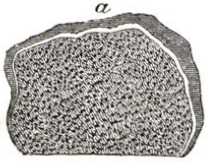
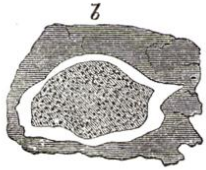


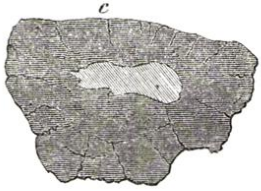
Fig. 116.



dritten Stufe gegen Ende der Röstung ist das unveränderte Erz im Innern gänzlich verschwunden, aber in der inzwischen viel stärker gewordenen Schale sind immer noch concentrische Schichtungen und rothe, blaue oder gelbe Punkte unterscheidbar. Mit der

vierten Stufe ist der ganze Röstprocecs zum Abschluss gekommen und der Bruch der Erzstücke ist wie Fig. 117 d. h. es zeigt sich in der Mitte ein Kern vom Ansehen des Kupferglaserzes oder mehr noch eines reichen Kupfersteins, umgeben von einer rothbraunen Schale, welche nur höchst selten noch Verschiedenheiten in ihrer Masse wahrnehmen lässt.

Fig. 117.



Treibt man die Röstung über diese vierte Stufe hinaus, so tritt reducirtes Kupfer in den Röstproducten auf. Sehr häufig besonders bei dickeren Erzstücken finden sich 2 oder mehr Kerne in einem Stück. In der Münze zu Wien hat man einen Kern (a) und den innern, an Kupfer reichen Theil der Schale (b) untersucht, beide von reicheren Erzen:

a. reiner Kern		b. innere Schale	
Kupfer	41,64	Kupfer	3,31
Eisen	28,76	Kupferoxyd	1,58
Schwefel	29,28	Eisenoxydul	0,10
Gangart	0,08	Eisenoxyd	85,70
Verlust	0,24	Schwefel	0,92
	100,00	Schwefelsäure	2,50
		Glühverlust (Wasser?)	3,04
		Gangart	2,85
			100,00

Die Erklärung der Erscheinungen des Kernröstens in ihrem Zusammenhang ist ausser von Lürzer auch von Plattner und Kersten versucht worden. Ihre Betrachtungen sind jedoch mehr darauf gerichtet, das Zerfallen des Erzes beim Rösten in Eisenoxyd und eine Art Stein an sich, als die Wanderung des Kupfers und die daraus folgende Concentration auf so kleinen Umfang in der Mitte zu erklären. Auch die Verweisung auf den angeblich ziemlich analogen Fall des Cementstahls trägt zum Verständniss nichts bei, weil die Cementation des Eisens im Ganzen kaum weniger dunkel ist als das Kernrösten. Nach Plattner zersetzt sich anfangs das Erz, indem sich Eisen oxydirt und Halbschwefelkupfer zurückbleibt. Dieses Halbschwefelkupfer, vor der Oxydation geschützt durch die Schwefeldämpfe, die sich von innen heraus entwickeln und in Umgebung von Körpern wie Eisen, Schwefel und schweflige Säure, die mehr Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzen, ist zu gleicher Zeit der vollen Einwirkung der höheren Temperatur ausgesetzt, welche die Oxydation dieser Körper erzeugt. Unter dem Einfluss dieser Hitze schmilzt das Halbschwefelkupfer und verbindet sich im flüssigen Zustande mit dem noch unzersetzten Schwefeleisen und Einfach-Schwefelkupfer zu einer kupferreicheren Verbindung als das Erz.

Werther's Erklärung ist im Gegentheil gerade auf die Wanderung des Kupfers von aussen nach innen gerichtet. Er erinnert daran, dass in den Erzstücken die Hitze und Oxydation natürlich immer von aussen nach innen geht und das Schwefeleisen weit über das Schwefelkupfer vorwiegt. Bei der grösseren Verwandtschaft des Eisens zum Sauerstoff wird sich dieses vorzugsweise oxydiren, während das Kupfer an Schwefel gebunden bleibt, mit noch unverändertem Schwefeleisen durch die einwirkende Hitze zum Schmelzen kommt und durch die Oxydkruste „durchsickert." Im Kern angelangt, wo keine Oxydation statt hat, ist die Temperatur nicht mehr hoch genug, und das kupferreiche Schwefelmetall erstarrt darin. — Nach dieser Erklärung liesse sich eine Ansammlung der kupferreichen Schwefelverbindung nach unten, an den Stellen auf welchen das Erzstück aufliegt, als Wirkung der Schwerkraft begreifen. Bei von allen Seiten freiliegenden Erzstücken sollte man indessen eher eine gleichmässige Verbreitung der geschmolzenen kupferreichen Schwefelverbindung durch die ganze Dicke der porösen Oxydschicht, als eine einseitige Ansammlung im Innern erwarten.

Das Silber, wenn solches vorhanden, nimmt beim Kernrösten den umgekehrten Weg und concentrirt sich in der Schale. Ja David Forbes hat Erzstücke aussen mit einem dünnen schönen Ueberzug von Silber beobachtet, wie galvanisch versilbert.

Die Behandlung der gerösteten Erze nach der Scheidung ist für die beiden Producte derselben eine sehr verschiedene. Durch Auslaugen der Schalen mit Wasser zieht man den Kupfervitriol aus und fällt das Kupfer als Cementkupfer. Die starken Laugen geben auf diese Weise einen Niederschlag von ungefähr 50 Proc. „*Grassure*" genannt,

die schwächeren einen Niederschlag von beiläufig 25 Proc., die „*Brunini.*“ Das gewonnene Cementkupfer beiderlei Art wird mit den ohne Weiteres schmelzwürdigen Kernen (*Tazzoni*) gattirt und auf die gewöhnliche Weise auf Kupfer verarbeitet. Die ausgelaugten Schalen sind durch das Auslaugen nur unvollständig entkupfert; sie werden daher zur Herstellung der Sohle und Bedeckung der frischen Rösthaufen verwendet, wodurch unter dem Einfluss der durch sie streichenden Dämpfe von Schwefel- und schwefliger Säure ein weiterer Antheil ihres Kupfergehaltes in Vitriol verwandelt wird, den man durch ein zweites Auslaugen wie das erstemal zu Gute macht.

II. Verhüttung der Erze in Flammöfen.

1. In Wales übliche Methode.

Art der Erze.

Die Erze der einzelnen Gruben unterscheiden sich zwar durch bestimmte Charaktere von einander, allein diese Charaktere wechseln mehr oder weniger mit der Tiefe, in welchen diese Erze vorkommen. In den Gruben von St. Juste- und St. Ives-District pflegen die Erze ziemlich beständig mit Kupferglanz, sowie mit Eisenerzen (zuweilen Eisenglanz) mit Jaspis, seltener mit Wismuth begleitet zu sein. Dieselbe Beimengung von Eisenoxyderzen ist bemerkenswerth bei der wichtigen Gruppe von Gruben, welche an den Flanken des Granits zwischen Camborne und Redruth, Dolcoath, Tincroft, Cook's Kitchen und Carn Brea vorkommt. Zuweilen findet sich Kupferglanz in Gängen, während der Kupferkies gänzlich fehlt, oder jener findet sich in den oberen, dieser in den unteren Teufen, oder endlich findet sich in gleicher Teufe jener in dem einen, dieser in dem andern Gang, wie z. B. in den benachbarten Gängen von Botallack Crown und in den Wheale Cock, dem Levant-Gang und North-Gang.

Bei weitem die häufigsten Begleiter des Kupfererzes sind Eisenkies und Quarz; jener vorzugsweise in den mächtigeren Gängen. Kohlensaurer Kalk und Schwerspath sind selten, nur hier und da als Auskleidung von Drusen; der letztere findet sich bis dahin nur in den United mines und einiger Gruben des Liskeard-Districts. Chlorit (*peach*) kommt als Ausfüllung der meisten Gänge zuweilen in grosser Masse vor, und sehr gewöhnlich als Begleiter des besten Kupferkieses vom höchsten Kupfergehalt. Mit diesem Chlorit, sowie mit einigen der anderen Begleiter des Kupfererzes findet sich mit demselben sehr häufig Zinnstein, und zwar zuweilen so zertheilt und gemengt mit dem Kupfererz, dass es höchst schwierig wird, ihn durch Handscheidung auszuhalten. Auch der Flussspath ist eine der gewöhnlicheren Gangarten, wenigstens in einigen Gru-

ben, besonders in der Nachbarschaft des Granits, so in South Frances, Basset und Buller, Kelly Bray, Gunnislake und Bedford united. Spatheisenstein gehört ebenfalls noch zu den häufigeren Gangarten, welche mit dem Kupferkies, besonders in den Devon Consols- und den Tavistock-Gruben vorkommen. Bleiglanz und Zinkblende, wenn auch gerade keine seltenen Vorkommnisse, gehören nicht zu den charakteristischen Beimengungen dieser Grube. Unter den seltnen Begleitern ist Wolfram zu erwähnen, welcher in vereinzelten, krystallinischen Stücken in den Erzen der Gruben von St. Day, United, Holmbush, Hingston Down und Gunnislake vorkommt.

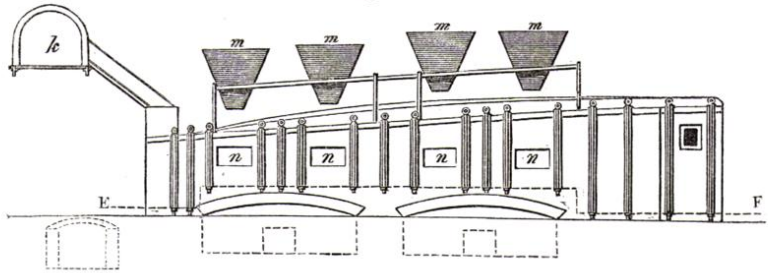
Bei Gängen von gleichen Verhältnissen ist die Gruppirung der Erze oft auffallend ähnlich. Dies ist unter anderm der Fall in den Gängen von Phoenix und South Frances, welche beide in grosser Tiefe im Granit anstehen.

Verhüttung der Erze.

Die in Wales übliche Kupferarbeit besteht aus wenigstens sechs, oft aber mehr verschiedenen Operationen, welche man ohne Ausnahme in Flammöfen — theils Röst-, theils Schmelzöfen — ausführt; sie werden mit einem Gemisch von Sand und Backkohle in der oben Seite 101 (vergl. auch S. 113) beschriebenen Weise geheizt. Der Process unterliegt in verschiedenen Hütten manchen, aber im Ganzen unbedeutenden Abänderungen. In der einfachsten Form, welche hier voranstehen mag, betreibt man ihn in den Hütten von Hafod bei Swansea.

Die Oefen. Die Calciniröfen (Fig. 118 bis 125), worin bei sehr hohen Temperaturen gearbeitet wird, sind in Gestalt eines Rechtecks, im Innern mit feuerfesten Steinen, auswendig mit Ziegelsteinen aufgemauert.

Fig. 118.



Die Feuerung befindet sich an einer der schmalen Seiten; *a* ist der Aschenfall, welcher von oben mit drei Eisenstäben geschlossen ist, wovon die zwei obersten zur Auflage der Roststäbe, der untere, tiefer gelegene zum Auflegen der Gezähe beim Aufbrechen des Feuers dient (S. 101); *f* ist die Feuerbrücke; *g* ein Gewölbe, welches dazu bestimmt ist, die in

der Nähe der Feuerbrücke gelegenen Erze vor Ueberhitzung zu schützen. Die vier viereckigen Oeffnungen *h h h h* im Deckengewölbe des Ofens die-

Fig. 119.

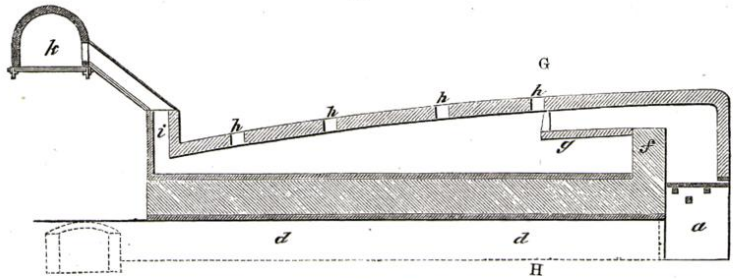
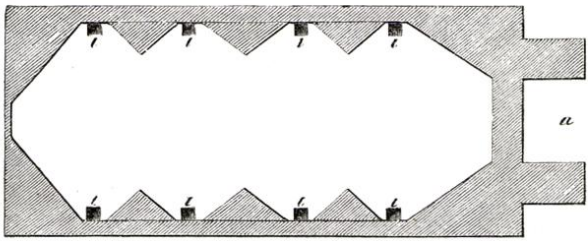


Fig. 120.



nen zum Herabstürzen des Erzes in den Ofen durch die Rümpfe von Eisenblech *m m m m*, welche in einem eisernen Gerüst aufgehängt sind. Diese Oeffnungen werden inzwischen mit einer Thonplatte geschlossen. Die Sohle des Ofens ist eben und flach, an jeder der beiden Längsseiten sind vier Oeffnungen *l l l l*, von wo aus man das gargeröstete Erz in die Gewölbe unter den Ofen krückt. Vor jeder dieser, während der Arbeit ebenfalls mit Thonplatten geschlossenen Oeffnungen *l* ist eine Arbeitsöffnung *n* zum Bearbeiten und Umrühren der Erze. Damit sich diese nicht an für das Gezähe unzugänglichen Stellen anhäufen können, d. i. zwischen den Arbeitsöffnungen, so sind daselbst stumpfwinklige Ausladungen der innern Mauer vorgesehen. An der der Feuerung entgegengesetzten schmalen Seite befindet sich ein Fuchs *i*; er verbindet den Ofen mit dem auf Eisenstäben ruhenden Canal *k*, welcher einer Anzahl Oefen gemeinschaftlich ist, und nach einer hohen Esse führt. Unter der Sohle des Ofens sind vier gewölbte Kammern *b b b b*, Fig. 122 u. 123, welche mit den über ihnen befindlichen Oeffnungen *l l* correspondiren; ebenso nach abwärts mit den Canälen *d d* durch die Oeffnungen *c c*, welche ihrerseits wieder mit dem Canal *e* und durch diesen mit der Esse in Verbindung stehen. Der Zweck dieser Einrichtung ist der, die schwefligen Dämpfe, welche sich aus dem herabgestürzten Erz noch etliche Zeit fortentwickeln, zum Schutz der Arbeiter abzuleiten. Aus Fig. 121 ersieht man, wie die stehende Rüstung Fig. 118, 124 u. 125, durch die horizontalen auf dem Ofengewölbe liegenden Eisen-

stäben verbunden ist. Einige dieser Stäbe gehen von Seite zu Seite durch, andere sind nur einige Zoll weit in die Mauer eingelassen. Die Arbeits-

Fig. 121.

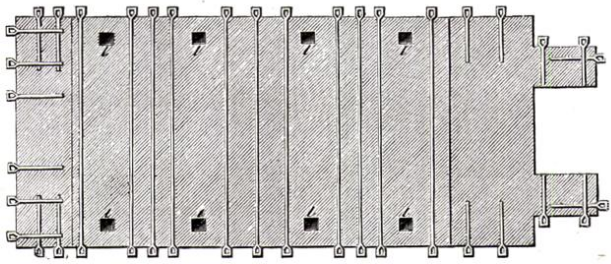


Fig. 122.

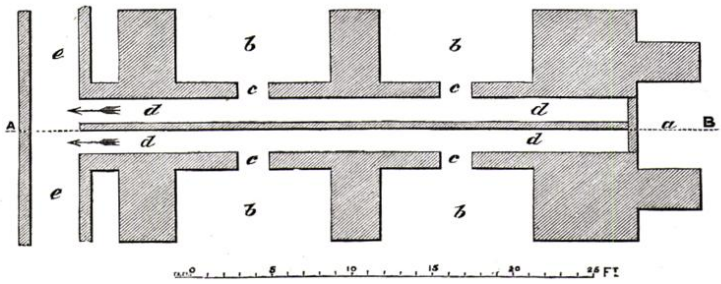


Fig. 123.

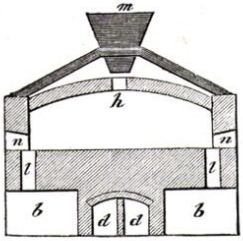


Fig. 124.

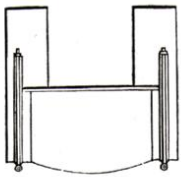


Fig. 125.

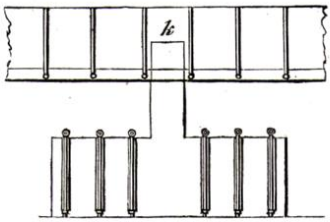
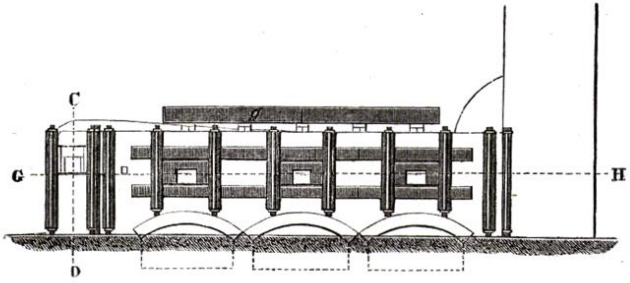


Fig 126.



öffnungen *n n n* müssen mit gusseisernen Rahmen, und nach oben sich öffnenden Klappthüren versehen sein.

Fig. 127.

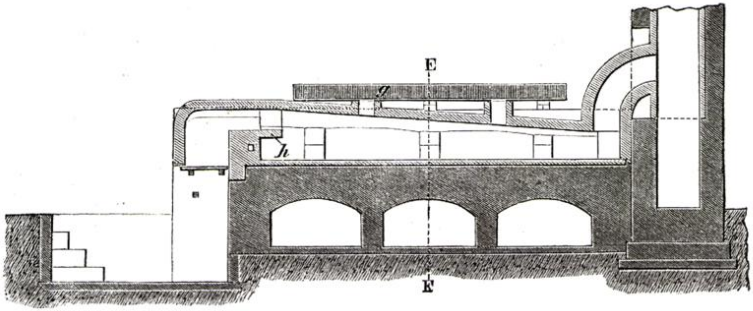


Fig. 128.

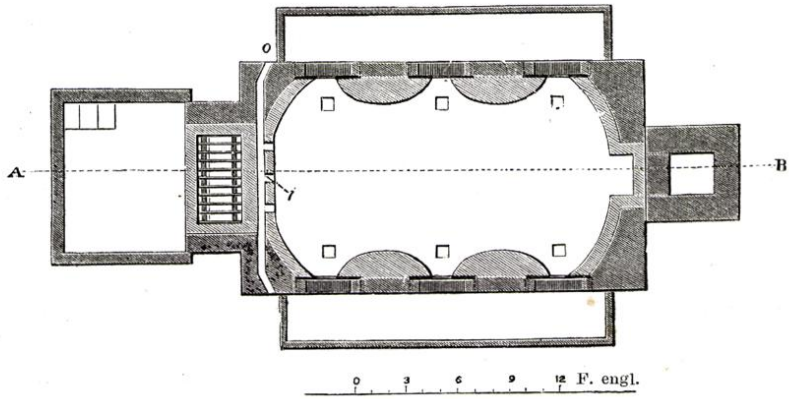
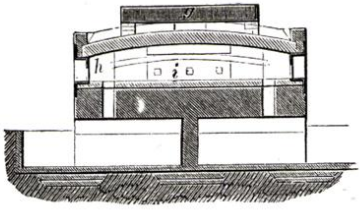


Fig. 129.



Oefen dieser abgebildeten Art sind grösser als gewöhnlich, und fassen eine Beschickung von 7 Tonnen engl.

Die Abbildungen Fig. 126 bis 131 eines Röstofens gewöhnlicher Grösse (auch des Schmelzofens Fig. 131 ff.) sind einer Zeichnung entnommen, welche John Keates für dieses Werk zur Disposition zu stellen die Güte hatte. Die Einrichtung ist im Ganzen, bis auf folgende Abänderungen, dieselbe, wie die des vorigen Ofens, so dass es genügt, nur die Abweichungen im Einzelnen hervorzuheben. Durch die Länge der Feuerbrücke, also durch die Quere des Ofens, geht der an beiden Enden offene Canal *o*, welcher

durch drei kurze Füchse *i i* mit dem Inneren communicirt. Er dient, um einen secundären Luftstrom dicht hinter der Feuerbrücke einzulassen.

Fig. 130.

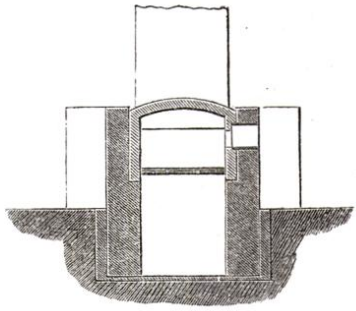
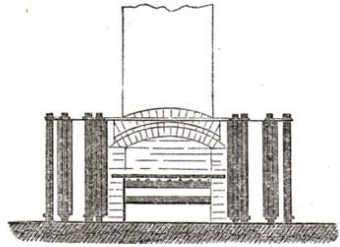


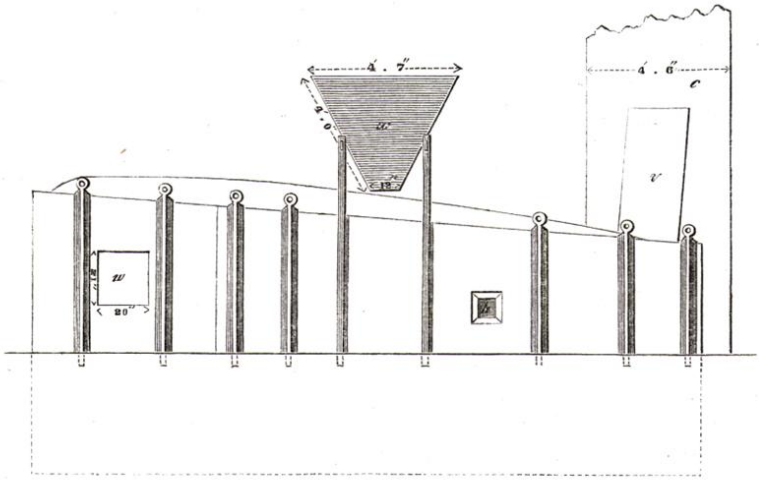
Fig. 131.



Durch diese hohle Feuerbrücke, welche seit 1812 der Gegenstand eines eigenen Patentes von W. Evetts Sheffield ist, wird die Feuerbrücke kühl gehalten und dadurch haltbarer, während die durch sie hindurchstreichende Luft sich etwas erwärmt. Ueber jenen Füchsen *i* ist ein ähnliches Schutzgewölbe (*curtain arch*) *h* wie bei dem vorigen Ofen angebracht. In der Decke sind nur zwei Oeffnungen, welche aber mit einem gemeinschaftlichen Kasten *g* zum Beschicken in Verbindung stehen, ebenso nur drei Arbeitsöffnungen vorhanden und die dazwischenliegenden Vorsprünge abgerundet. Die Beschickung beträgt ungefähr drei Tonnen engl.

Schmelzöfen (Fig. 132 ff.). Die Seitenwände *a a* Fig. 136, 133 und 137 der Feuerung und die Seitenwände *b b* derselben bilden mit dem

Fig. 132.



Gewölbe *o o* einen abgeschlossenen Raum, welcher sich vom Aschenfall *m* bis zum entgegengesetzten Ende des Ofens erstreckt. Ueber jenem Gewölbe *o o* ist eine flache Plattform von Mauerwerk zur Aufnahme des

Fig. 133.

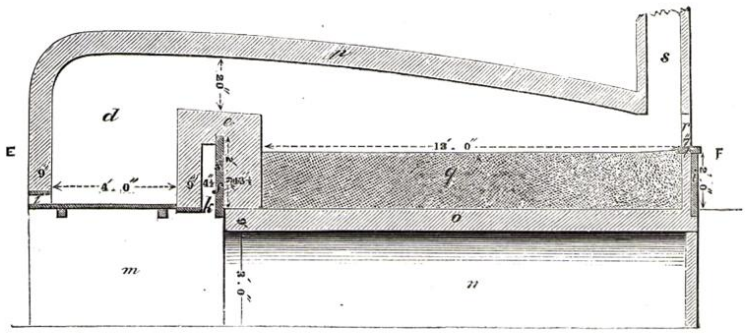
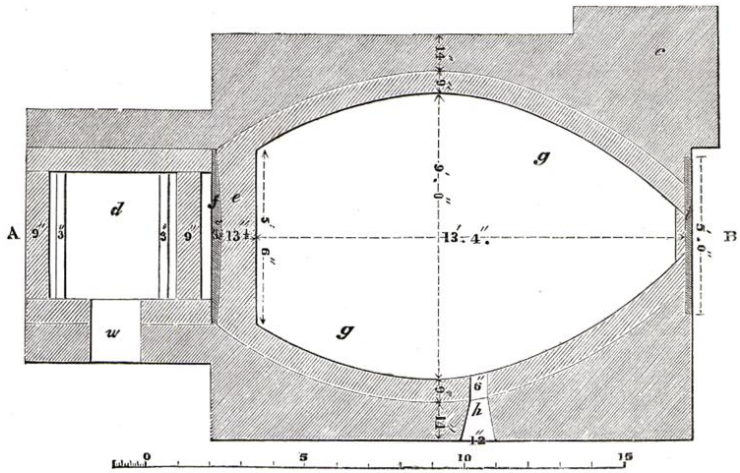


Fig. 134.



Herdes *q*, Fig. 133, welcher die Form *g g* des Grundrisses Fig. 134 besitzt; er ist von Mauern begrenzt, welche bis zu den Widerlagern des Deckengewölbes *p* senkrecht gehen. Der so gebildete eiförmige Raum, welcher sich der Länge nach von der Feuerbrücke bis zum Kamin erstreckt, wird auf eine ziemliche Tiefe mit einem eigenen feuerfesten Sand ausgeschlagen, von welchem Seite 243 die Rede war. Die

Oberfläche dieses Sandbettes oder Herdes q bildet eine seichte, nach allen Seiten nach der Stichöffnung h, Fig. 134, abfallende Vertiefung

Fig. 135.

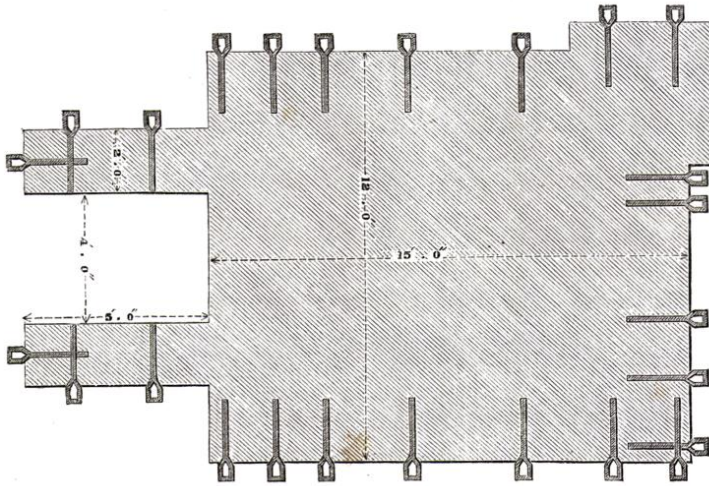
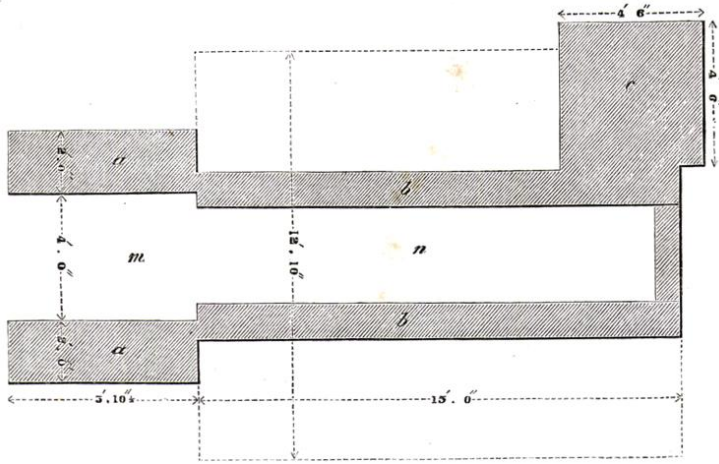


Fig. 136.



zum Abstechen des Steins aus dem Ofen. Bei den Schmelzöfen ist die Feuerung, wie man sieht, verhältnissmässig bedeutend grösser als bei den Röstöfen. Die Feuerbrücke ist hohl, nach dem Aschenfall hin offen, und die nach dem Herd q hingekehrte Seite durch die Eisenplatte k gestützt. Die Oeffnung w an der Langseite des Ofens ist das Schürloch;

es hat keine Thür, wird aber mit Kohle voll erhalten. Wie bei den Flammöfen gewöhnlich, so ist auch hier dicht über dem Rost eine durch eine eiserne Querschiene gebildete Oeffnung *l*. Eine ähnliche Eisenschiene trägt die dem Rost zugekehrte Mauer der Feuerbrücke bei *k*. Der Rumpf bei *x* über dem Deckengewölbe und die demselben entsprechende viereckige Oeffnung darin, dienen zum Eintragen der Beschickung mit Erz; nur die dazu gehörigen Schlackenbrocken werden durch *r*, Fig. 138, eingelegt. Durch dieselbe Oeffnung wird die Beschickung umgerührt und die Schlacke gezogen. Zu dem Ende ist die untere Fläche desselben mit einer Eisenplatte gefüttert, welche sich umbiegt, um noch einen Theil der äusseren Wand zu bekleiden. Für gewöhnlich ist die Oeffnung mit einem steinernen Vorsetzer geschlossen; ein Schauloch in der Mitte desselben dient zur Beurtheilung des Feuers; ein ähnliches Schauloch ist in dem zu dem Kamin führenden

Fig. 137.

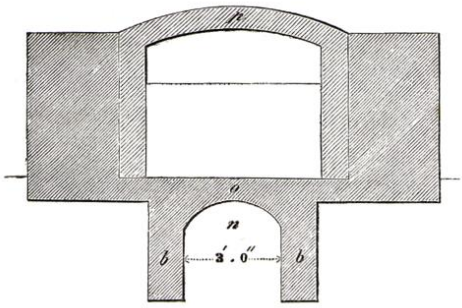
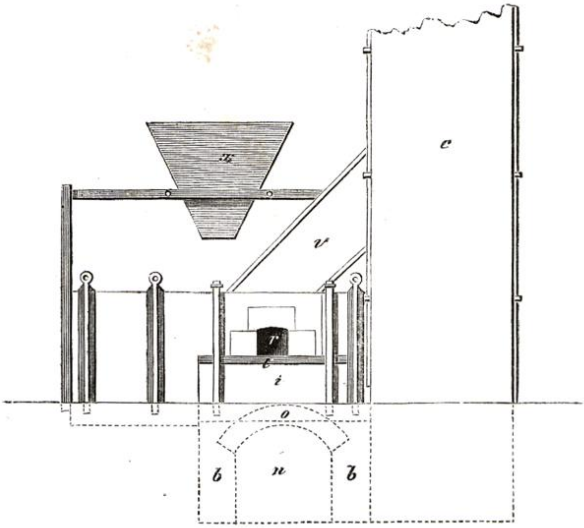


Fig. 138.



Fuchs *v* angebracht. Die inneren Dimensionen dieses Fuchses sind von Wichtigkeit, und richten sich nach den Umständen, insbesondere nach der Höhe des Kamins und nach dem Brennstoff. Ebenso wie bei dem Röst-

ofen muss die ganze innere Bekleidung der einzelnen Theile von feuerfesten Steinen sein; das Deckengewölbe am besten von Dinasteinen. Auch die Rüstung ist ähnlich wie bei den Röstöfen.

Bei der Herstellung des erwähnten Herdes verfährt man wie folgt. Man trägt zunächst eine etwa Fuss dicke Schicht Sand ein und stampft sie fest; hierauf giebt man etwas Schlacke in den Ofen und schmilzt dieselbe nieder. Oft begnügt man sich damit, zuweilen trägt man noch eine zweite und dritte Schicht Sand auf, so dass der Herd nach Maassgabe 12 bis 20 Zoll stark wird. Neben der Schlacke ist es ohne Zweifel auch der kleine Kalkgehalt des Sandes, welcher dazu beiträgt, den Herd fest und undurchdringlich zu machen. In den Stein- und Garöfen besteht der Herd jederzeit aus einer doppelten Schicht Sand, so dass man immer nur die obere von 3 oder 4 Zoll Stärke zu erneuern braucht.

Die Kupferarbeit.

Der Kürze wegen mögen die sechs Operationen, aus denen die Schmelzarbeit mindestens besteht, mit der Ziffer 1 bis 6 bezeichnet werden. Mit so vielen reicht man jedoch nur aus, wenn ein starker Zuschlag von oxydhaltigen Erzen möglich ist. Die Erze, wie man sie von den verschiedenen Gruben erhält, werden je nach ihrer Beschaffenheit in der Art gattirt, dass die Mischung im Durchschnitt 8 bis 10 Proc. Kupfer enthält. — Als Beispiel diene im Nachfolgenden der Schmelzprocess, wie er im Jahre 1848 auf den Hütten von Hafod ausgeübt wurde. Man verarbeitet dort eine Mischung von folgenden Erzen: a) „*Yellow ore*“ aus der Fowey Consols Grube in Cornwall; b) Kupfer- und Eisenkies von Wheal Friendship in Devonshire; c) „*cober ore*“, Kupferkies von Cuba von etwa 28¼ Kupfergehalt; d) „*cober dust*“, Kupferkies von Cuba von 12 Proc. Kupfer; e) kupferhaltige Rückstände von irländischem Eisenkies aus den Schwefelsäurefabriken, sogenanntes „*irish ore*“; f) „*vitreous copper*“ mit Eisenkies und Rotheisenstein von der Levant Grube in Cornwall gemischt; g) sogenannte „*burnt leavings*“, d. i. eisenoxydreiche Rückstände vom Rösten kupferhaltiger Zinnerze in Cornwall; endlich h) sauerstoffhaltige Kupfererze, Rothkupfererz, Lasur, Malachit enthaltend, von Burra-Burra in Australien.

1. Die erste Operation ist das Erzrösten und heisst in der englischen Kunstsprache „*calcination*“, ein Gegensatz zur Steinröstung, dem „*roasting*“ im engeren Sinn. Der dazu dienende „Calcinirofen“ wird mit 3 bis 3½ Tonnen Erz durch die Oeffnungen im Deckengewölbe beschickt, und die Beschickungen von den Arbeitsöffnungen aus möglichst gleichförmig ausgebreitet. Man steigert nun die durch das Einbringen der Beschickung sehr gesunkene Temperatur stufenweise und krückt das Erz von Zeit zu Zeit mit langen eisernen Krücken um, so dass nach und nach alle Theile an die Oberfläche kommen und den Feuergasen so wie

der durch die verschiedenen Zugänge des Ofens zuströmenden atmosphärischen Luft dargeboten werde. Die Calcination dauert je nach der Natur der Erze 12 bis 14 Stunden. Während der ganzen Dauer derselben ist sorgfältig zu vermeiden, dass das Erz sich zusammenballt oder Klumpen bildet, weil sich diese der weiteren Einwirkung der Luft, also der Röstung entziehen. Die Neigung der Erze, sich zu ballen, nimmt mit dem Fortschritt der Röstung zu. Nach Beendigung derselben krückt man die Erze durch die Oeffnungen der Sohle in die Gewölbe unter dem Ofen, und löscht sie mit Wasser ab. Sie bilden alsdann eine im Allgemeinen schwarzbraune Masse, welche dem folgenden Process

2. dem ersten oder Rohschmelzen übergeben wird. Zu diesem Zweck wird das Erz mit Schlacke aus der vierten Operation durch einen Schmelzofen (den sogenannten „*ore-furnace*“) gesetzt, wobei zwei Producte entstehen, nämlich ein Rohstein (*coarse metal*) mit 35 Proc. Kupfergehalt und eine Schlacke (*ore furnace slag*), welche über die Halde gestürzt wird. Beim Beginn der Arbeit schliesst man den Stich des Ofens mit einer Mischung von Thon und Sand und trägt das Erz mit Kästen, die etwa einen Centner fassen, durch die Oeffnung des Deckengewölbes ein, breitet es gehörig auf der Sohle des Ofens aus, bringt die Schlacke durch die Oeffnung an der Seite des Kamins ein, und setzt das Feuer in Gang. Nach etwa 5 Stunden ist die Beschickung niedergeschmolzen; die geschmolzene, aus Stein und Schlacke bestehende Masse muss fleissig durcheinander gearbeitet werden, worauf man die Schlacke durch die Oeffnung beim Kamin abzieht. Ist dies geschehen, so bringt man, ohne den Stein abzulassen, eine neue zweite Beschickung ein, behandelt diese auf die gleiche Weise, und fährt so fort mit der dritten Beschickung, bis der Herd des Ofens mit Stein angefüllt ist. Man öffnet nun den Stich und lässt den Stein in einem dünnen Strahl in ein dicht bei dem Ofen angebrachtes Wasserbecken abfliessen. Dieser Wasserbehälter ist ausgemauert, 4 Fuss breit bei 8 Fuss Tiefe und dient zum Körnen des Steines. Auf seinem Boden liegt ein flacher, siebartiger, an einem Flaschenzug oder Hebgeschirr befestigter Kasten eingesenkt, der dazu dient, die Körner des Steines zu sammeln und aus dem Wasser zu schaffen. Bei diesem Einlaufenlassen des Gesteins in das Wasser lassen sich oft laute Explosionen vernehmen, besonders dann, wenn man den geschmolzenen Stein zu rasch einfliessen lässt.

Es liegt bei diesem Schmelzprocess sehr viel an der richtigen Consistenz der gebildeten Schlacke. Ist sie zu dünn, so findet ein Verlust von Kupfer statt, weil alsdann das Auge des Arbeiters sie nicht mehr gut von dem Stein unterscheidet und zu viel Stein mit der Schlacke abläuft. An der Oberfläche des Wassers in den Behältern zum Körnen sammelt sich ein gelber Rahm von dem Ansehen der Schwefelblüthe; das Wasser selbst gilt für giftig, ist also wahrscheinlich arsenhaltig und wird zu Bädern gegen die Räude der Hunde gebraucht. Zur Aufnahme der Schlacke sind vor dem Ofen an seiner unteren Seite viereckige Vertiefungen in den Sand geformt, welche mit einander in Verbindung stehen, so dass die

Schlacke aus dem Ofen in die erste, aus der ersten in die zweite, von da in die dritte u. s. f. fliesst. Es lässt sich nie ganz vermeiden, dass etwas Stein beim Abziehen der Schlacke mitgeht; dieser sammelt sich an dem Boden der Vertiefungen und kann nach dem Erkalten auf diese Weise grossentheils wieder gewonnen werden; ein Theil bleibt jedoch in der Schlacke selbst in Form von Körnern, oder erstarrten Tropfen eingesprengt zurück.

3. Der gekörnte Stein von Nro. 2 geht sofort zur Steinröstung nach einem Calcinirofen zurück und wird darin unter fleissigem Krücken und Umrühren bei freiem Zutritt der Luft bearbeitet, während man die Temperatur allmälig steigert. Nach ungefähr 24 Stunden ist die Röstung weit genug gediehen und das Erz zum

4. Concentrationsschmelzen reif. Es besteht darin, dass man den gekörnten und gerösteten Rohstein mit kupferoxydreichen Zuschlägen, nämlich den, bei Operation 5 und 6 fallenden Schlacken („*roaster* und *refinery slag*"), sowie mit einem Zusatz von oxyd-, lasur- und malachithaltigen Kupfererzen niederschmilzt. Es entstehen abermals zwei Producte: Concentrationsstein mit einem Kupfergehalt von 75 Proc. („*metal*") und diejenige Schlacke, welche in der Operation Nro. 2 mit verschmolzen wird („*metal slag*"). Der Stein soll von derjenigen Beschaffenheit sein, die die Hüttensprache als „*white metal*" unterscheidet. Die Schlacke wird in Sandformen wie bei Nro. 2 abgestochen; ebenso der Stein auf der Seite des Stichlochs in ähnliche Sandformen. Kurz vor dem völligen Erkalten, während der Stein vorübergehend einen teigartigen Zustand annimmt, bilden sich an seiner Oberfläche kleine Erhebungen und Krater, welche von einer Gasentwickelung herrühren.

5. Durch das Abstechen in die Formen bildet der Stein länglich viereckige Gussstücke, die man zum Zweck des Steinröstens, dem „*roasting*" im engeren Sinn des Worts, in einen Ofen einsetzt, welcher sich von den Schmelzöfen nur darin unterscheidet, dass er mit einer Sheffield'schen für Luftzutritt eingerichteten Feuerbrücke versehen ist. Die fallenden Producte sind: eine Schlacke („*roaster slag*") und ein Rohkupfer von 95 Proc. Kupfergehalt („*blister copper*"). Man richtet das Feuer so, dass die Gussstücke in 6 bis 8 Stunden zum Fluss kommen, während welcher Zeit ununterbrochen die durch die Feuerbrücke zutretende Luft einwirkt. Die Oberfläche des Steins ist dabei in fortwährendem, von einem eigenen Geräusch begleiteten Aufkochen begriffen. Man zieht die Schlacke während der Operation zweimal ab; zuerst unmittelbar nach dem Einschmelzen, das zweite Mal unmittelbar vor dem Abstechen des *blister copper*. Wenn die Arbeit bis zu einem gewissen Zeitpunkt vorgeschritten ist, so lässt man das Feuer niedergehen; der Stein wird allmälig dickflüssig und gesteht. Bei dem Uebergang in den festen Zustand tritt die unter Nro. 4 beschriebene Erscheinung der Gasentwickelung und Kraterbildung ein („*rising*"). Nach dem Erkalten des Steins verstärkt man das Feuer von Neuem, bis er wieder in den Fluss kommt,

und sticht ihn dann in Sandformen ab. Die Zugänge, durch welche die Luft durch die Feuerbrücke in den Ofen tritt, dürfen nicht bis zum Schluss des Processes offen bleiben, und die Arbeiter wissen den Zeitpunkt zu bestimmen, wo sie geschlossen werden müssen. Es folgt die

6. und letzte Operation, das Garmachen („*refining*"), wobei zwei neue Producte entstehen, das Garkupfer und die Garschlacke („*refinery slag*"). Der Ofen zum Garmachen ist den Schmelzöfen ähnlich, aber er hat weder die Oeffnung in der Decke zum Beschicken, noch einen Stich. Die Sohle hat der Länge nach und von beiden Seiten eine Neigung nach einem tiefsten der Feuerbrücke entgegengesetzten Punkt. Durch eine grosse Oeffnung an der Seitenwand trägt man die Beschickung (6 bis 8 Tonnen Rohkupfer) ein, schmilzt sie nieder und hält sie während 15 Stunden der oxydirenden Einwirkung der in den Ofen tretenden Luft ausgesetzt, während man die Schlacke aus der hinteren Oeffnung des Ofens abzieht. Das Kupfer ist nach Ablauf dieser Zeit in den Zustand des übergaren Kupfers übergegangen, d. h. mit Kupferoxydul gesättigt. Der Schmelzer überzeugt sich aus dem Ansehen des Bruchs einer zu diesem Zweck aus dem Ofen genommenen Probe, ob dieser Punkt erreicht ist. Sind die Zeichen eingetreten, so säubert der Schmelzer die Oberfläche des Metalls von Schlacke und schreitet zum Hammergarmachen („*toughning*"), indem man einige Schaufeln Anthracit oder Sandkohle so rein man sie haben kann (früher nahm man Holzkohle) auf das Metall wirft. Nach einiger Zeit steckt man eine grüne birkene oder eichene Stange durch die Thüre am Ende des Ofens mit dem dicken Theil ins Metall („*poling*") und befestigt sie ausserhalb des Ofens so, dass sie darin untergetaucht bleibt. Das Holz zersetzt sich in dem glühenden Kupfer augenblicklich unter stürmischer Entwickelung von Wasserdampf mit empyreumatischen Dämpfen und Gasen, welche das Metall untereinander peitschen. Sie wirken dadurch wie ein Rührapparat, der nach und nach alle Theile des Metalls mit der aufschwimmenden Kohle in Berührung bringt. Von Zeit zu Zeit zieht der Schmelzer eine kleine Probe und untersucht die Beschaffenheit des Bruchs in der Seite 266 beschriebenen Weise. Sobald die Probe die Gare zeigt, wird die Stange herausgenommen, die Kohlen von der hinteren Oeffnung nach vorn geschoben, und das Kupfer so rasch wie möglich mit eisernen mit Thon ausgestrichenen und eisernem Stiel versehenen Löffeln, welche etwa 30 Pfund Metall fassen, ausgeschöpft und in Formen gegossen. Sollte während des Ausschöpfens das Kupfer in den übergaren Zustand zurückfallen, so nimmt man seine Zuflucht nochmals zu der Holzstange, und wenn es durch Behandlung mit dieser zu jung geworden, zur Oxydation. Das Garmachen dauert je nach dem Zustande des Ofens etwa $1^1/_2$ Stunden, das Ausschöpfen ebenso lange. Zuweilen erzeugt man durch Einlaufenlassen des geschmolzenen Metalls in Wasser gekörntes Kupfer („*feathered shot*") in sehr unregelmässigen Körnern, ein in früherer Zeit von den Messinggiessern sehr gesuchter Artikel. Lässt man das Metall in warmes, statt in kaltes Wasser rinnen, so erhält man mehr abgerundete Kör-

ner in Bohnenform („*bean shot*“). Das zu junge Kupfer bildet im geschmolzenen Zustand eine höchst klarspiegelnde Oberfläche, welche Stein und Fugen des Gewölbes deutlich reflectirt. Ist das Kupfer zum Auswalzen bestimmt, so setzt man vor dem Ausschöpfen Blei zu, in Quantitäten, welche sich nach der Reinheit des Kupfers richten und bei Gegenwart von Antimon am grössten sind. Es betrug z. B. in einer Hütte der Zusatz von Blei auf 6 Tonnen Kupfer, 80 Pfd., in anderen Hütten nur 14 bis 30 Pfd. Der Zusatz von Blei ist übrigens ein sehr alter Gebrauch.

Die auf den Hütten von Wales vorkommenden Abänderungen des beschriebenen einfachsten Verfahrens sind nach den Aufnahmen des Verfassers an Ort und Stelle hauptsächlich folgende:

Erste Abänderung, 1859 in Ausübung.

Erste Operation. Man röstet die Beschickung aus Erzen, welche auf einen Gehalt von 7 bis 8 Proc. Kupfer gattirt sind, 12 Stunden lang im Calcinirofen und krückt alle 2 Stunden um. Von dem gargerösteten Erz schmilzt man in der

zweiten Operation 21 Ctr. mit einem Zuschlag von 2 bis 5 Ctr. Schlacke („*sharp slag*“) der zweiten Schmelzung. Nach 4 Stunden ist die Beschickung im Fluss, worauf man fleissig umrührt bei offener Ofenthür und diese wieder schliesst. Nach einer Viertelstunde nimmt man sie wieder weg, zieht die Schlacke ab und giesst den Stein (*metal*) in Wasser oder Sandformen. Bei dieser zweiten Operation kommt nach dem Urtheil der erfahrensten Schmelzer viel darauf an, dass die zur Heizung verwendete Kohle ein richtiges Schlackenbett (*clinker bed*, S. 101) bildet. Die

dritte Operation besteht in der Röstung des Steins (*metal*) von der zweiten Operation 24 bis 30 Stunden lang unter Umarbeiten alle zwei Stunden. In der

vierten Operation werden 20 Ctr. des calcinirten Steins mit 3 bis 4 Ctr. Schlacken (*fine metal-* und *roaster slag*) und 3 Ctr. kohlensaures Kupferoxyd haltendem Erz im Schmelzofen (*coarse-metal furnace*) geschmolzen. Nach 6 Stunden ist alles im Fluss, man zieht die Schlacke ab und giesst den Stein in Sandformen.

Fünftens. Man schmilzt 24 Ctr. von diesem Stein (*coarse metal*) mit 2 Ctr. Schlacken vom Garmachen und giesst nach 6 Stunden den Concentrations-Stein (*fine metal*) in Sandformen.

Sechstens. Soviel Stein der vorigen Operation (*fine metal*) als man zu 2 Tonnen Kupfer braucht, wird bis auf einen dem Schmelzpunkt nahen Hitzgrad gebracht, worauf man Luft durch die dazu bestimmten Oeffnungen in den Ofen lässt und die Post unter der Einwirkung derselben niederschmilzt, was etwa 6 bis 8 Stunden dauert. Darauf erhält man das Ganze noch 12 Stunden im Fluss und zieht die Schlacke ab. Ist der so behandelte Stein (nunmehr „*regulus*“ genannt) zu metallischem Kupfer reducirt, so steigert man die Hitze um dieses gehörig durchzuschmelzen und sticht das Rohkupfer (*pimple* oder *blister copper*) in die Sandformen ab.

Von Anfang dieses Röstschmelzens an gerechnet sind 24 Stunden erforderlich. Es folgt zuletzt

Siebentes. Das Garmachen. Man schmilzt 5 bis 7 Tonnen Rohkupfer unter Zutritt von Luft durch die Seitenöffnung des Ofens und beständigem Umrühren. Es steigen schwarze Blasen auf, die an der Oberfläche platzen. Wenn das Kupfer aufhört solche Blasen zu werfen, „*to work*", lässt man das Kupfer vorübergehend erkalten, bringt es dann aufs neue in Fluss und schöpft die Schlacke ab, worauf das Hammer-Garmachen mit der Holzstange beginnt. Nach Befund der Beschaffenheit des Metalls, welche man aus gezogenen Proben beurtheilt, setzt man zuvor 16 bis 20 Pfd. Blei zu, rührt gut um und schliesst die Ofenthür. Hat sich das Blei gut mit dem Kupfer vermischt, so reinigt man die Oberfläche des Metalls, bedeckt sie mit Holzkohlen oder Anthracit und verfährt wie bei dem einfachen Verfahren S. 392.

In den Hütten wo dieses Verfahren eingeführt ist, braucht man alles zusammen, bei einem Aufwand von 70 bis 96 Stunden, 13 bis 18 Tonnen Kohlen (zu 5 shill.) zu 1 Tonne Kupfer; die Hälfte der Kohlen fällt auf die Operation 1. und 2; sie werden aus 3 Gewichtstheilen Sandkohle und 1 Gewichtstheile Backkohle zusammengemischt.

Zweite Abänderung; ausgeübt 1859. Die gattirten Erze enthalten durchschnittlich nach dem in Cornwallis üblichen Probirverfahren 9 Proc. Kupfer.

1. Man röstet eine Beschickung dieser Erze, 7 Tonnen schwer, in dem S. 314 bis 316 abgebildeten Calcinirofen. Die Röstung dauert 12 bis 24 Stunden.

2. Man beschickt einen Schmelzofen (*ore furnace*) mit 22 Ctr. Erz von Nro. 1 und einem Zuschlag von 6 Ctr. Schlacke (*metal slag* oder *sharp slag*). Es fällt eine Schlacke, die man über die Halde stürzt und ein Rohstein (*metal*), den man in Wasser granulirt (*granulated coarse metal*) und

3. röstet 15 bis 18 Stunden lang; das Product (*calcined granulated coarse metal*) wird

4. bei einer Beschickung von 45 Ctr., mit Zuschlag von 6 bis 9 selbst 12 Ctr. *refinery slag* (d. i. Schlacke von Nr. 6) und *roaster slag* oder Oxyd haltendem Kupfererze, je nach Umständen im Schmelzofen durchgesetzt. Es fallen eine Schlacke und ein Concentrationsstein (*fine metal*) welches man granulirt und

5. ungefähr 18 Stunden lang röstet; das erhaltene Product (*calcined granulated fine metal*) wird

6. in Beschickungen von 50 Ctr. mit einem Zuschlag von 3 bis 6 Ctr. Garschlacke verschmolzen. Es fallen wieder zwei Producte: eine Schlacke und ein kupferhaltiges. Dieses ist entweder der eigentliche Stein der hier auftreten soll und ebenso bezeichnet wird wie der Stein von Nr. 4 (*fine metal*); oder es ist etwas weiter vorgeschritten und ist dann soge-

nanntes „*blue metal*“ oder „*pimple metal*“, (in Welscher Sprache *crych* = rauh); oder endlich, es ist noch weiter vorgeschritten („*close regule*“) und enthält dann beinahe immer metallisches Kupfer.

7. Der in 6. erzeugte Stein wird rasch erhitzt und niedergeschmolzen, so dass er in 4 Stunden in vollständigen Fluss kommt. Alsdann zieht man die Schlacken durch die Thür am Kamin ab, öffnet die Seitenthür neben der Feuerbrücke und hält die Beschickung unter diesem Luftzutritt 18 Stunden lang in Fluss, während man zwischendurch mehrmals die Schlacke abzieht. Mit vorschreitender Oxydation und Reinigung zeigt sich das Product allmälig strengflüssiger und Neigung, an der Oberfläche fest (*dead*) zu werden. Man schliesst alsdann die Seitenthür, um alles wieder in vollständigen Fluss zu bringen und sticht das erhaltene Rohkupfer (*blister copper*) ab. Davon giebt man in

8. den Garofen eine Beschickung von 6 bis 7 Tonnen. Sie bleibt darin etwa 18 Stunden und wird mehr-, meist dreimal von der Schlacke befreit; jedenfalls einmal gleich nach dem Niederschmelzen und einmal vor dem Aufwerfen des Anthracits. Nachdem dieser eingetragen, geht das eigentliche Garmachen wie S. 392 seinen Gang.

Man heizt in den Hütten, welche dieses Verfahren verfolgen, mit derselben Mischung von 1 Gewichtstheile Backkohle mit 3 Gewichtstheilen Sandkohle wie oben, oft auch, je nach der Beschaffenheit derselben, mit gleichen Gewichten.

Dritte Abänderung. Der mittlere Gehalt der gattirten Erze ist 9 Proc. Kupfer. Die Röstung, womit alle anderen Methoden beginnen, fällt hier weg; man fängt mit

1. einer Schmelzung des ungerösteten Erzes an, bei einer Beschickung von 22 Ctr. mit einem Zuschlag von 4 Ctr. Schlacken von 3. (*sharp slag*) Es fällt eine Schlacke, die man wegstürzt (*ore furnace slag*), und ein Rohstein (*metal*) von angeblich 38 Proc. Kupfer, den man zuerst granulirt und dann zum Behuf seiner Zertheilung zwischen Walzen knirscht (*crushed granulated coarse metal*), um ihn

2. in Beschickungen von 5 Tonnen 24 Stunden lang zu rösten. Es folgt

3. die zweite Schmelzung; man schmilzt 36 Ctr. des gerösteten Steins mit 3 Ctr. Zuschlag aus Schlacken (*roaster slag*) von der fünften Operation (Garschlacken, *refinery slag*) und kohlensaures Kupfer enthaltenden Erzen. Es fallen eine Schlacke (*sharp slag*) und ein Stein (*blue metal*), welchen letzteren man

4. in einem Schmelzrösten, wobei abermals eine Schlacke (*coarse roaster slag*) fällt, zu einem kupferreichen Stein (*pimple metal*) umwandelt, der seinerseits

5. auf dem gleichen Wege, unter Bildung einer ähnlichen Schlacke (*roaster slag*), zu Rohkupfer (*pimple copper*) verschmolzen wird, welches man

6. in Beschickungen von 8 Tonnen gar macht.

Dem zum Walzen bestimmten Kupfer setzt man 35 Pfd. Blei zu.

Die Erze werden auf einem in der Höhe der Deckgewölbe laufenden Schienengeleis nach dem Ofen gebracht und durch Wasserkraft auf dieses Geleise gehoben.

Gewinnung des sogenannten „*best selected*" Kupfers.

Die Bezeichnung „*best selected*" (d. i. bestes, auserlesenes) für die erste Qualität Kupfer ist verhältnissmässig neueren Datums, und erst mit dem Aufkommen einer im Verhältniss zur früheren ersten Qualität („*best*") reineren Sorte Kupfer gebräuchlich geworden. Die Messingfabrikation hat in England erst am Ende des 17. Jahrhunderts Wurzel gefasst und die Fabrikanten des vorigen Jahrhunderts fühlten sehr bald, dass die Hütten für viele Verwendungen (zu Blattmessing, Draht etc.) kein hinreichend reines Kupfer lieferten, um so weniger als die Erze damals weit zinnhaltiger waren als jetzt. So entstand die neben dem Messing auch für Neusilber und ähnliche Legirungen gebrauchte höhere Sorte des „*best selected*", für welche schon von 1743 her Vorschriften bestehen. Gegenwärtig (1859) bedient man sich folgender Methoden:

1. In den Hütten, welche sich der ersten der beschriebenen Abänderungen bedienen, gewinnt man diese Sorte in folgender Weise. Man schmilzt etwa 2 Tonnen vom Concentrationsstein der dritten Schmelzung (*fine Metal*) unter Luftzutritt. Nach einer gewissen, vom Urtheil des Schmelzmeisters abhängigen Zeit sticht man das Product in Sandformen ab. Von 18 bis 20 Gussstücken, die man erhält, sind die ersten 5 oder 7 nächst dem Ofen ein unreines metallisches Kupfer mit etwas Stein (*regulus*) an der Oberfläche, den man sogleich abnimmt; dieses Kupfer beträgt etwa $^1/_4$ der Beschickung. Mit dem nicht reducirten Stein (*regule*) wiederholt man die nämliche Schmelzung wie bisher, wobei abermals $^1/_4$ als ein unreines metallisches Kupfer ausgeschieden wird. In diesem ausgeschiedenen Theil („*bottoms*"), die Hälfte des Kupfergehalts betragend, ist neben anderen fremden Beimengungen besonders der Zinngehalt concentrirt, die andere Hälfte ist in demselben Verhältniss reiner und giebt das „*best selected*" Kupfer. Bei gewöhnlichen Erzen sollte man durchschnittlich 11 Tonnen „*best selected*" und 9 Tonnen „*bottoms*" erhalten, welche letztere für sich verarbeitet werden und in Barren (*cake-copper*) oder in dachziegelartigen Platten (*tile-copper*) in den Handel kommen.

2. In den Hütten, welche nach der zweiten Abänderung arbeiten, verfährt man bis zur sechsten Operation wie beschrieben. Das Product dieser Operation, das Material zu „*best selected*" Kupfer, wird soweit geröstet, dass etwa die Hälfte seines Kupfergehalts reducirt wird. Der nicht reducirte Stein („*spongy regule*" oder „*best regule*") giebt durch eine Schmelzröstung und Garmachen die gewünschte Kupfersorte (*best selected*).

3. Methode der Hütten, welche nach der dritten Abänderung arbeiten. Sie nimmt ihren Ausgang vom Product der vierten Operation, dem „*pimple metal*“, und zwar indem man die 8 bis 10 dem Ofen nächstgelegenen unreineren Steingussstücken von den übrigen 14 zu „*best selected*“ bestimmten abscheidet. Jene enthalten Schnüre metallischen Kupfers, da das Röstschmelzen nie bis zur eigentlichen Abscheidung von metallischem Kupfer getrieben wird. Diese also, die zu „*best selected*“, bestehen aus sogenannten „*close* (nicht *spongy*) *regulus*“. Sie werden zu 5 Tonnen eingesetzt und bei verschlossenen Ofenthüren rothglühend gemacht, aber ohne sie in Fluss zu bringen, worauf man Luft durch Oeffnungen an jeder Seite der Feuerbrücke eintreten lässt und die Temperatur so richtet, dass die Stücke langsam im Verlauf von 6 Stunden niedergehen. Alsdann schliesst man die Luftzugänge, die Hitze steigt und der Ofeninhalt ist in 3 Stunden in vollem Fluss. Man öffnet nun eine dieser Zugöffnungen und die Thür zum Beschicken an der Seite theilweise. Der flüssige Stein verwandelt sich so unter dem Einfluss des Luftzutritts in Rohkupfer (*rough copper*). Ist dieses Stadium eingetreten, so schliesst man abermals alle Luftzugänge und sticht, wenn alles wieder in vollen Fluss gekommen ist, das Rohkupfer ab, welches dann zum Garmachen für „*best selected*“ kommt.

Englische Kupferverhüttung in Chili.

Von Südamerika aus werden grosse Quantitäten von Kupfer und concentrirtem Kupferstein eingeführt, welche dort von englischen Compagnien nach der in Wales üblichen Weise mit englischen Kohlen und Flammöfen gewonnen werden. Nach einer Mittheilung des Geschäftsführers der *Mexican and South american Comp. M'Auliffe* sind die einzelnen Operationen folgende:

1. Steinschmelzen. Man schmilzt in 24 Stunden 4 Beschickungen von je 70 Quintals (über 3 Tonnen engl.) von folgender Gattirung:

	Quintal.	mittlerer Kupfergehalt.
a. Kohlensaures u. basisch-salzsaures Kupfer von Caldera	12	12 Proc.
b. Kieselsaures Kupfer von Tongoy	8	10
c. Eisenverbindungen, kupferhaltige v. Coquimbo	14	8
d. Wie a; sehr strengflüssig, mit viel „*tofo*“ d. i. hauptsächlich kohlensaurer Kalk . . .	2	8
e. Schwefelmetall haltende Erze, blau, v. Tongoy	6	20
„ „ „ gelb v. verschiedenen Orten . .	6	8
„ „ „ gelb v. Totorallillo	16	8
f. Schlacke vom Kupferschmelzen (*roaster slag*) .	2	9
g. Kalkstein	4	3
	70	

Jeder Ofen schmilzt 4 Beschickungen in 24 Stunden. Es fällt eine spröde Schlacke (*Art sharp slag*), von höchstens 1 Proc. und ein Stein von 60 Proc. Kupfergehalt, den man

2. in Posten zu 4 Tonnen röstet, alle 10 Stunden eine, 8 Stunden Feuern und 2 Stunden für die Zwischenarbeiten. Die Schlacke enthält 9 Proc. Kupfer; den Stein (*spongy regulus*) sucht man in einem mässig blasigen Zustande zu erhalten, weil er sonst beim Abstechen mehr Sand aus den Formen aufnimmt, als sich mit dem nachfolgenden Rösten verträgt. Von 20 Gussstücken welche man erhält, bestehen die ersten 6 bis 8 aus metallischem Kupfer (*bottoms*).

3. Man beschickt einen Ofen für die Schmelzröstung mit so viel Stein (*spongy regulus*) und Kupfer (*bottoms*) als nöthig ist 4 bis 5 Tonnen Rohkupfer (*blister copper*) zu machen. Zu dieser Schmelzung braucht man 16 bis 18 Stunden, wobei man folgendermaassen verfährt. Zuerst lässt man die Beschickung langsam niedergehen („*sweat*"), wozu etwa 6 Stunden erforderlich sind; hierauf schliesst man den Zutritt der Luft ab, um sie in vollen Fluss zu bringen. Man öffnet nun die Vorderthür, entfernt die Schlacke von der Oberfläche so vollständig wie möglich und lässt den Inhalt des Ofens erkalten („*set*"), indem man Seitenthür und Luftzugänge öffnet. Sobald man unter dem von der Oberfläche abgestrichenen Stein das Kupfer sieht, schliesst man die Seitenthür (nicht die Luftzugänge) wieder, und giebt volles Feuer bis Alles wieder in Fluss ist, worauf man abermals die Schlacke rein abzieht. Bei richtiger Behandlung und mässigem Luftzutritt kommt die Masse ins Aufkochen („*working*"), was nach 30 bis 40 Minuten zuerst an den Luftzugängen, dann in den übrigen Theilen aufhört, während sich die Oberfläche mit einer dicken gelben Haut (*cream*) bedeckt, durch welche kleine erbsengrosse Blasen aufsteigen.

Man kann rechnen, dass zwei Röstöfen zum ununterbrochenen Betrieb von sechs Schmelzöfen ausreichen, je nach dem Kupfergehalt der Erze.

Theorie der Verhüttung der Kupfererze in Wales.

Die eingehendsten Untersuchungen der beschriebenen Processe verdankt man Le Play[1]) 1848, welchen 1852 die von Napier[2]) gefolgt sind.

Erzröstung (*calcination*). Eine Vergleichung der Analysen der Erze vor der Röstung und nach derselben würde die Einwirkung der atmosphärischen Luft auf die Erze hinreichend aufklären, allein nach Le Play ist dieser Vergleich schwer mit Genauigkeit durchzuführen, weil

---

[1]) Description des Procédés metallurgiques employés dans le pays des Galles pour la fabrication du cuivre. Annal. des Mines [4.] T. XIII. — [2]) Phil. Mag. [4.] T. IV, p. 45, 192, 262, 315, 453; T. V, p. 30, 175, 345, 486. —

die Proben bei der sehr mannigfaltigen Gattirung und dem groben mechanischen Gemenge, welches die Erze vorstellen, nicht ohne weiteres als Durchschnittswerthe gelten können, dennoch glaubt er die Reaction, welche beim Erzrösten Platz greift, mit hinreichender Annäherung zur Wahrheit in folgender Uebersicht erklären zu können.

	Rohes Erz	Geröstetes Erz	
Rothkupfererz	0,4	5,4	
Kupferkies	22,7	11,2	
Eisenkies	22,4	11,2	(Anderthalb-Schwefeleisen)
Sonstige Schwefelmetalle	1,0	0,6	
Eisenoxyd	0,6	11,7	
Sonstige Metalloxyde .	0,3	0,6	
Kieselerde	34,3	34,3	
Erdbase	2,0	2,0	
Gebundenes Wasser und gebund. Kohlensäure .	0,5	1,1	(gebundene Schwefelsäure).
	84,2	78,1	
Dazu beim Rösten absorbirter Sauerstoff .	15,8	0,5	Wasser u. Kohlensäure } entwickelte
		21,4	schweflige Säure } Gase.
	100,0	100,0	

Das Erz verlor während der Röstung 7,2 Proc. seines Gewichts, wobei sich der Schwefelgehalt um fast 52 Proc. seines Betrages verminderte.

Erhitzt man feinzertheilten Kupferkies (Cu_2S, Fe_2S_3) unter Luftzutritt bis kein Schwefel mehr ausgetrieben wird, selbst nicht in der hellen Rothglühhitze, so bleibt ein Rückstand, der lediglich aus Kupferoxyd und Eisenoxyd besteht. Genau wie bei der Zersetzung des Halbschwefelkupfers für sich wird erst schwefelsaures Kupfer gebildet, welches sich dann weiter zersetzt; das Schwefeleisen wird höchst wahrscheinlich in ähnlicher Weise zersetzt, indem zuerst schwefelsaures Eisenoxydul, und aus diesem unter Verlust seiner Schwefelsäure Eisenoxyd entsteht. Le Play nimmt den ganzen Eisengehalt des gerösteten Erzes als Eisenoxyd an, indessen dürfte doch stets — wenigstens so lange noch ein Rückhalt an Schwefelkupfer und Schwefeleisen vorhanden ist, wie immer in der Praxis — auch Oxydoxydul auftreten. In der That liessen sich nach den Beobachtungen Le Plays schwarze Körner mit dem Magnet aus dem gerösteten Erz ausziehen, welche in Salzsäure gelöst eine oxyd- und oxydulhaltige Lösung gaben und sich in jeder Beziehung als magnetisches Eisenoxyd auswies. Die Gegenwart eines Schwefeleisens verzögert die Oxydation des Schwefelkupfers, denn jenes oxydirt sich viel leichter als dieses. Zuletzt vereinigt das gebildete schwefelsaure Eisenoxydul seine oxydirende Wirkung mit der des atmosphärischen Sauerstoffs. Bei Gegenwart von Eisenkies ist die Reaction in allen wesentlichen Stücken dieselbe, nur dass dieser unter Entwickelung von viel Hitze und Schwefeldämpfen mit einer blauen Flamme selbständig brennt.

Bei der Röstung von Eisenkies haltendem Kupferkies in gröberem Korn treten eigenthümliche Erscheinungen ein (vgl. S. 377); der Schwefel wird nur theilweise ausgetrieben; was ausgetrieben wird, geht grösstentheils als schweflige Säure, ein kleiner Theil als Schwefelsäure in die Atmosphäre fort. Le Play fand schweflige Säure in dem Rauch der Erzröstöfen, während der ganzen Dauer der Operation, indem er eine vollkommen ausgewaschene befeuchtete Lunte einige Zeit in den Rauch des Ofens aufhing. Nach dem Ausziehen mit Wasser erhielt er eine Lösung, in welcher Chlorbarium einen reichlichen, in Säuren unlöslichen Niederschlag hervorbrachte. Schon im Jahre 1822 fanden Faraday und R. Phillips[1]) in Wasser, welches längere Zeit dem Ofenrauch ausgesetzt wurde, beide, schweflige und Schwefel-Säure, doch erwähnen sie bei der Analyse des nicht mit Wasser in Berührung gekommenen Rauchs keine schweflige Säure. Wenn Le Play bemerkt, dass der vorstechende Geruch des Rauchs der Hütten in Wales nicht sowohl der der schwefligen Säure, als vielmehr der des dicken Dampfs sei, welcher sich in Laboratorien beim Abdampfen von Schwefelsäure oder der Zersetzung der schwefelsauren Salze entwickelt, so ist das wohl zu weit gegangen, denn nach den Beobachtungen aller Hüttenleute und des Verfassers, ist der Geruch entschieden der der schwefligen Säure. Die tägliche Beobachtung der Atmosphäre der Kupferwerke in Swansea zeigt, dass der Hüttenrauch bei feuchtem Wetter dicker und undurchsichtiger wird, wahrscheinlich weil ein Theil der Schwefelsäure aus den Erzen in wasserfreiem Zustande ausgetrieben wird, obwohl man erwarten sollte, dass die wasserfreie Säure schon in dem Ofen Gelegenheit finde, Wasser aus den Verbrennungsproducten und aus der Luft aufzunehmen. Nach Le Play's Beobachtung ist die Entwickelung von schwefligen Dämpfen mit dem Schluss der Röstung, nämlich beim Auskrücken der Erze aus dem Ofen, gerade am stärksten. Er zieht daraus den Schluss auf einen erheblichen Betrag von Schwefelsäure in den gerösteten Erzen, ein Schluss, der jedoch durch die Thatsachen keineswegs gerechtfertigt wird. Denn nach seiner eigenen Angabe ist der Gehalt der gerösteten Erze an Schwefelsäure unbedeutend und übersteigt in keiner Art von Erz 2,2 Proc.; er beträgt in andern nur Spuren, und diese wahrscheinlich an Erdbasen gebunden. Es versteht sich von selbst, dass die Menge der an Metalloxyde gebundenen Schwefelsäure ganz von dem Hitzgrad der Röstung abhängen muss.

Nach Favre und Silbermann[2]) wird bei der directen Verbrennung des Schwefels in Sauerstoffgas etwas wasserfreie Schwefelsäure gebildet. Eine sehr geringe Menge davon reicht bekanntlich hin, ein gros-

[1]) Proceedings of the Subscribers to the Fund for obviating the Inconvenience arising from the Smoke produced by smelting Copper Ores; Report of the Judges who decided on the Merits of the Trials submitted to their consideration; and Statement and Plan explanatory of the Experiments made at the Hafod Works; with An account of the Process of Smelting Copper etc. 8 vol. Swansea 1823. pag. 95. — [2]) Annal. der Chemie und Phys. [3.] Bd. XXXIV. S. 445.

ses Volum Luft undurchsichtig und neblig zu machen, und doch bemerkt man nicht, dass sich bei Verbrennen des Schwefels in der Atmosphäre irgend Nebel bilden.

Als Napier[1]) bei einer 12stündigen Röstung von Cuba-Erzen von Stunde zu Stunde eine Probe zog, erhielt er folgende Resultate:

	Ungeröstet	Nach der Stunde der Röstung: 1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
Kupfer . . .	12,3	13,0	12,2	12,2	13,0	12,2	13,8	12,6	12,6	12,5	13,2	13,8	12,2
Eisen	32,7	30,0	24,4	32,8	28,7	31,3	33,6	30,6	30,0	27,6	24,3	40,3	27,0
Schwefel . .	31,1	28,3	23,6	18,6	29,2	24,4	12,2	18,1	20,0	15,9	18,8	17,5	16,2
Kieselerde .	24,0	28,0	32,0	28,0	26,0	28,0	34,8	32,0	30,0	30,8	33,0	21,0	40,0
	100,1	99,3	92,2	91,6	96,9	95,9	94,4	93,3	92,6	86,8	89,3	92,6	95,4

und bemerkt dazu: „es erscheint als eine auffallende Anomalie, dass der Schwefel bis zur sechsten Stunde der Röstung ab und von da wieder zunimmt, und es fragt sich, welches ist die Ursache dieser Erscheinung, welcher wir auf allen unseren Beobachtungen begegnen?“ Die Antwort, welche er auf diese Frage giebt, lässt bezüglich der Klarheit Manches zu wünschen übrig. Dabei ergab eine andere von ihm angestellte Versuchsreihe, einen von Anfang bis zu Ende einer 24stündigen Röstung stufenweise abnehmenden Schwefelgehalt der Erze. Auch abgesehen von Napier's Versuchen unterliegt es keinem Zweifel, dass während der ganzen Periode der Erzröstung schweflige Säure stetig aus den Oefen strömt, und da der Schwefel nur von dem Erz herrühren kann (bis auf unbedeutende Mengen aus den Steinkohlen), so folgt mit Nothwendigkeit, dass der Schwefel in den Erzen ebenso stetig abnehmen muss. Wie in allen ähnlichen Fällen sind die Schlüsse vom Kleinen ins Grosse von Analysen kleiner Proben, welche nicht die mindeste Gewähr von Durchschnittsproben an sich tragen, auf Tonnen des grossen Betriebs mehr als misslich. Dass aber die von Napier untersuchten Proben keine wirklichen Durchschnittsproben der Erzpost waren, geht schon aus dem schwankenden Verhältnisse der unveränderlichen Bestandtheile der Erze (Kieselerde, Kupfer und Eisen) in jenen Analysen hervor. So verhält sich z. B. die Kieselerde zum Kupfer in dem rohen Erz wie 100 : 51, nach 1 Stunde Röstung wie 100 : 46, nach 2 Stunden wie 100 : 38, nach 4 Stunden wie 100 : 50, nach 6 Stunden wie 100 : 39, nach 11 Stunden wie 100 : 65, nach 12 Stunden wie 100 : 30.

[1]) Am angeführten Orte.

Enthält die Erzpost Schwefelkiese, so wird auch freier Schwefel auftreten, weil der Schwefelkies in der Rothglühhitze nahe die Hälfte seines Schwefels abgiebt. In der That fanden Faraday und R. Phillips, dass der Rauch der Erzröstöfen der Hafodhütten etwas Schwefel absetzt, während Napier aus wenig haltbaren Gründen die Möglichkeit einer Sublimation von Schwefel in Abrede zu stellen sucht.

Gase vom Erzrösten. Faraday und R. Phillips fanden in zwei Analysen der Luft der Erzröstöfen der Hafodhütten:

	1.	2.
Schweflige Säure und Kohlensäure	10,64	9,28
Sauerstoff	8,94	9,66
Stickstoff	80,42	81,06
	100,00	100,00

In diesen Analysen, welche wiederholt zu werden verdienten, ist der Gehalt der Gase an freiem Sauerstoff interessant. Es begreift sich, dass bei der Ausdehnung der Kupferwerke in Cornwall der Schwefelgehalt der täglich oder jährlich entwickelten Gase sehr beträchtlich sein muss. Nach Le Play beträgt die schweflige Säure vom Gesammtgewicht aller Röstproducte, flüchtige und nicht flüchtige, 21 Proc. und 25 Proc. vom Gewicht der zum Rösten bestimmten Erze, während 13 Proc. vom Schwefelgehalt des Erzes in die Röstgase gehen. Im Verlauf der gesammten Verhüttung beläuft sich die aus den Erzen entwickelte schweflige Säure auf 56, der Schwefel darin auf 23 Proc. des Gewichtes der Erze. Da nun das Gesammtgewicht der in Süd-Wales verhütteten Erze (vor 1848) 200,000 Tonnen jährlich beträgt, so gehen davon 46,000 Tonnen Schwefel in die Luft und führen der Atmosphäre somit jährlich 92,000 Tonnen schweflige Säure zu. Von jenem Gesammtgewicht an Erz werden sehr nahe $^2/_3$ in Swansea verhüttet, und mithin die Atmosphäre dieser Stadt täglich mit 65,900 C. M. schwefliger Säure verpestet. Die zerstörende Kraft dieses Gases auf die Vegetation hat die Hügel in der Nähe von allem Pflanzenwuchs entblösst. Wahrscheinlich ist der Gehalt des Hüttenrauchs an Schwefelsäure für die Pflanzen noch nachtheiliger, als die schweflige Säure. Le Play berechnet den Werth des jährlich in den Hütten von Süd-Wales ausgetriebenen Schwefels zu 200,000 Pfd. St. (= $1^1/_3$ Millionen Thaler). Man hat es keineswegs an Versuchen fehlen lassen, um diesen nachtheiligen schwefligen Rauch zu beseitigen und für die Fabrikation der Schwefelsäure nutzbar zu machen; auch sind bedeutende Geldsummen leider erfolglos angelegt worden. Die Eigenthümer der Hafodhütten allein verwendeten vor 40 Jahren die Summe von 6000 Pfd. St. zu diesem wichtigen Zweck; sie suchten dem in langen, hin- und hergewundenen Canälen geleiteten Rauch durch Einspritzen von Wasser auf seinem Wege die schweflige Säure zu entziehen. Man schmeichelte sich damals, trotz der Unvollständigkeit der Verdichtung, das Uebel

auf einen sehr erträglichen Grad gemildert zu haben. Allein das frühzeitige Verlassen des eingeschlagenen Wegs lässt schliessen, dass die Erwartungen nicht in Erfüllung gegangen.

In der letzten Zeit hat ein rühriger Einwohner von Swansea sich bemüht, das Gesetz über die Beseitigung des gewöhnlichen Rauchs (smoke consuming bill) auf den Kupferhüttenrauch anzuwenden; dem Vernehmen nach fand sich die Behörde nicht bemüssigt, darauf einzugehen, wahrscheinlich weil es sich hier nicht um schwarzen, sondern um weissen Rauch handelt. Während man so die Masse weissen Rauch der Kupferhütten ihren Weg gehen liess, nahm man keinen Anstand, den Patent fuel Works in Swansea, wegen einer verhältnissmässig verschwindenden Entwickelung übelriechender Gase, kostspielige Rauchverzehrungseinrichtungen aufzunöthigen. Dies ist jedoch weder im Sinn der Kupferhütten-Besitzer, noch ihrer Vertreter, welche weit entfernt sind, den Rauch als unschädlich oder angenehm zu betrachten, wenn auch entgegengesetzte Meinungen hie und da schon auftauchten [1]).

In sehr vielen Hütten findet man theils mehrere Erzröstöfen, in anderen die meisten oder alle Oefen (ausser denen zum Garmachen) durch unterirdische Canäle mit einem gemeinschaftlichen Kamin verbunden. In den Cwm-Avon-Kupferhütten z. B. werden 40 Oefen durch einen einzigen, über die Böschung eines Hügels geschleiften Kamin von 13 Fuss Weite, 1100 Yards Länge und 1100 Fuss senkrechter Höhe betrieben. Es geht daraus hervor, dass man unbeschadet des guten Gangs der Oefen und Operationen sehr wohl im Stande ist, den Hüttenrauch auf grössere Entfernungen und in höhere Luftregionen von der nächsten Umgebung abzuleiten, und auch da, wo sie wirklich hingelangen, durch Verdünnung mit Luft unschädlicher zu machen. Immerhin wird der von den Wohnungen abgeleitete Rauch so lange der Vegetation und der Landwirthschaft zur Last fallen, als es nicht gelingen wird eine Methode zu seiner Verdichtung und Benutzung ausfindig zu machen.

Zwar hat man im Jahre 1848 auf Grenfells-Hütten 2000 Pfd. Sterl. für einen von Schafhäutl in München angegebenen Apparat zur Verarbeitung des Hüttenrauchs auf Schwefelsäure ausgegeben, aber das Unternehmen misslang. Doch dürften damit ähnliche Bestrebungen nicht abgeschnitten sein, und die Aufgabe vielleicht ihrer Lösung in der Anwendung von Flammöfen entgegengehen, bei welchen der saugende Kamin

---

[1]) So schreibt Dr. Thom. Williams 1854 in seinem „Report on the Copper smoke, its influence on Public Health and the industrial diseases of copper men" unter Anderm mit Emphase:

„The furnace chimneys of the copper Works, thousands (? d. V.) by number, emit gracefully gyrating white smoky and fleecy columns, which circlingly and wideningly ascend to the upper regions of the atmosphere, thereat to be lost in the purity of invisible air or, marrying art to nature, to be mingled with clouds." — Nachdem er das Aufhören der Sumpffieber den Dämpfen der Kupferhütten zugeschrieben, erklärt er wenige Seiten nachher diese wohlthätige Erscheinnng durch das Ausfüllen der Moräste mit Schlacken.

durch irgend ein Gebläse ersetzt wird, was um so eher ausführbar sein dürfte, als gerade die Erzröstöfen, welche am meisten Rauch entwickeln, auch den schwächsten Zug besitzen.

Praktische Gesichtspunkte.

Rösten. Als Haupt- und Schlusspunkt ist fest im Auge zu behalten, dass es bei der Erzröstung nicht die Absicht ist, den Schwefel vollständig auszutreiben, dass im Gegentheil das geröstete Erz einen bestimmten Schwefelgehalt besitzen, und mithin im Wesentlichen aus Schwefel, Kupfer, Eisen und Kieselerde bestehen muss.

Rohsteinschmelzen. Der bei dieser Schmelzung fallende Stein (*coarse metal*) ist spröde, leicht zu Pulver zu zerreiben; er besitzt einen unebenen, mehr oder weniger körnigen Bruch, ist nicht krystallinisch, aber in der Regel blasig, und von bronzeartiger Farbe. Eine Mittelprobe aus 58 verschiedenen innerhalb 14 Tagen dem Röstofen entnommenen Einzelproben fand Le Play zusammengesetzt aus:

Kupfer	33,7
Eisen	33,6
Nickel, Kobalt, Mangan . .	1,0
Zinn	0,7
Arsen	0,3
Schwefel	29,2
Schlacke, mechan. eingemengt	1,1
	99,6

Napier untersuchte sechs verschiedene Proben, und fand in den beiden, im Kupfergehalt am weitesten abstehenden:

	1.	2.
Kupfer . .	21,1	39,5
Eisen . . .	33,2	36,4
Schwefel . .	45,5	25,0
	99,8	100,9

Da sich Schwefeleisen, Schwefelkupfer und Kupfer einander auflösen und in jedem Verhältniss mischen, so erscheint das Aufstellen einer Formel für den Rohstein, wie Le Play gethan, gänzlich müssig.

Die Schlacke besteht aus einer harten, spröden, dichten, undurchsichtigen, schwarzen Grundmasse, welche durch eingesprengt darin sitzende weisse Quarzkörner ein porphyrartiges Ansehen besitzt. Sie ist von unebenem Bruch, mehr oder weniger und meist ungleich blasig. Le Play fand in einer, wie bei dem Rohstein gewonnenen Durchschnittsprobe:

Quarz, eingesprengt		30,5
Kieselerde, gebunden		30,0
Thonerde		2,9
Eisenoxydul		28,5
Kalk		2,0
Bittererde		0,6
Zinn-, Mangan-, Nickel- und Kobalt-Oxyd		1,4
Fluor	1,0	2,1
Calcium	1,1	
Kupfer	0,5	2,0
Eisen	0,9	
Schwefel	0,6	
		100,0

Nach Le Play ist das Kupfer durchaus als Bestandtheil der eingesprengten Rohsteinpartikeln, niemals aber als Sauerstoffverbindung enthalten. Der Sauerstoff der gebundenen Kieselerde verhält sich zu dem der Basen wie 2 : 1, so dass die Schlacke ihrer Constitution nach sich den $1^1/_2$ basischen Silicaten nähert. Le Play ist durch seine Untersuchungen zu einem, für die Theorie der Kupferverhüttung sehr wichtigen und für alle europäische Arten giltigen Satz gekommen, nämlich zu dem Satz, dass bei Schlacke und Stein, die zu ein und derselben Schmelzoperation gehören, der Schwefelgehalt auf gleiche Gewichtsmengen Kupfer bezogen, in der Schlacke stets grösser ist, als im Stein. Der Verfasser selbst hat Gelegenheit gehabt dieses Verhältniss bei den Schlacken von Wales zu prüfen. Der Stein einer 14tägigen Schmelzung in einem Ofen enthielt im Durchschnitt 34,6 Kupfer, und 29,8 Schwefel. Die zugehörige Schlacke im Mittel 0,5 Kupfer und 0,6 Schwefel. Auf gleich viel Kupfer kommen daher im Stein 10, in der Schlacke 14 Schwefel. Zwei Proben Schlacke vom Rohschmelzen in den Hafodhütten enthielten die eine 0,45, die andere 0,61 Kupfer.

Le Play hat geglaubt, den Ueberschuss an Schwefel als mit dem Eisen zu Einfach-Schwefeleisen, und dieses als wirklich mit der Kieselerde zu einem Sulphosilicat chemisch verbunden betrachten zu müssen, und daraus die Abwesenheit der Kupferoxyde in der Schlacke erklärt. Zwar giebt der blosse Augenschein solcher Schlacken an die Hand, dass jedenfalls ein grosser Theil des kleinen Kupfergehalts der Schlacke in Gestalt von sehr kleinen Rohsteinpartikeln in der Schlacke enthalten ist, doch ist nirgends nachgewiesen, dass dies mit dem ganzen Kupfergehalt der Fall. Andererseits ist ebenso wenig nachgewiesen, dass der Schwefel, welchen die Schlacke mehr enthält als der Stein, wirklich als Schwefeleisen, und dieses wirklich als Sulphosilicat vorhanden ist. Gesetzt auch, die Abwesenheit von Kupferoxyden in der Schlacke sei dargethan, so liesse sich diese Erscheinung einfacher erklären, denn im Verlauf der Schmelzung würde ja ohne Zweifel alles in die Schlacke gekommene

Kupferoxyd durch die umfassende Berührung mit dem Schwefeleisen des Steins in Halbschwefelkupfer verwandelt und aus der Schlacke entfernt werden. Mithin ist die Auslegung Le Play's nicht einmal eine nothwendige.

Specifisches Gewicht der Proben vom Rohschmelzen.

Das specifische Gewicht der Schlacke und des Steins ist im gepulverten Zustand wie folgt:

Specif. Gewicht des Rohsteins zu	33,7	Proc.	Kupfer . .	4,56
Specif. Gewicht der Schlacke mit	1,5	„	Rohstein	
und	30,5	„	Quarz . . .	3,21

Schlussfolgerungen. Die Zusammensetzung der beiden Producte der Roharbeit zeigt, dass die erdigen Beimengungen des Erzes (Gangart u. s. w.) vollständig, und das Eisen zu einem guten Theil in die Schlacke gehen, während andererseits der ganze Kupfergehalt bis auf den sehr kleinen Gehalt der Schlacke in dem Stein verbleibt, dessen Kupfergehalt sich dadurch auf den des reinen Kupferkieses erhöht. Ein Theil des Quarzes aus dem Erz verbindet sich mit dem Eisenoxydul — welches theilweise aus dem Erz, theilweise aus der zugesetzten Schlacke (*metal slag*), eines an Eisenoxydul viel reicheren Silicats als die Rohschlacke (*ore furnace slag*) stammt —; ein anderer Theil des Quarzes bleibt un(aufgelöst in der Schlacke eingesprengt. Der ganze etwaige Gehalt des gerösteten Erzes an Kupferoxyd verwandelt sich in Schwefelkupfer, und geht so in den Stein (*regulus*) über, vermöge der doppelten Einwirkung des Schwefeleisens und der Kieselerde. Das Eisen ist in dem Erz als Oxydul, als Oxyd und ohne Zweifel auch als Oxydoxydul enthalten. Die Schwefelmetalle in dem gerösteten Erz sind reicher an Schwefel, als der Stein vom Rohschmelzen und es muss daher nothwendig Schwefel beim Schmelzen verloren gehen. Bei der Erhitzung irgend eines Eisenoxydes mit überschüssigem Schwefel wird Einfach-Schwefeleisen unter Entwickelung von schwefliger Säure gebildet; Oxydoxydul dagegen, oder Eisenoxyd mit Kieselerde und so viel Schwefel erhitzt, als erforderlich ist, um den über das Oxydul hinausgehenden Sauerstoff zu binden, bildet lediglich kieselsaures Eisenoxydul; man sieht also leicht ein, warum das Eisenoxyd des calcinirten Erzes zu Oxydul reducirt wird. Während der Schmelzung beobachtet man reichliche Entwickelung von schwefliger Säure aus der fliessenden Masse. Das als Silicat in der als Zuschlag beim Schmelzen zugesetzten Schlacke enthaltene Kupfer wird ebenfalls in Schwefelkupfer verwandelt und geht in den Rohstein; denn kieselsaures Kupfer und ein Ueberschuss von Schwefeleisen zersetzen einander in der Glühhitze zu kieselsaurem Eisenoxydul und Schwefelkupfer. In ähnlicher Weise erklärt sich die Zugutemachung des im Herd und im Ofenmaterial enthaltenen Kupferoxyds, welche man zuweilen zuschlägt.

Rösten des gekörnten Rohsteins. Nach Le Play vermindert sich der Schwefel durch die Calcination eines Rohsteins, welcher aus:

Kupfer	33,7
Eisen	34,2
Sonstigen Metallen	1,5
Schwefel	29,5
anhängenden Schlacken	1,1
	100,0

besteht, auf 16,4. Er berechnet aus diesem Abgang an Schwefel eine Zusammensetzung des calcinirten Rohsteins, worin neben unverändertem Rohstein, Eisen und Kupfer im Zustand des Oxyds vorkommen.

Napier giebt Nachstehendes als die Analyse richtiger Durchschnittsproben:

	Rohstein.	Calcinirter Rohstein.
Kupfer	32	33
Eisen	36	36
Schwefel	25	13
Sauerstoff	—	11
Unaufgeschlossenes	7	7
	100	100

Allein die ungenaue Form dieser Analyse ist nicht besonders danach angethan, Vertrauen einzuflössen. Immerhin steht fest, dass während der Röstung des Steins abermals viel Schwefel als schweflige und als Schwefelsäure verflüchtigt wird.

Schmelzen des Rohsteins. Die Zusammensetzung der Producte dieser Schmelzung wechseln je nach der Menge des Kupferoxyds in dem mit dem Rohstein verschmolzenen Zuschlag. Nur in dem Fall, wenn derselbe aus hinreichend okrigen Erzen, wie die australischen, neben den Schlacken der folgenden Processe besteht, nimmt der fallende Concentrationsstein diejenige Beschaffenheit an, welche man mit „*white metal*“ bezeichnet. Eine Probe desselben, möglichst frei von Blasenräumen und von dem specif. Gewicht 5,70, enthielt nach Le Play:

Kupfer	77,4
Eisen	0,7
Nickel, Kobalt, Mangan	Spur
Zinn, Arsen	0,1
Schwefel	21,0
Schlacke und Sand	0,3
	99,5

Ein Durchschnitt aus verschiedenen, während vierzehntägiger Schmelzung gesammelter Varietäten von *white metal*, ergab ihm 73,2 Proc. Kupfer.

Die Zusammensetzung dieses Concentrationssteins nähert sich ziemlich dem des Halbschwefelkupfers, welches 19,5 Schwefel auf 80,5 Kupfer verlangt. Die Schlacke dieses Schmelzprocesses hat sehr viel Aehnlichkeit mit gewissen Schlacken des Eisenprocesses. Sie ist spröde, dicht, und öfters sehr krystallinisch; ihr Bruch ist uneben, mehr oder weniger muschlig, körnig oder deutlich krystallinisch; hier und da, besonders nach der Oberfläche, mit von Gas herrührenden Blasen. Die Farbe der Schlacke ist auf dem frischen Bruch blaugrün, sonst etwas irisirend, vom Blaugrauen ins Bronzegelbe mit einigem Metallglanz. Hier und da, besonders nach dem Boden zu, geben sich durch ihren höheren Metallglanz feine, eingesprengte Körner von Stein zu erkennen. Le Play giebt folgende Analyse von dieser Schlacke:

Kieselerde		33,8
Thonerde		1,5
Eisenoxyd		56,0
Kupferoxyd		0,9
Sonstige Oxyde		2,1
Kalk		1,4
Bittererde		0,3
Anhängender Stein	Kupfer	2,9
	Eisen	0,3
	Schwefel	0,8
		100,0

Diese Schlacke enthält, wenn sie an Kupferoxyd reich ist, 2,7 Proc. Der Verfasser selbst fand in einer andern von den Hafodhütten 1,83 Proc. Das *White-metal* ist seiner Zusammensetzung nach als ein so gut wie ganz von Schwefeleisen befreiter Rohstein zu betrachten. Dasselbe Resultat würde direct durch Zusammenschmelzen eines innigen Gemisches von Rohstein, Kupferoxyd und Kieselerde erhalten worden sein, in einem solchen Verhältniss, dass der Sauerstoff des Kupferoxyds gerade hinreicht, das Eisen des Rohsteins in Oxydul zu verwandeln, und die Kieselerde hinreicht, damit eine leichtflüssige Schlacke zu bilden, etwa nach folgenden Formeln:

$$FeS + Cu_2O + xSiO_3 = Cu_2S + FeO, xSiO_3$$
$$2\,FeS + 2\,CuO + xSiO_3 = Cu_2S + 2FeO, xSiO_3 + S.$$

Die Röstung des gekörnten Rohsteins geht darauf hinaus, einen Theil des Schwefels durch Sauerstoff zu ersetzen, also ein Product zu erzeugen, welches aus Kupfer, Eisen, Schwefel und Sauerstoff besteht. Dazu kommen Oxyde des Kupfers in der zugeschlagenen Schlacke und den ockrigen Erzen. Der calcinirte Stein, die zugeschlagenen Schlacken beiderlei Art, und wahrscheinlich auch das zugeschlagene Erz enthalten Eisenoxyd; seine Gegenwart ändert jedoch an dem Resultate nichts; denn in den Schlacken ist und bleibt es mit der Kieselerde verbunden. Das nicht mit Kieselerde verbundene Eisenoxyd wird von dem überschüssigen Schwefel (denn es ist mehr

an solchem vorhanden nach der Analyse, als zur Bildung von Halb-Schwefelkupfer nöthig) zu Eisenoxydul unter Entwickelung von schwefliger Säure reducirt. Es genügt daher, um eine klare Einsicht über die Bildung des *White-metal* und der damit zusammenhängenden Reactionen zu gewinnen, wenn man lediglich die aufeinander wirkenden Mengen von Kupfer, Eisen, Schwefel und Sauerstoff betrachtet, abgesehen von der Art, wie sie in den zugesetzten Materialien chemisch gebunden sein mögen. Die Kieselerde, welche in Verbindung mit dem Eisenoxydul die Schlacke bildet, kommt nicht bloss von der zugesetzten Schlacke, sondern auch von dem Erz und von den Ofenwänden her.

Eine genaue innige Mischung der Bestandtheile der Beschickung in obigem Sinn würde im Grossen, auch wenn sie ausführbar wäre, keineswegs Vortheile bringen. Es würde zunächst dabei die Sohle des Ofens lange Zeit der Einwirkung der Oxyde des Eisens und Kupfers ausgesetzt sein, und folglich stark angegriffen, während in der Wirklichkeit der dem calcinirten Rohstein anhängende unveränderte Rohstein rasch niederschmilzt, sich auf der Sohle des Ofens sammelt und sie bedeckt. Ferner würde sich leicht metallisches Kupfer ausscheiden, was man in diesem Stadium der Verhüttung zu vermeiden sucht, weil es noch zu unrein ausfällt. Derselbe Uebelstand tritt natürlicher Weise auch beim gewöhnlichen Verfahren ein, wenn ein Ueberschuss von ockrigen Erzen vorhanden ist.

In dem ersten Stadium des in Rede stehenden Processes bildet sich ein Stein von viel geringerem Kupfergehalt als das *White-metal*; er bildet sich, bevor die auf seiner Oberfläche liegenden Substanzen, welche viel Kupferoxyd in Verbindung mit Kieselerde enthalten, gehörig in Fluss gekommen sind. Ist dies der Fall, so beginnt ein Austausch des Kupfersilicats in der Schlacke und des Schwefeleisens im Stein, in der Art, dass der Stein stets reicher an Kupfer und ärmer an Schwefeleisen wird. Le Play sagt: „Das Kupferoxyd wirkt vorzugsweise auf Schwefeleisen und Schwefelkupfer, so dass metallisches Kupfer, Eisenoxydul und schweflige Säure entsteht. Da aber die unzersetzten Schwefelmetalle das Kupfer auflösen, weil sie noch nicht damit gesättigt sind.“ Die Fähigkeit dieser Schwefelmetalle, also des Schwefeleisens und Schwefelkupfers, Kupfer aufzulösen, ist indessen noch nicht nachgewiesen.

Blue-metal. Man darf nicht voraussetzen, dass es immer möglich sein wird, die Zusammensetzung der Beschickung so zu treffen, dass der Stein, wie in dem *White-metal* obiger Analyse, so nahezu die Mischungsverhältnisse des Einfach-Schwefelkupfers besitzt. Fehlt es an ockrigen Erzen, so nimmt der Stein eine andere Beschaffenheit an, welche man der blauen Farbe wegen mit „*Blue-metal*“ bezeichnet. Sind die ockrigen Zuschläge im Ueberschuss, so wird etwas Kupfer reducirt, und ein dem *White-metal* sehr ähnlicher Stein erzeugt, welcher sich jedoch dadurch unterscheidet, dass seine Oberfläche mit zahlreichen kleinen Auswüchsen bedeckt ist, was ihm den Namen „*Pimple-metal*“ gegeben hat. Das *White-*

metal geht mit zunehmendem Eisengehalt allmälig ohne feste Grenze in das *Blue-metal* über.

Das *Blue-metal* ist spröde, von unebnem Bruch, seine Farbe, wenn man es heiss zerschlägt, tief rothblau, wenn man es kalt zerschlägt, mehr purpur- und bronzeähnlich. Es hat nahezu Metallglanz. Unter dem Vergrösserungsglas erkennt man durch die ganze Masse eingesprengte, sehr kleine, glänzende, metallische, dem Kupfer ähnliche Theilchen; diese und die rothblaue Farbe der Grundmasse vermischen sich für das unbewaffnete Auge.

Le Play giebt folgende Zusammensetzung als die mittlere der in einer Woche erhaltenen verschiedenen Varietäten von *Blue-metal*.

Kupfer	56,7
Eisen	16,3
Nickel mit Spur von Mangan .	1,6
Zinn mit Spur von Arsenik . .	1,2
Schwefel.	23,0
Anhängende Schlacke.	0,5
	99,3

Eine der von Napier mitgetheilten Analysen desselben Körpers stimmt damit sehr nahe überein.

Die zugleich mit dem *Blue-metal* fallende Schlacke fällt mit der dem *White-metal* entsprechenden ganz zusammen, nur ist es wahrscheinlich, im Verhältniss des grösseren Eisengehalts im Stein ärmer an Kupferoxyd.

In der vorstehenden Analyse des *Blue-metal* würde, um Kupfer und Eisen, dieses in Halb-Schwefelkupfer, jenes in Einfach-Schwefeleisen zu verwandeln, 23,64 Schwefel nöthig sein; die Analyse giebt mithin, abgesehen von dem, was die übrigen Metalle verlangen, um 0,64 Schwefel zu wenig. Dieser Abgang ist nur scheinbar, denn das *Blue-metal* enthält stets metallisches Kupfer, in eigenthümlicher Weise durch die Masse vertheilt. Diese Kupfertheilchen sind niemals runde schrotartige, sondern stets eckige Körner, aber nur durch Vergrösserung erkennbar. In den Blasenräumen blüht das Kupfer in Gestalt von zarten, moos- oder haarartigen Fäden aus. Es erscheint, wie schon Le Play bemerkt, auffallend, dass das metallische Kupfer im *Blue-metal* als Regel, im *White-metal* als Ausnahme auftritt, während doch das *Blue-metal* nothwendig die Zwischenstufe zwischen dem Rohstein und dem *White-metal* vorstellt, und metallisches Kupfer erst bei derjenigen Operation ausgeschieden wird, welche auf die *White-metal*-Operation folgt. Man sollte, wenn sich Kupfer im *White-metal* findet, im *Blue-metal* nicht weniger, sondern mehr davon erwarten. Wäre Kupfer schon in dem Ofen im flüssigen Regulus vorhanden gewesen, so würde es, wie kaum zu bezweifeln steht, jedenfalls sich abgesaigert oder in Tropfen (Kügelchen) ausgeschieden haben. Andererseits ist nicht einzusehen, warum das Kupfer, welches im erkalteten Stein frei vorhanden ist, im geschmolzenen Stein gebunden gewesen sein soll; um so mehr, als der Schwefel

nach obiger Berechnung nur in unzureichender Menge vorhanden ist. Folgende von Plattner aufgeführte Thatsache wirft jedoch einiges Licht auf diesen Widerspruch. Kupferstein von schwarzblauer Farbe, aus $xCu_2S + FeS$ bestehend, besitzt im geschmolzenen Zustande die Eigenschaft, eine kleine Quantität metallisches Kupfer aufzulösen. Bei rascher Erkaltung scheidet sich dasselbe nicht ab, sondern giebt nur dem Stein eine grauliche Farbe und eine feinkörnige Oberfläche; bei langsamem Erkalten hingegen scheidet sich in den Höhlungen Kupfer fadenförmig aus, während der Stein seine blauschwarze Farbe wieder annimmt. Nach Plattner's Ansicht beruht diese Erscheinung darauf, dass das Einfach-Schwefeleisen während des Schmelzens einen Theil seines Schwefels (während es zu Fe_2S wird) an das metallische Kupfer zur Bildung von Halb-Schwefelkupfer abgiebt, welches letztere bei raschem Erkalten als solches im Stein verbleibt; bei langsamem Erkalten dagegen giebt es seinen Schwefel wieder zur Bildung von Einfach-Schwefeleisen her, unter Abscheidung von metallischem Kupfer, besonders in den Höhlungen. Diese sollen weniger von Gasblasen, als von der starken Zusammenziehung des Steins beim Erkalten herrühren (?) [1]).

Folgende Versuche wurden vom Verfasser angestellt, um das Auftreten des Kupfers in den Steinen zu erklären.

1. Eine charakteristische in ihrer ganzen Substanz mit Kupfer durchsetzte Probe von Blue-metal wurde in einem kleinen bedeckten Tiegel unter Holzkohle bei heller Rothglühhitze geschmolzen, und der Tiegel, nachdem der Inhalt flüssig geworden war, ins Wasser gestürzt, um ihn möglichst rasch abzukühlen. Die Probe war vollkommen geschmolzen, die Oberfläche, welche mit dem Tiegel in Berührung gewesen, enthielt zahlreiche offenbar von Gas herrührende Blasen und zeigte vorwiegend eine kupferrothe Farbe, welche dem Anschein nach von äusserst kleinen Theilchen metallischen Kupfers stammte, indem die Fläche durch Reiben mit einem harten Körper Kupferfarbe und Metallglanz annahm. Aehnlich war die Bruchfläche beschaffen, nur nach der Oberfläche zu reicher an Kupfer.

2. Man wiederholte dieselbe Schmelzung, liess jedoch den Tiegel in der Luft langsamer erkalten; die gut geflossene Probe zeigte im Allgemeinen die Erscheinungen wie Nr. 1, besonders waren zahlreiche Blasen auf der Oberfläche, auf der Innenseite mit Kupferausblühungen ausgekleidet. Der Bruch war weniger muschlig, und von einer ins Purpurrothe gehenden grauen Farbe, welche je nach dem Winkel, unter welchem man die Oberfläche betrachtet, verschieden spielt; unter der Loupe liessen sich sehr feine, gleichmässig vertheilte Partikeln von metallischem Kupfer erkennen.

---

[1]) Der Verfasser hält das bekannte Verhalten des mit Kupfer roth gefärbten Glases, welches nach dem Schmelzen rasch erkaltet, mit grünlicher Farbe unverändert bleibt, langsam abgekühlt (oder wenn es kalt ist, langsam angewärmt) aber eine intensive, blutrothe Farbe annimmt, für einigermaassen analog. Auch Goldrubin- und Milchglas besitzen ähnliche Eigenschaften.

3. Man schmolz denselben Stein in einem doppelten Tiegel, mit einer dazwischen befindlichen Schicht von Anthracitpulver, und liess, nachdem die Masse in Fluss gekommen, den Tiegel im verschlossenen Ofen bis zum andern Tag erkalten. Auch bei diesem Versuch fand sich die Oberfläche (an der Tiegelwand) und die Blasenräume wie in Nr. 2, ebenso der Bruch, nur weniger ins Rothe ziehend. Mit der Loupe unterschied man auf dem Bruch eine Menge eckiger Punkte oder Körner vom Ansehen des Kupfers.

4. Man stellte durch Zusammenschmelzen von Kupfer (*best selected*) mit Schwefel Halbschwefelkupfer, und durch Zusammenschmelzen von Eisenblech mit Schwefel, Schwefeleisen [1]) dar. Aus beiden Präparaten bereitete man durch Zusammenreiben eine Mischung im Verhältniss von 7 : 3. Von dieser Mischung wurden 600 Gew.-Thle. mit 120 Gew.-Thln. fein zertheiltem Kupfer (durch Reduction von Kupferoxyd mit Wasserstoff) zusammengerieben und bei der hellen Rothglühhitze in einem, von Anthracitpulver vollständig bedeckten Thontiegel niedergeschmolzen. Die Oberfläche des wohlgeflossenen Products enthielt eine Menge blasenartiger Vertiefungen, von der Grösse eines Stecknadelknopfes und kleiner, welche meist fadenförmiges Kupfer einschlossen. Der Bruch zeigte sich überall mit feinen Kupfertheilchen in Gestalt von eckigen Körnern oder Blättchen durchsetzt, insbesondere der krystallinische Kern, welcher unter dem Mikroskop als eine Mischung von Mooskupfer mit Steinkrystallen erschien. Runde Kupferkörner von eingeschlossenen Metallkörnern waren nicht vorhanden.

5. Man wiederholte den vorigen Versuch mit 500 Gew.-Thln. jener Mischung und 50 Gew.-Thln. Kupfer. Das Resultat blieb dasselbe wie bei Nr. 4.

6. Man schmolz 500 Gew.-Thle. der Mischung Nr. 4 ohne metallisches Kupfer, dennoch war das Resultat dasselbe wie in Nr. 4, d. h. überall Ausscheidungen von metallischem Kupfer.

7. Man schmolz 250 Gew.-Thle. der Mischung Nr. 4. mit 250 Gew.-Thln. Halb-Schwefelkupfer, in einem in Anthracitpulver eingebetteten Thontiegel. Die Probe zeigte, wie die vorigen, Kupferausscheidungen, hauptsächlich in den zahlreichen Blasenräumen.

8. Man mengte die Mischung von Nr. 4 mit einem Ueberschuss von Schwefel, und schmolz im einfachen Thontiegel bei der hellen Rothglühhitze. In der geschmolzenen Masse, welche in der Mitte deutliche Krystalle von Stein zeigte, und aus zweierlei verschiedenen Steinen zu bestehen schien, liess sich selbst mit der Loupe die Gegenwart von eingesprengtem oder ausgeblühtem Kupfer nicht nachweisen.

9. Eine Mischung von 300 Gew.-Thln. Halb-Schwefelkupfer mit 136 Gew.-Thln. Eisenkies von South Wheal Frances wurde unter gleicher Behandlung wie die Mischung Nr. 4 geschmolzen. Die Oberfläche des wohlgeschmolzenen Productes war zwar frei von Kupfer, aber der Bruch

[1]) Es enthielt 6,46 Proc. weniger Schwefel, als das Einfach-Schwefeleisen.

zeigte eine ins Rothe gehende Bronzefarbe mit hohem Metallglanz, theils fleckenweise in blaugrauem Grund, theils gleichförmig, eine Farbe, welche sich unter dem Mikroskop als eine reichliche Einmengung von feinzertheiltem Kupfer in die Grundmasse zu erkennen gab.

10. Man schmolz von demselben Halb-Schwefelkupfer in einem bedeckten, in Anthracitpulver gebetteten Kohlentiegel. Die Höhlungen im Inneren und an der Oberfläche der Masse zeigten isolirte, anscheinend krystallisirte kupferähnliche Theilchen.

11. Halb-Schwefelkupfer mit grossem Ueberschuss von Schwefel wie vorher geschmolzen, zeigte an der Oberfläche und an der Tiegelseite Metalltheilchen, auf dem Bruch nur in einer einzigen darin vorhandenen Blase.

12. Eine Mischung von 500 Gew.-Thln. Halb-Schwefelkupfer und 100 Gew.-Thln. Kupferdrehspänen wurde in bedecktem Tiegel unter der Muffel strenger Hitze ausgesetzt, und möglichst rasch abgekühlt. Das Kupfer hatte sich als König am Boden abgeschieden; das Schwefelkupfer war völlig frei davon.

13. Bei langsamer Abkühlung gab dieselbe Masse ebenfalls einen Kupferkönig, und an der Oberfläche konnten einzelne ausgeschiedene Kupfertheilchen unterschieden werden, welche jedoch nicht die Form von Moos besassen.

14. Gekörntes Kupfer (*feathered shot* von *best selected*) wurde in einem Cornwalltiegel mit starkem Ueberschuss von Stangenschwefel geschmolzen, im Schmelzen (unter sorgfältiger Vermeidung des Eisens) mit einem Holzstab gut umgerührt, dann mit Holzkohlen bedeckt und zum Abkühlen stehen gelassen. Der Bruch der Probe zeigte Blasenräume bis zu $^1/_4$ Zoll im Durchmesser und kleinere. In verschiedenen derselben, grossen wie kleinen, fanden sich Kupferfäden. In der Masse eingesprengtes Kupfer liess sich jedoch nicht erkennen.

Dieser letztere Umstand lässt sich nicht gut mit dem Resultat in Einklang bringen, worauf die drei letzteren Versuche hinweisen, mit der Thatsache nämlich, dass das Halbschwefelkupfer in der Hitze etwas Kupfer aufnimmt und beim Abkühlen wieder abgiebt, denn die in den Blasenräumen enthaltenen Kupferfäden können sehr möglicherweise von der Einwirkung von Gasen herrühren.

Le Play hat aus einer Reihe von Beobachtungen für das Auftreten des metallischen Kupfers im *Blue-metal* eine Erklärung gegeben, von welcher wir hier die Hauptpunkte zusammenfassen.

Das metallische Kupfer, dessen Auftreten das *Blue-* und *Red-*[1]) *metal* charakterisirt, ist nicht während der Schmelzung vorhanden, sondern scheidet sich erst aus dem Stein ausserhalb des Ofens ab. Nach dem Abstich

---

[1]) Unter *Red-metal* verstehen einige Kupferschmelzer einen Stein, welcher zwischen dem Rohstein und *Blue-metal* in der Mitte liegt, also mehr Eisen enthält als der letztere.

fahren die beiden Ofenproducte, der Stein und die Schlacke, noch eine Zeitlang fort in den Formen aufeinander einzuwirken in der Art, dass sie Kupfer und Eisen gegen einander austauschen. Mit der sinkenden Temperatur jedoch tritt ein Punkt ein, wo die Temperatur des noch vollkommen flüssigen Steins dem Erstarrungspunkt des Kupfers entspricht. Von diesem Punkt an wird jene Reaction einseitig. Das Eisen des Steins verbindet sich noch mit dem Sauerstoff von dem Kupferoxydul der Schlacke, aber das Kupfer vermag sich nicht mehr mit dem Schwefel, den das Eisen abgiebt, zu verbinden, und wird daher gezwungen sich metallisch auszuscheiden, und zwar äusserst fein zertheilt zu Körnern und dergleichen, weil die vorhandene Temperatur nicht zureicht, es in grössere Massen zusammen zu schmelzen. Das Phänomen findet daher während derjenigen Periode der Abkühlung statt, wo der Stein bereits bis zum Schmelzpunkt des Kupfers abgekühlt ist, aber beide Bestandtheile an ihrer Berührungsfläche noch flüssig sind. Diese Erklärung stützt sich auf folgende Beobachtungen:

1. Bei der Weissglühhitze, oder wenigstens einer ihr nahestehenden Temperatur des Ofens, wie sie bis zum Abstechen der Schmelzproducte herrscht, ist es nicht zu begreifen, warum das fadenförmige Kupfer, wie es sich im Stein vorfindet, nicht zusammengeschmolzen und als Regulus abgeschieden sein sollte.

2. Wenn wir das *Blue-metal* beim Abstechen so in die Formen leiten, dass ein Theil wie gewöhnlich unter der Schlacke, ein anderer frei von Schlacke erkaltet, so findet sich die Kupferausscheidung immer nur da, wo der Stein die Schlacke berührt und umgekehrt.

3. Weil Proben von *Blue-metal* von äusserlich ganz gleicher Beschaffenheit sehr ungleiche Mengen metallisches Kupfer enthalten können, wovon man den Grund in dem ungleichen Gehalt der Schlacke an Kupferoxydul zu suchen hat, so muss man erwarten, dass — gleichen Gehalt von Schwefeleisen vorausgesetzt — das ausgeschiedene Kupfer in dem Stein proportional ist dem Kupferoxydul in der Schlacke. Die Analysen haben diese Voraussetzung bestätigt.

4. Le Play gelang es, nach Willkür auf die Ausscheidung von metallischem Kupfer einzuwirken, indem er entweder einem sehr vorgeschrittenen *White-metal* Schwefeleisen, oder einer an Kupferoxydul armen Schlacke Kupferoxydul zusetzte.

5. Le Play machte in die Mitte der Grube, in welche der Inhalt des Ofens abgestochen wird, eine Vertiefung, die sich beim Abstechen mit Stein (*regulus*) anfüllte, worüber eine Decke von 0,25^{m} Schlacke lag. Er brachte nun, unmittelbar nach dem Abstich in den Regulus eine, je nach der Natur der Schmelzproducte, grössere oder kleinere Menge von Rohstein (coarse metal) und in die darüber befindliche Schlacke eine äquivalente Menge von kieselsaurem Kupferoxydul. Er bedeckte endlich, sobald nur die Schlacke anfing oberflächlich zu erstarren, das Ganze mit Holzkohlenpulver und Sand, um eine möglichst langsame Abkühlung zu erzwingen.

In einem derartigen Versuch hatte sich an der Grenze zwischen Stein und Schlacke eine ganz und gar mit Kupferfäden von ausserordentlicher Feinheit und lebhaftem Farbenspiel ausgefüllte Druse von etwa 20 CC. Inhalt gebildet. Jene Fasern waren nicht viel weniger biegsam, als Fäden von Baumwolle und das Ganze etwa von derselben Weichheit, wie ein Bündel ungesponnenen Flachses. Das Kupfer dieser Fasern war von folgender Zusammensetzung:

Kupfer	98,2
Eisen	0,4
Nickel	0,6
Sand, Kohle . . .	0,2
	99,4

Gegen diese Beobachtungen und Schlussfolgerungen von Le Play lässt sich Manches erinnern. Zunächst ist es eine unbestreitbare Thatsache, dass mit ausgeschiedenem Kupfer reichlich imprägnirtes *Blue-metal* beim Umschmelzen, auch bei höheren Temperaturen niemals das Kupfer in Gestalt eines Königs abscheidet (S. 412 ff.). Gegen die Grundbeobachtung Le Play's lässt sich auf die Autorität der erfahrensten Schmelzer einwenden, dass das *Blue-metal*, wenn es ohne Schlackenbedeckung erkaltet, deswegen keineswegs frei an ausgeschiedenem Kupfer ist. Ebenso, dass wenn man *Blue-metal* sorgfältig unter dem Mikroskop betrachtet, man es stets durch die ganze Masse hindurch mit ausgeschiedenem Kupfer durchsetzt findet, welches gleichmässig vertheilt, nicht aber bloss an der Berührungsfläche mit der Schlacke angehäuft ist, oder von da vorwiegend ausgeht. Ferner ist die Abhängigkeit des ausgeschiedenen Kupfers im Stein und des Kupferoxyduls in der Schlacke von wenig Gewicht, denn das abgeschiedene Kupfer hängt von dem Schwefeleisen des Steins ab, welcher andererseits auch das Kupferoxydul der Schlacke bestimmt. Die Rolle, die daher Le Play dem Kupferoxydul der Schlacke zuschreibt, ist nur das Spiegelbild von der Rolle des Schwefeleisens im Stein. Weiterhin muss man sich erinnern, dass metallisches Kupfer durch Zusatz von Schwefeleisen zum Halbschwefelkupfer auch ohne die Mitwirkung der Schlacke ausgeschieden wird. Auch liegt einiger Widerspruch in dem hierauf bezüglichen Versuch Le Play's, denn wenn er einerseits der aus dem Ofen abgezogenen Schlacke Kupferoxydul einverleibte, so setzt dies eine sehr hohe Temperatur voraus, bei welcher Temperatur andererseits das Kupfer unter Bildung von Tropfen und Körnern geschmolzen sein würde. Endlich scheint die Thatsache, dass Blasenräume in jedem Theil der Gussstücke von *Pimple-metal* mit Kupferfäden erfüllt sind, sowie dass diese Fäden von den Gussstücken sogar abwärts in den Sand auswachsen, gegen die Mitwirkung der Schlacke zu sprechen.

Alles zusammengenommen, scheint daher die Erklärung Plattner's von der Ausscheidung des Kupfers die richtigere zu sein, denn nach ihr erscheint die Vertheilung des Kupfers durch die ganze Masse hindurch vollkommen natürlich und der Ausscheidung und Vertheilung von Gra-

phit im Roheisen vollkommen analog. Man pflegt jene eigenthümlichen Anhäufungen von fadenförmigem Kupfer in den Blasenräumen der Steingussstücke auf den Kupferhütten

Mooskupfer zu nennen. Nach Edmond zeigt es sich beim Verhütten der Erze von Cornwall selten; häufiger, wenn sie mit einem Zuschlag von irischem Erz verschmolzen werden; am häufigsten, wenn fremde Erze mit verhüttet werden. Man beobachtet es vorzugsweise, und von der feinsten Beschaffenheit beim *Pimple-metal*, wo alle Höhlungen damit angefüllt sind und die Fäden von den Gussstücken abwärts in den Formsand gehen. Zuweilen findet sich einiges von mehr drahtartiger Beschaffenheit an der oberen Fläche der Gussstücke. Auch in den in der Schlacke eingesprengten Körnern von Stein findet sich Mooskupfer, und die Gussstücke aus dem Schmelzofen für calcinirte Erze sind an ihrer Oberfläche mit Mooskupfer so dicht wie die Fasern des Sammets und von dunkler Farbe überzogen. Die Dicke wechselt von den feinsten Fäden bis zu solchen von $^3/_{16}$ Zoll Durchmesser. Bei ausgezeichneten Proben hat man eine Länge bis zu 5 Zoll beobachtet. Unter dem Mikroskop erscheinen die Fäden mit Linien oder Furchen nach der Länge versehen, gleichsam wie Bündel von noch feineren Fasern. Zuweilen findet man zusammenhängende Schichten von ausgeschiedenem Kupfer, welche aus dicht zusammengepressten Fasern besteht. In einer solchen Schicht von $^5/_8$ Zoll Dicke konnte man sehen, wie die Fasern von beiden gegenüberliegenden Flächen hervorgedrungen, sich in der Mitte begegneten. In der Fläche, wo die beiderseitigen Enden aneinander stossen, sind die Fasern mehr oder weniger gedreht oder gewunden. Die Farbe der Fasern wechselt selbst in dem nämlichen Stück vom Messinggelben bis ins Rubinrothe. Zuweilen ist sie blassgrau wie bei leichtangelaufenem Silber. Was die Art der Entstehung dieser Fasern anbelangt, so erscheinen sie deutlich wie mit Gewalt durch eine enge Oeffnung gepresst. Diese Durchpressung müsste selbstredend bei einer Temperatur unterhalb dem Schmelzpunkt des Kupfers stattgehabt haben, denn sonst würden die Fäden wieder zu Tropfen zusammengelaufen sein. Hierin liegt eine grosse Analogie mit dem bekannten faserförmigen gediegenen Silber, dessen Structur mit der des Mooskupfers unter dem Mikroskop identisch ist. Wenn man feinzertheiltes Schwefelsilber in einem Strom von Wasserstoff bei einer Temperatur erhitzt, welche hinreicht, das Schwefelsilber zu erweichen, nicht aber das Silber zu schmelzen, so sieht man selbst aus kleineren Körnern von Schwefelsilber lange zarte Fasern hervorwachsen. Da die Körner des Schwefelsilbers dabei weich sind, und ganz und gar frei liegen, so schliesst dies die Vorstellung aus, als seien die Fasern das Resultat eines von aussen wirkenden Drucks, etwa wie bei der Fabrikation der Macaroninudeln. Es muss daher im Innern des Schwefelmetalls eine Kraft wirken, welche die Silbertheile zwingt im Moment ihres Freiwerdens sich reihenweise zu Fasern zusammenzulegen.

Das Mooskupfer ist bekannt für seine Reinheit, welche es beibehält, gleichviel, ob es von reinen oder unreinen Erzen stammt. Zu der Seite 416 gegebenen Analyse von Le Play mögen folgende von Napier hier eine Stelle finden; Nr. 1 ist messinggelbes, Nr. 2 rothes Faserkupfer:

	1.	2.
Kupfer	98,5	99,0
Schwefel	0,4	0,4
Zinn, Antimon etc. . .	1,0	0,5
Eisen	Spur	Spur
	99,9	99,9

Wäre das Faserkupfer bei einer über seinem Schmelzpunkt gelegenen Temperatur frei geworden, so würde es beim Absitzen in den flüssigen Stein das Schwefelzinn und Schwefelantimon mehr oder weniger vollständig reducirt, und eine unreine Kupfermasse (*copper-bottom*) gebildet haben. Durch Schmelzen des *Blue-metal* in Berührung mit kupferoxydulreichen Schlacken, oder ockrigen, kieselhaltigen Erzen, verwandelt es sich in *White-metal*. Da das *Blue-metal* aus Halb-Schwefelkupfer und metallischem Kupfer, das *White-metal* annähernd aus reinem Halb-Schwefelkupfer besteht, so sieht man nicht recht, wie bei der Umwandlung des einen in das andere, die Sauerstoffverbindungen des Kupfers in jenen Zuschlägen wirksam sind. Diese Schwierigkeit verschwindet jedoch, wenn man annimmt, dass ein aus Kupfer, Eisen und Schwefel in dem Verhältniss von Halb-Schwefelkupfer und Einfach-Schwefeleisen bestehender Stein das Vermögen besitzt, etwas metallisches Kupfer aufzulösen. Gesetzt, der Stein sei nach der empirischen Formel $xCu_2S + yFeS + zCu$ zusammengesetzt, so versinnlichen nachstehende Gleichungen die fragliche Umwandlung des *Blue-metal* in *White-metal*:

$$xCu_2S + 2FeS + Cu_2 + 2CuO + x'SiO_3 = xCu_2S + 2Cu_2S + 2FeO, x'SiO_3$$
$$xCu_2S + 3FeS + 3Cu_2O, x'SiO_3 = xCu_2S + 3Cu_2S + 3FeO, x'SiO_3$$

Danach liesse sich das Einfach-Schwefeleisen aus dem *Blue-metal* vollständig, ohne Entwickelung von schwefliger Säure entfernen.

Röstschmelzen. Bei der Operation, welche „*Roasting*“ genannt wird, unterliegt das *White-metal* einer Schmelzung mit freiem Zutritt der Luft, aber ohne andern Zuschlag als den den Gussstücken von den Formen anhängenden Sand. Dass die schon oben gegebene Erklärung, wonach dieses Schmelzrösten im Wesentlichsten ein Oxydationsprocess, durch die atmosphärische Luft bei höherer Temperatur ist, erhält durch die Untersuchung der beiden dabei fallenden Producte, eines Schwarzkupfers (*blister copper*) und der zugehörigen Schlacke (*roaster slag*) ihre Bestätigung.

Die Bezeichnung „*blister copper*“ ist von der blasenartigen Beschaf-

fenheit der Oberfläche hergenommen, oder doch von Erhöhungen, welche Höhlungen im Innern entsprechen. Le Play fand im *blister copper*:

Kupfer	98,4
Eisen	0,7
Nickel, Kobalt, Mangan	0,3
Zinn, Arsenik	0,4
Schwefel	0,2
	100,0

Damit stimmen im Wesentlichen die Analysen von Napier, welcher in drei Proben erhielt:

	1.	2.	3.
Kupfer	97,5	98,0	98,5
Eisen	0,7	0,5	0,8
Zinn, Antimon	1,0	0,7	0,0
Schwefel	0,2	0,3	0,1
Sauerstoff, Verlust	0,6	0,5	0,6
	100,0	100,0	100,0

Napier betrachtet den Sauerstoff als zu dem im metallischen Kupfer aufgelösten Kupferoxydul gehörig; dass darin kein Widerspruch liegt, sondern Kupferoxyd und Schwefelkupfer sehr wohl nebeneinander in metallischem Kupfer bestehen können, ist bereits S. 266 ff. dargethan worden. Ehe das Kupfer in eigentliches *Blister-copper* übergeht, geht es durch das Stadium des *Pimple-copper*, sogenannt von blasenartigen Auswüchsen an der Oberfläche. Napier hat sechs verschiedene Varietäten von Kupfer analysirt, welche bei dem Röstschmelzen dem *Blister-copper* vorausgehen, und im Gegensatz zu diesem *Coarse-copper* genannt werden. Sie enthielten zwischen 89,4 und 95,6 Kupfer, 0,3 bis 2,4 Eisen und 0,4 bis 2,5 Schwefel. Die Schlacke vom Röstschmelzen des *White-metal* ist blasig, und mehr oder weniger bimssteinartig, aber ohne Metallglanz; seine vorwiegende Farbe ist dunkelrothbraun, aber hier und da grauschwarz. Sie enthält stets Körner von eingeschmolzenem Kupfer. Nach Le Play bestand eine solche Schlacke („*roaster slag*“ aus:

Kieselerde	47,5
Thonerde	3,0
Kupferoxydul	16,9
Eisenoxydul	28,0
Nickel-, Kobalt-, Mangan-Oxyd	0,9
Zinnoxyd	0,3
Kalk und Bittererde	Spur
Metallischem Kupfer	2,0
	98,6

Im Durchschnitt nimmt Le Play den Kupfergehalt der Schlacke, das metallische Kupfer eingeschlossen, zu 20 Proc. an. In einer Probe der fraglichen Schlacke von den Hafodhütten, fand der Verfasser 43,73 Proc. Kupfer als Oxyd, und 0,85 in metallischem Zustand. Durch Wiederholung bestätigte sich dieser Befund. Der Kupfergehalt der von Napier analysirten *roaster slag*, worin er:

Kieselerde	28
Kupferoxydul	45
Eisenoxyd (FeO?) . .	25
Schwefel	2
	100

fand, ist 39,95. Die Gegenwart des Schwefels in der Schlacke lässt auf eingeschlossenes Schwefelmetall schliessen, und da sie unvollständig geflossen, so ist ein solcher Einschluss der Gegenwart einer reichlichen Menge Kupferoxydul ungeachtet leicht denkbar. Auch gutgeschmolzene Schlacken, die im Wesentlichen aus Kieselerde und Eisenoxydul bestehen, enthalten zuweilen nicht unerhebliche Mengen von Schwefeleisen.

Wendet man die vorstehenden Analysen auf die Erklärung des Steinröstens an, so sieht man sogleich, dass man hier mit einer Reduction des Kupfers aus dem Halb-Schwefelkupfer durch atmosphärische Luft in der Glühhitze zu thun hat. Bei dem Steinschmelzen des *White-metal* kommt es daher wesentlich darauf an, das zur Reduction des Schwefelkupfers erforderliche Oxyd zu erzeugen. Wollte man daher das *White-metal* rasch niederschmelzen, so würde die atmosphärische Luft nur auf den Spiegel des geschmolzenen Steines wirken, und die Oxydation und Umwandlung des Schwefels in schweflige Säure über Gebühr verzögert werden. Bei der sehr langsamen Verflüssigung aber, wie sie bei dem Steinschmelzen des *White-metal* absichtlich bewerkstelligt wird, ist die Luft in Stand gesetzt, gleichsam auf jeden herabrinnenden Tropfen einzuwirken. Auf diese Weise wird eine beträchtliche Menge Kupferoxydul gebildet, und die Reduction geht in gleichem Schritt mit dem Niederschmelzen voran. Demungeachtet ist sie mit der Schmelzung des Steins noch nicht vollständig; man lässt daher in dem zweiten Stadium dieses Röstschmelzens die Hitze des Ofens stark abgehen, und es tritt das ein, was man „*rising of the regulus*“ nennt. Durch die unterbrochene Bildung und Entwickelung von schwefliger Säure während der Abkühlung wird der unzersetzte Stein porös und an der Oberfläche kraterartig aufgetrieben, dadurch vergrössert sich die der Oxydation ausgesetzte Oberfläche bedeutend, und eine entsprechende Menge von Kupfer oxydirt sich. Da aber die Masse inzwischen steif und beinahe fest geworden, so mischt sich das gebildete Kupferoxyd nicht mit dem Schwefelkupfer und bleibt daher vorerst unzersetzt. Im dritten Stadium, wo die Hitze des Ofens wieder gesteigert und das erstarrte Product wieder geschmolzen wird, greift diese Reduction jedoch in aller Stärke Platz, indem sich das Kupferoxyd mit dem

unzersetzten Stein mischt und reichlich schweflige Säure entwickelt. Bei diesem Verfahren erreicht man den Zweck der Schmelzung, ohne dass man genöthigt ist, häufig umzurühren, was doch im Fall des raschen Niederschmelzens mit dem im Fluss befindlichen Stein unerlässlich wäre. In dem letzten Stadium hält man das Product unter vollem Luftzutritt bis zum Ende der Schmelzung flüssig. Es entwickelt sich fortwährend schweflige Säure, welche die Masse unter eigenthümlichem Geräusch in einer Art von Aufkochen erhält. Das Gas scheint sich, nach dem Aufspritzen zu urtheilen, welches jede Blase verursacht, in einiger Tiefe unter der Oberfläche zu bilden.

Wenn man ein Gussstück von *Blister-copper* zerschlägt, so sieht man auf dem Querbruch zahlreiche, lange, ziemlich enge röhrenartige Gänge, die sich von der unteren Fläche bis an die Oberfläche in einer auf diese Flächen senkrechten Richtung erstrecken. Die Oxydation des Kupfers geht zwar von der Oberfläche aus, aber durch die Strömungen in der flüssigen Masse wird es leicht nach unten geführt, wo es mit dem übrigen Halb-Schwefelkupfer in Berührung kommt, sich mit diesem zersetzt, und die beschriebenen Erscheinungen hervorbringt; andererseits könnte die Oxydation möglicherweise bis zur Bildung von etwas übergarem Kupfer („*dry copper*“) vorschreiten, welches, mit dem darunter befindlichen halb-schwefelkupferhaltigen Stein in Berührung kommend, dieselben Erscheinungen hervorbringt.

Die Kieselerde der Schlacke stammt ausser von dem den Gussstücken anhängenden Sand, auch von dem feuerfesten Material des Ofens. Sie ist dem Schmelzprocess dadurch sehr förderlich, dass sie mit den Metall oxyden eine leichte, zähe Schlacke bildet, welche sich leicht von der Oberfläche der Schmelzproducte abziehen lässt.

Process zur Gewinnung des „best selected copper“.

Die Gewinnung dieser reinsten auf dem Markt am theuersten bezahlten Sorte Kupfer beruht, wie man aus der Beschreibung des Processes wird ersehen haben, auf einer theilweisen Reduction des Concentrationssteins zu Metall, einer Reduction, deren Erklärung mit der über die Bildung des Rohkupfers überhaupt gegebenen zusammenfällt. Wenn das „*White-metal*“ zu „*Best-selected*“ Kupfer aus zinnhaltigen Erzen hervorgegangen, so finden sich im Kupfer erhebliche Mengen von Zinn. Das Schwefelzinn wird vom metallischen Kupfer mehr oder weniger zersetzt, ob vollständig steht jedoch dahin. Angenommen, der Stein enthalte Zinn als Schwefelverbindung, so würde das metallische Kupfer, nach Maassgabe als sich dieses abscheidet und durch den Stein absetzt, auch das Zinn reduciren und mitnehmen. Ebenso würde sich Schwefelantimon verhalten. Das als sogenannte „*bottoms*“ bei dem in Rede stehenden Process abgeschiedene Kupfer ist stark mit fremden Metallen verunreinigt, woraus hervorgeht, dass *Best-selected* Kupfer keineswegs aus den reinen Erzen gemacht wird, oder dass die reinsten Erze noch sehr viel fremde Beimengungen enthalten.

Eine dem Verfasser vorliegende Probe von dem in der ersten Schmelzung erhaltenen Stein (*regule* S. 395) war porös, in hohem Grade blasig, die obere Fläche warzig, die Farbe des frischen Bruchs dunkelgrau, wie die des Halb-Schwefelkupfers. Sie enthielt grosse, unregelmässige Höhlungen, mit einer braunen Auskleidung, welche an der unteren Fläche der Blasen Metallglanz besass. In den Höhlungen fand sich überall Kupfer ausgeschieden, in einigen moosartiges. Ebenso an dem Boden der Gussstücke, wo sie den Sand berührten.

Es fanden in Proben von „*bottoms*“

Le Play.		Napier.	
Kupfer	92,5	Kupfer	74,0
Eisen, Nickel, Mangan	1,6	Zinn	13,8
Zinn	0,2	Antimon	4,5
Arsen	0,4	Blei	0,8
Schwefel	4,8	Eisen	2,5
	99,5	Schwefel	3,9
			99,5

Garmachen. Die Schlacke vom Garmachen ist sehr schwer und äusserlich schwarz. Der Bruch tief braunroth etwas ins Purpurne ziehend, matt, nicht glasig, wohlgeflossen, von eigentlich dichter Masse, aber porös blasig. Die Garschlacke ist sehr reich an Kupferkörnern. Sie enthält nach einer Analyse von Le Play:

Kieselerde	47,4
Thonerde	2,0
Kupferoxydul	36,2
Eisenoxydul	3,1
Nickel-, Mangan-Oxyd	0,4
Zinnoxyd	0,2
Kalk	1,0
Bittererde	0,2
Kupfer in eingesprengten Körnern	9,0
	99,5

Der Betrag an Kupferkörner wurde durch Pulvern von 10 Kilogr. Schlacke aus verschiedenen Proben und durch Schlämmen des Pulvers bestimmt. In einer Probe Garschlacke aus den Hafodhütten fand der Verfasser 57,9 Proc. Kupfer als Kupferoxydul und 2,65 in metallischem Zustand, zusammen 60,55 Proc.

Beim Garmachen von *Best-selected* Kupfer sollte kein Blei zugesetzt werden, wie bei dem zum Walzen bestimmten „*tough cake*“ üblich. Wenn diese gewöhnlichere Art von Kupfer ohne Zusatz von Blei ausgegossen wird, so ist es geneigt, in der Form zu steigen; es walzt sich zwar als-

dann immer noch, aber ungleich besser mit Zusatz einer geringen Menge Blei. Abänderungen dieser Menge, selbst sehr erhebliche, haben wenig Einfluss auf die Walzarbeit, desto mehr auf den Bruch des versetzten Kupfers. Es ist überhaupt ein Irrthum, wenn man behauptet, die Qualität des Kupfers nach dem Bruch bestimmen zu können. Der Bruch ist oft völlig gleich bei Proben weit verschiedener Qualität, und das nämliche Kupfer nimmt je nach der Art, wie es ausgegossen wird, sehr verschiedenen Bruch an. Die Gründe dieser Verschiedenheit sind an einer anderen Stelle dieses Buchs S. 273 ff. bereits besprochen. Ja der blosse Unterschied der Temperatur beim Ausgiessen genügt, um erhebliche Veränderungen des Bruchs hervorzubringen, wie die erfahrensten Praktiker bestätigen. Sehr heiss ausgegossen erscheint der Bruch völlig verändert, und zeigt Anhäufungen von mehr oder weniger grossen oder vollkommenen Krystallen, welche niemals bei niederer Giesstemperatur auftreten [1]).

Bei Versuchen im Kleinen, wo man mit ganz geringen Mengen Kupfer zu thun hat, die sehr rasch fest werden, ist dieser Unterschied des Heiss- und Kaltgiessens nicht bemerkbar. Aus diesem Grunde verschaffte man sich Barren von *Best-selected-* und gewöhnlichem Kupfer bei verschiedenen Temperaturen ausgegossen, welche Herr Keates die Güte hatte dem Verfasser zur Disposition zu stellen. Von jeder der beiden Kupfersorten war eine Barre bei der höchsten im Garofen zulässigen Hitze ausgegossen, je eine andere, nachdem das Kupfer grösstentheils ausgeschöpft und der Rest sehr abgekühlt worden, eine dritte endlich bei einer dem Erstarrungspunkt des Kupfers nahen Temperatur. Alle sechs Barren zeigten ebene Oberflächen, und die von *Best-selected* Kupfer eine hellere Farbe als die andere. Alle waren auf dem Bruch mit zahlreichen schimmernden Punkten besäet, welche bei genauer Betrachtung unter der Loupe, deutlich als kleine Höhlungen erschienen. Von den Best-selected-Barren war bei den ganz heiss ausgegossenen der Bruch uneben, mehr oder weniger säulenartig; bei den weniger heiss gegossenen ähnlich, nur etwas weniger säulenartig, bei den kühl gegossenen noch weniger säulenartig aber ebener. Die heiss gegossenen Barren von „*tough cake*“ zeigten den säulenartigen Bruch immer noch, aber undeutlicher als die entsprechende von „*Best-selected*“; die weniger heiss gegossene war davon kaum verschieden; bei der kühlgegossenen erschien das Säulenartige des Bruchs fast verschwunden, er erschien dagegen in der obersten $^1/_4$ Zoll starken Schicht seidenartig, der beim Garmachen gezogenen Probe entsprechend. Die kleinen Höhlungen oder Bläschen, welche nie in einem

[1]) In der englischen Marine ist es herkömmlich, die Güte des angelieferten Kupfers lediglich nach dem äussern Ansehen des Bruchs zu beurtheilen. Wie unsicher man dabei geht, beweist, dass die Hüttenleute längst jedem Tough-cake-Kupfer durch den blossen Zusatz von Blei und die Aenderung der Giesstemperatur denjenigen Bruch künstlich zu geben verstehn, von dem sie wissen, dass er vor den Beamten des Dock yard allein Gnade findet. Es ist erwiesenermaassen vorgekommen, dass eine von denselben zurück gewiesene Lieferung Kupfer um angenommen zu werden, nichts bedurfte, als Umschmelzen und Ausgiessen bei einer anderen Temperatur.

Kupfer fehlen, wenn es nicht in einer reducirenden Sphäre ausgegossen ist, hat man oft für krystallinische Bildungen gehalten. Manche Praktiker wollten wahrgenommen haben, dass jene feinen Poren oder Bläschen in den Barren sich vorzugsweise bei Anwendung von gusseisernen Formen zeigen. Nach den Beobachtungen des Verfassers jedoch, welche mit den Angaben der meisten Hüttenleute stimmen, ist das Material der Formen in dieser Beziehung völlig gleichgültig, doch sind kupferne Formen meist vorgezogen.

Nach der in der Praxis üblichen Behandlung pflegt man die noch heissen Kupferbarren, sobald sie in den Gussformen fest geworden, zum Ablöschen ins Wasser zu stürzen. Nun hat die Temperatur dieses Wassers einen Einfluss auf die Farbe des Kupfers; die zuerst ins Wasser gestürzten Blöcke sehen mehr orangefarbig aus, die später also in das schon warm gewordene Wasser gestürzten sind mehr rosa, dem japanischen Kupfer ähnlich, nur etwas blässer (vergl. S. 326).

Uebersicht des Kupfergehalts der verschiedenen Producte. Die in dem Museum of practical Geologie in London befindliche Sammlung von charakteristischen Handstücken aus der Hafod-Kupferhütte ist mit folgendem, auf die Kupfergehalte bezogenen Verzeichniss begleitet.

Stein.

Rohstein (*coarse metal*)	39,1
Concentrationsstein (*red metal*)	48,1
„ (*blue metal*)	59,8
„ Uebergang zum folgenden, mit viel Mooskupfer	69,1
„ (*sparkle metal*)	74,3
„ (*white metal*)	76,6
„ (*pimple metal*)	78,8
Stein vom *Best-selected* Kupferschmelzen (*close regulus*), mit metallischem Kupfer	79,6
Stein vom *Best-selected* Kupferschmelzen (*open regulus*) mit metallischem Kupfer	80,6

Kupfersorte.

Blasenkupfer (*pimple copper*), wohl ungewöhnlich rein	99,1
„ (*blister copper*)	99,3

Schlacken.

Rohschlacke (*ore slag*), von quarzigem Erz	0,47
„ glasig, thonerde- und zinkhaltig	0,2
„ reich an Eisenoxydul	0,5
„ gewöhnliche	0,3
Schlacke vom Concentrationsschmelzen (*metal slag*)	2,1
Vom Rohkupferschmelzen (*roaster slag*)	23,9
Vom Garmachen (*refinery slag*)	71,0

Abscheidung der fremden Metalle bei der Kupferverhüttung in Wales.

Dieser Gegenstand ist nicht in dem Maass erforscht als es seine Wichtigkeit verdient und hat wie viele andere industrielle Fragen ein Hinderniss in dem mangelhaften gegenseitigen Verständniss und Zusammenwirken der Theorie und Praxis gefunden.

Arsenik. Der Arsenik ist ein sehr häufiger, wenn nicht ständiger Gemengtheil der Erze; er ist ein integrirender Bestandtheil des Fahlerzes, und kommt in geringer Menge im Mispickel (FeS_2, FeAs), im Arsenikalkies oder Arsenikeisen (FeAs) und anderen Mineralien vor.

Beim Verhütten der Erze findet zwar stets Abscheidung des Arseniks statt, aber sie ist niemals vollständig, denn nach A. Taylor[1]) giebt es kein arsenikfreies Kupfer im Handel. Er fand Arsenik in 40 untersuchten Sorten, selbst in 2 unter 5 Proben von galvanisch gefälltem Kupfer. Ohne Zweifel gehörten jene 40 Proben zu der Gattung des „*tough cake*" weil sie sämmtlich Bleche, Drähte u. dergl. waren, die allein daraus gemacht werden. *Best-selected* Kupfer dagegen scheint Taylor nicht untersucht zu haben.

Bei den von Le Play über die Producte des Kupferschmelzprocesses in Wales angestellten Analysen fand sich Arsenik im Rohstein (*coarse metal*), im Concentrationsstein (*blue metal*, *white metal*), im Blasenkupfer (*blister copper*) und in den sogenannten „*bottoms*" bei der Gewinnung des *Best-setected* Kupfers. Beim Ablöschen des Steins im Wasser entwickelt sich ein starker Arsengeruch. In dem „*spongy regulus*" genannten Concentrationsstein vom Schmelzen des *Best-selected* Kupfers findet sich oft arsenige Säure in schönen Krystallen in den Blasenräumen. Sie bilden sich stets in der oberen Schicht des ausgegossenen Steins und in dieser nur an der nach oben gekehrten Fläche der Blasen, also gleichsam hängend.

Mispickel entwickelt bei der schwachen Rothglühhitze Schwefelarsenik, welche sich an der Luft in schweflige und arsenige Säure verwandelt. Durch Rösten des Mispickels bleibt basisch arsensaures Eisenoxyd im Rückstand. Arsenikalkies giebt bei derselben Temperatur mit Hinterlassung des gleichen Rückstandes Dämpfe von metallischem Arsenik, bei Zutritt der Luft, also geröstet, arsenige Säure. Leitet man arsenige Säure mit atmosphärischer Luft in der Rothglühhitze über Eisen- oder Kupferoxyd, so entstehen basisch arsensaure Salze dieser Oxyde; leitet man sie über Kupferoxyd bei dieser Temperatur aber ohne Luftzutritt, so bildet sich Kupferoxydul und das basisch arsensaure Kupferoxyd. Erhitzt man

---

[1]) Tracts and fallacies connected with the research for Arsenic and Antimony by Alfred Taylor, M. D. F. R. S. S. 28.

arsenige Säure mit schwefelsaurem Kupfer, so entsteht ebenfalls arsensaures Kupfer. Arsensaures Kupfer und arsensaures Eisen zerlegen sich bei starker Hitze mit Kieselerde zu Silicaten und zu Arsensäure, welche in Sauerstoff und arsenige Säure zerfällt. Diese Reaction muss bei der Schmelzung gerösteter Kupfererze und Stein vorkommen, worin sich bei der Röstung arsensaure Salze gebildet haben.

Bei Gegenwart von Flussspath in den Erzen entwickelt sich Fluorsilicium beim Schmelzen und Rösten. Auch durch Einwirkung der bei der Röstung entwickelten Schwefelsäure wird Fluorwasserstoff und daraus, weil stets Quarz zugegen ist, Fluorsilicium entwickelt. Diese Fluorverbindungen wirken wiederum auf die Verflüchtigung von Arsenik ein, als Fluorarsenik, der sich dann, wenn er mit Feuchtigkeit zusammenkommt, in Fluorwasserstoff und arsenige Säure zersetzt. Erstere hat Faraday bei seiner Untersuchung über die Verdichtung des Rauchs in den Hafodhütten im Wasser gefunden, worin der Rauch gewaschen wurde. In einer Anstalt in Birmingham, wo man die Krätze der Gold- und Silberarbeiter mit einer fluorhaltigen Bleischlacke schmilzt, erblindeten alle Glasscheiben in der dem Rauch ausgesetzten Umgebung.

Antimon. Antimon findet sich fast immer, wahrscheinlich als antimonhaltiges Fahlerz und zuweilen auch wo man seine Gegenwart nicht voraussetzen sollte. Le Play giebt in seinen Analysen nirgends Antimon an, dagegen fand Napier 4 Proc. in den sogenannten „*bottoms*“ in dem Best-selected-Kupferprocess. Bei der Röstung mag ein Theil Antimon als Antimonoxyd verflüchtigt werden, aber es geht zum grossen Theil in den Rohstein mit über. Dass das Antimon grösstentheils bei dem Best-selected-Process entfernt wird, folgt schon aus dem Verhalten des Kupfers gegen Schwefelantimon in der Hitze (S. 262).

Im Jahre 1856 nahmen Beudant und Benoit ein Patent auf die Abscheidung des Arsens aus den Kupfererzen, wonach die Erze auf Rohstein verarbeitet und dieser auf eine der drei folgenden Arten behandelt wird.

1. Man schlägt das Antimon mit metallischem (Guss- oder Schmiede-) Eisen aus dem geschmolzenen Stein nieder. Es fällt zum grössten Theil in Verbindung mit Eisen oder Kupfer nieder; den kleinen Rückhalt entfernt man durch gleiche Behandlung mit Eisen bei Zusatz von etwas (1 bis 2 Proc.) Blei oder Bleiglanz. Das Kupfer soll auf diese Art fast arsen- und antimonfrei werden. Ist der Stein zu reich an Schwefelmetall, so setzt man etwas geröstetes Erz zu, um den Eisenverbrauch zu mindern. Die gefällte Antimon- und Arsenverbindung wird mit Zuschlag von Kupfererz und Eisenkies umgeschmolzen; es fällt ein Stein, welcher das Kupfer und Eisen der Verbindung aufnimmt, während Arsen und Antimon nahezu rein abgeschieden werden sollen.

2. Man versetzt den geschmolzenen Stein mit Kalk oder mit geröstetem Erz oder mit einem Gemisch von beiden und überdeckt das

Ganze mit Kohlen. Man erhält einen Metallkönig, der entweder aus Antimon und Arsen in reinem Zustand oder in Verbindung mit Kupfer und Eisen besteht. Was auf diese Weise in dem Steine an Arsen und Antimon verblieb, wird mit metallischem Eisen, unterstützt durch Bleizusatz oder Holzkohle, abgeschieden. Zur Prüfung dieses Verfahrens hatten die Patentträger einen Rohstein aus 68 Gewichtstheilen Schwefeleisen, 20 Gewichtstheilen Schwefelkupfer und 20 Gewichtstheilen Schwefelantimon bestehend, mit Zuschlag von 16 Theilen Kalk und 6 Gewichtstheilen geröstetem Kupfererz in Arbeit genommen; man erhielt daraus 13 Gewichtstheile Antimonkönig und bedurfte zur völligen Ausscheidung desselben bei fortgesetztem Umrühren mit Eisen noch 2 Theile Bleiglanz.

3. Man setzt dem Steine zuerst so viel geröstetes Erz zu, als erforderlich, um den Ueberschuss von Schwefel zu binden, und dann Blei; Antimon und Arsen schlagen sich mit einer nach Umständen (d. h. dem Schwefelgehalt des Steins) und nach der Dauer der Operation wechselnden, bei richtiger Leitung immerhin sehr kleinen Menge Blei (je nachdem man mehr oder weniger zusetzt) vollständig nieder. Das Blei kann durch Bleiglanz ersetzt werden, den man mit geröstetem Erz und Kalk oder beiden unter Holzkohlendecken wirken lässt.

Zur Ausführung dieser Methoden dient ein Flammofen mit Sumpf und Stich. Ist der Stein gut geschmolzen, so fügt man ein Gemisch von 8 Theilen Kalk und 3 Theilen geröstetem Erz auf je 10 Theile Schwefelantimon im Stein hinzu. Ist Alles gut eingeschmolzen, so bedeckt man die Oberfläche mit Kohle und feuert fort, worauf sich Antimon und Arsen in dem Sumpf des Ofens absetzen und abgestochen werden; zuletzt giebt man 2 Proc. Bleiglanz zu und rührt gut mit einer Eisenstange um. Es scheidet sich ein zweiter Antheil Antimon mit etwas Blei ab, den man ebenfalls absticht. Der Bleigehalt des zuletzt abgeschiedenen Antheils Antimon ist ein Zeichen, dass der Stein antimonfrei, das Gegentheil, dass er noch antimonhaltig und einen Zusatz von Bleiglanz bedarf. Die Reactionen bei dieser Operation sind leicht verständlich. Das Eisen dient wie bei der Gewinnung des Antimons im Grossen als Reductionsmittel für das Schwefelantimon und Schwefelarsen. Der Bleiglanz, der sich leicht in dem geschmolzenen Stein löst, wird durch die fortdauernde Einwirkung des Eisens zersetzt, das freigewordene Blei dient theils dazu, das Schwefelantimon und das Schwefelarsenik zu reduciren, theils diese reducirten Metalle mit aufzunehmen und so ihre Abscheidung zu erleichtern. Ob die fraglichen Methoden, welche im Princip dem Process für *Best-selected* Kupfer ähneln, besser und wohlfeiler sind als der letztere, müssen weitere Erfahrungen entscheiden. Das Eisen schlägt übrigens das Kupfer nicht unter allen Umständen aus dem Stein nieder, wenigstens nicht wenn derselbe eine gewisse Menge Schwefelkupfer enthält. Bandeisen in geschmolzenem Kupferkies eingelegt, ist gänzlich unwirksam auf das Kupfer. Der auf diese Art gewonnene Stein enthält zwar metallisches Kupfer, aber lediglich in der Art wie die Concentrationssteine überhaupt.

Zinn. Manche Erze, wie die Rückstände von kupferhaltigen Zinnerzen (*burnt leavings*, S. 388) enthalten viel Zinnoxyd. Bei der Erzröstung geht dies wahrscheinlich durch Einwirkung des Schwefeleisens in Schwefelzinn über, unter Entwickelung von schwefliger Säure. Bei der Verhüttung der Steine auf *Best-selected*-Kupfer geht eine Menge von Zinn in die „*bottoms*", wie sich dies aus dem Verhalten des Kupfers zum Schwefelzinn (S. 261) erklärt, und zwar so viel oft, dass weisse Legirungen entstehen. Krystalle von Zinnoxyd sind von Cameron in den Kupferschlacken, sehr ausgezeichnete von dem Verfasser und Ridsdale[1]) in den Ansätzen eines Röstofenkamins gefunden. Als man 368 Gewichtstheile reinen Kupferkies innig mit 148 Gewichtstheile aufbereiteten Zinnstein (zu 72 Proc. Zinngehalt) mischte und im doppelten bedeckten Thontiegel $^3/_4$ Stunde in strenger Rothglühhitze schmolz, erhielt man einen wohlgeflossenen Stein 412 Gewichtstheile schwer. Am Deckel fanden sich sehr zarte Krystalle von Zinnoxyd, grössere aber ähnliche in Blasenräumen. Ohne Zweifel hatte sich aus dem Schwefel des Schwefelmetalls und dem Sauerstoff des Zinnoxyds schweflige Säure entwickelt.

Nickel und Kobalt. Nach Vivian findet sich Nickel und Kobalt reichlich in manchen Kupfererzen und gehen bei der Verhüttung dieser Erze theils ins Garkupfer, theils in die Schlacken, theils in ein eigenes Product über, welches als *Hard-metal* zur Fabrikation von Nägeln oder zu geringerem Preis verwerthet wird. Man hat die geringe Qualität des Kupfers aus den Erzen von Fowey Consols dem Umstand zugeschrieben, dass diese neben Silber einen merklichen Gehalt an Nickel führen. Das Patentverfahren Vivian's zur Abscheidung des Nickels und Kobalts bei Verhüttung von Kupfererzen gründet sich auf die vorwiegende Verwandtschaft dieser Metalle zum Arsen und der des Kupfers zum Schwefel, ein Princip, welches übrigens längst bekannt ist. Denn schon Lampadius erklärt (in seinem 1827 erschienenen Grundriss der allgemeinen Hüttenkunde) die Bildung von Speisse bei dem Bleischmelzprocess in Freiberg daraus, dass der Schwefel das Blei Kupfer und Eisen, der Arsenik dagegen Nickel Kobalt und Wismuth in Beschlag nehme. Bei der Verhüttung der Nickel- und Kobalterze spielt der Arsenik, wie seiner Zeit das Weitere gezeigt wird, ganz die Rolle des Schwefels bei der Kupferverhüttung.

Das Verfahren von Vivian zerfällt in zwei Operationen, in die Abscheidung der rohen Arsenikmetalle aus dem Bestand der Erze und in die Umgestaltung der Arsenmetalle in verwerthbare Hüttenproducte.

Die Kupfererze oder kupferhaltigen Schlacken und sonstigen Producte, welche das Kupfer und die verunreinigenden Metalle als Oxyde enthalten, werden einerseits mit arsenhaltigen Kiesen, deren Arsengehalt hinreichen muss, um allen oder nahezu allen Nickel und Kobalt mit einem

[1]) Chem. Gaz. 1851. S. 125.

Theil des Kupfers zu binden, — andererseits mit rohem Erz oder Rohstein verschmolzen, welche hinreichend Schwefel zur Bindung von dem Rest des Kupfers enthalten; endlich ist Kohle oder eine kohlenhaltige Substanz zur Reduction der Oxyde nöthig. Wenn das Ganze gehörig durchgeschmolzen und durch den Stich des Ofens in die Formen gegossen, sammeln sich die Arsenmetalle unter dem Stein und werden vom Boden der Gussstücke losgeschlagen. Erforderlichen Falls ist die Schmelzung des Steins zum Zwecke der vollständigen Abscheidung ein- bis zweimal zu wiederholen. Nach Vivian's Versuchen soll Nickel und Kobalt vollständig ausgeschieden werden, wenn man 20 Ctr. calcinirten 70-procentigen Kupferstein mit 8 Ctr. arsenikhaltigem Kies, 12 Ctr. Rohstein (zu 30 Proc. Schwefel) und 2 Ctr. Kohle verschmilzt. Jedenfalls muss beim Verschmelzen der betreffenden Producte hinreichend Schwefel vorhanden sein, um einen Stein von 50 bis 65 Proc. zu bilden, und soviel Arsen, dass die nickel- und kobalthaltige Abscheidung nicht kupferartig aussieht, sondern einen scharfen glänzenden mehr weissen Bruch, also das Ansehen der Speissen besitzt.

Kupfererze, welche wenig Nickel und Kobalt und diese Metalle nicht als Sauerstoffverbindungen enthalten, verhüttet man anfangs wie gewöhnlich. Der etwa 70 Procent haltende Concentrationsstein (*white metal*) wird dem Schmelzrösten unterworfen, aber so dass sich ein Theil als Metall (*bottom*) ausscheidet; ist diese Operation bis zu dem Stadium gekommen, wo man die Luftlöcher sperrt, also ehe man die Masse zum Abstechen wieder in vollen Fluss bringt, setzt man 3 bis 5 Ctr. arsenhaltigen Eisenkies zu. Nach dem Abstich findet sich in den ersten 3 oder 4 Gussstücken am Boden eine metallische Abscheidung, worin der grösste Theil des Nickels und Kobalts in concentrirter Form, als eine spröde Arsenikverbindung von grauem gusseisenfarbigem Bruch enthalten ist. Da der Arsenik den Nickel und Kobalt der Erze beinahe immer begleitet, so concentriren sich diese Metalle bis zu einem gewissen Grade von selbst in dem zuerst abgeschiedenen Antheil des Metalls (*bottom*).

An Nickel und Kobalt reiche Erze, welche diese Metalle nicht als Sauerstoffverbindung enthalten, sind im Allgemeinen auch reich an Arsenik. Sie werden daher wie gewöhnlich verhüttet, nur lässt man den Stein statt ihn zu körnen in Formen laufen. Nach dem Erkalten der Gussstücke findet sich dann am untern Theil eine leicht zu trennende Schicht von weisslichem Bruch, welche besonders aus Nickel und Kobalt besteht und diese Metalle natürlich concentrirt enthält.

Nickel und Kobalt der Kupferlegirungen lässt sich ebenfalls nach einer der beschriebenen Methoden abscheiden, indem man die Legirungen am besten gekörnt mit den vorgeschriebenen Zusätzen, aber ohne Kohle schmilzt. Man erhält über der Speisse die ganz oder nahezu nickel- und kobaltfreie Legirung.

Die nickel- und kobalthaltigen Producte, wie sie bei diesen verschiedenen Scheidungsmethoden fallen, enthalten neben Eisen und anderen Me-

tallen 15 bis 50 Proc. Kupfer und 1 bis 12 Proc. Nickel und Kobalt und werden in folgender Weise zugutgemacht. Zuerst röstet man sie in gepulvertem oder gekörntem Zustand wie die Kupfererze und verschmilzt sie nach dem Rösten mit arsenik-, schwefel- und kieselerdehaltigen Zuschlägen (z. B. auf 70 Theile zu scheidenden Products, 12 Gewichtstheile Quarzsand, 10 Procent arsenikhaltigen Eisenkies und 8 Proc. Schwerspath mit $^1/_4$ Kohle vermischt). Es fallen drei verschiedene Producte: ein Stein mit dem Kupfer, Antimon, Zink, Eisen, Silber, Blei und sonst begleitenden Metallen, nebst wenig Nickel und Kobalt; dann Nickel- und Kobalt-Speisse mit einem gewissen Antheil der vorigen Metalle (denn man muss sich stets so richten, dass lieber etwas davon in die Speisse gelangt, als dass Nickel und Kobalt zu irgend einem Belang aus Mangel an Arsenik im Stein bleiben); endlich eine Schlacke mit fast allem Eisenoxyd der angewendeten Rohstoffe. Die letztere wird abgezogen, das Uebrige in Formen gegossen, wo es sich in den Kupferstein und darunter befindliche Speisse scheidet. Durch Umschmelzen und Umgiessen des Steins scheidet sich abermals Speisse in den ersten Gussstücken ab, was man zwei- bis dreimal wiederholt, worauf der nickel- und kobaltfreie Stein auf Kupfer verarbeitet wird. Sollte der Stein immer noch etwas von jenen Metallen enthalten, so treibt man ihn bei der Schmelzarbeit auf einen Punkt, wo er einige „*bottoms*“ abscheidet, in welche dann alles Nickel und Kobalt eingeht.

Sollte die Reinheit der erhaltenen Speisse für den Verkauf nicht genügen, so wiederholt man die beschriebene Schmelzung, bis die gehörige Reinheit erfolgt.

Abscheidung von Gold und Silber. Der Verfasser hat häufig Gelegenheit gehabt, einen Gehalt des Kupfers an Gold nachzuweisen; er vermuthet, dass dieses Kupfer meist von südamerikanischen Erzen abstammt. Nach einer Mittheilung, die er L. Playfair verdankt, sammelten sich in einer grossen Fabrik, wo man Kupfervitriol durch Auflösen von Kupfer in Schwefelsäure darstellte, in dieser Säure unlösliche Rückstände, die mehr zufällig als absichtlich irgendwo liegen blieben. Als man durch Nachfragen nach diesen Abfällen von verdachterregender Seite aufmerksam gemacht, sie näher untersuchte, fand man darin Gold im Werth von 700 Pfd. St.

Versuche des Verfassers im Jahre 1846 mit silberreichem aber goldarmem Kupfer ergaben, dass wenn man das letztere mit einer Menge Schwefel zusammenschmilzt, die es nur theilweise in Schwefelmetall verwandelt, zwar eine Anreicherung der edlen Metalle in dem Kupferkönig, aber nie eine vollständige Ansammlung derselben erzielt wird, vielmehr stets ein Theil bei dem Schwefelkupfer zurückbleibt. Schon Jars in seinem bekannten 1781 erschienenen Werke [1]) schlug die

[1]) Voyage métallurgiques T. III, p. 585.

Verwandlung des Kupfers in Schwefelmetall als ein Mittel zur Abscheidung seines Goldgehalts vor; „es unterliegt keinem Zweifel," drückt er sich aus, „dieser Process würde für goldhaltiges Kupfer noch vortheilhafter als für Silber sein." Der Process, den er dabei im Auge hat, besteht im Zusammenschmelzen des goldhaltigen Silbers mit Schwefelkies in einem kleinen Schachtofen und Absitzenlassen des Goldes aus dem gebildeten Schwefelsilber. „Bei grösseren Quantitäten goldhaltigen Kupfers liesse sich das Gold nach der Verwandlung des Kupfers in Schwefelmetall mittelst Bleiglätte im Flammofen abscheiden; denn wenn das Gold auch eine grosse Verwandtschaft zum Kupfer besitzt, so verbindet es sich doch nach der Abscheidung des letztern durch Schwefel leicht mit dem entstehenden metallischen Blei". Das Wesen des für H. Vivian, B. G. Herrmann und W. Morgan 1856 patentirten Verfahrens ist eins und dasselbe mit dem Princip von Jars.

Dieses Patent bezieht sich auf die Zugutmachung der sogen. „*bottoms*" des „*best selecting*-Processes" (vergl. S. 395), in welchen sich Gold und Silber concentriren, wenn sie im Kupfer vorhanden sind. Man beginnt damit, die betreffenden Gussstücke (*bottoms*) zu schmelzen, zu granuliren und in diesem Zustande so lange zu rösten, bis sie in Oxyd verwandelt sind und sich völlig zu Pulver zerreiben lassen, welches 24 Stunden Zeit für jede Tonne englisch in Anspruch nimmt. Das zu Oxyd geröstete Erz wird mit rohem Erz von etwa 30 Proc. Schwefelgehalt, welches auch kiesig sein kann, im Verhältniss von 3 : 5 verschmolzen. Das geröstete Erz soll beinahe vollständig durch das zugesetzte schwefelhaltige Erz in Kupferstein (*regulus*) von etwa 40 Proc. Kupfer verwandelt werden. In der Regel entsteht auch nur eine kleine Menge regulinischen Metalls (zweiter *bottom*), welcher dann sehr reich an Gold ist, während der bei weitem grösste Theil des verarbeiteten Metalls als Stein verbleibt. Den gewonnenen Stein verarbeitet man in der üblichen Weise auf „*white metal*" von 70 Proc. Kupfergehalt und unterwirft dieses einem „*selecting process*", wobei es zuletzt in einen weiteren Stein (*light regule*) und die entsprechenden metallischen Abscheidungen oder „*bottoms*" zerfällt. Die gewöhnliche Beschickung von 40 Ctr. englisch giebt 30 Ctr. Stein (*regule*) und 5 bis 6 Ctr. Metall (*bottoms*). Das letztere, die „*bottoms*" enthalten fast den ganzen Goldgehalt des verarbeiteten Metalls; wenn der Stein (*regule*) noch mehr als Spuren von Gold enthält, so muss der Process wiederholt werden. Die meist vorhandenen fremden Metalle, Blei, Arsenik und Antimon sind der Concentration des Goldes in den „*bottoms*" durchaus förderlich, so dass die Patentträger anrathen, im Fall sie fehlen, Glätte oder Bleiglanz zuzusetzen. Die gewonnenen „*bottoms*" unterwirft man wiederholt der gleichen Behandlung (Körnen, Rösten, Schmelzen zu Regulus und dem Process für *Best-selected* Kupfer), bis die Anreicherung des Goldes in den fallenden Metallkönigen hinreichend weit gediehen ist, um die Abscheidung nach einer der üblichen Methoden zu lohnen. Enthält das Kupfer, von welchem die in Arbeit genommenen „*bottoms*" abstammen,

nur Silber, so entzieht man dieses gleich anfangs und zwar dem Stein der ersten Schmelzung nach der Röstung.

Verlust an Kupfer bei der Kupferarbeit in Wales.

Der Herd der Oefen in dem Flammofenprocess besteht wesentlich aus Sand und ist daher von poröser Art, so dass er einen Theil der kupferhaltigen Producte in sich aufnimmt. In früherer Zeit pflegte man die Herdmasse dicker aufzutragen, sie saugte daher mehr kupferhaltige Producte und zwar oft bis zu gewaltigen Quantitäten auf. So gewann man nach einer glaubwürdigen Angabe in Swansea 65 Tonnen Kupfer aus dem Herd eines einzigen Ofens. Man bewahrt in der metallurgischen Sammlung in der Bergschule zu London ein grosses und prachtvoll krystallisirtes Stück Kupfer auf, welches in dem Unterbau eines Ofens 14 Fuss unter der Hüttensohle gefunden wurde. Einer der ersten Hüttenleute in Swansea erzählt, dass einer seiner Vorgänger alte Hüttenwerke erworben und aus den Herden der dortigen Oefen einen den Kaufpreis weit übersteigenden Werth an Kupfer gewonnen habe. Nach der Angabe eines der erfahrensten Kupferhüttenleute absorbirt der Herd eines gewöhnlichen auf 24 Centr. eingerichteten Rohschmelzofens $4\frac{1}{2}$ bis 5 Tonnen Kupfer, der Herd eines Ofens vom ersten Concentrationsschmelzen 7 bis 8 Tonnen, vom zweiten 10 Tonnen, und der Herd eines Garofens 8 bis 9 Tonnen. Ein frischer Herd der Garöfen soll beim ersten Schmelzen allein 5 Tonnen Kupfer aufnehmen.

Der jährliche Verlust an Kupfer bei der in Wales gebräuchlichen Verhüttung muss sehr beträchtlich sein und wird vorwiegend durch die Rohschlacke veranlasst, welche wenigstens 0,5 Procent Kupfer enthält. Seine Grösse wird begreiflich, wenn man bedenkt, dass die unermessliche Menge von Schlacken, welche um die Kupferhütten der dortigen Gegend aufgehäuft liegen, doch alle durchschnittlich $\frac{1}{2}$ Tonne Kupfer in 100 Tonnen enthalten. Dasselbe beweisen die grünen Ausblühungen aus den von Schlackenstücken erbauten Mauern, wie solche zum Beispiel die Strasse nach den Hafod-Hütten einfassen. — Le Play schätzt den Gehalt der Rohschlacke an Kupfer auf 2,8 Proc. des Ausbringens im Mittel. Angenommen, man gewinnt jährlich in Grossbritannien 30,000 Tonnen Kupfer, so würde der entsprechende Verlust durch die Rohschlacke 840 Tonnen jährlich, oder die Tonne zu 100 Pfd. St. berechnet, 84,000 Pfd. St. betragen.

Um den Verlust bei der Verhüttung des Kupfers zu verringern, hat Edmond vorgeschlagen, die Einrichtung der Oefen und des Betriebs so zu treffen, dass die Schlacke statt abgeschöpft, aus vier Oefen zugleich in einen gemeinschaftlichen Behälter abgelassen werden kann, worin sie mithin länger heiss und flüssig bleibt, so dass die mitgerissenen Tropfen

Rohstein, die sie einschliesst, Zeit finden, sich an dem Boden abzusetzen und anzusammeln.

Der Verlust, welcher durch Spratzen veranlasst wird, dürfte sehr unbedeutend sein. Nach einer Angabe von Sir William Logan hat man in einer Hütte zu Swansea von den Dächern über den Oefen, besonders den Garöfen, jährlich etwa 1 Tonne Spritzkupfer gesammelt.

Von nicht mehr Belang, sehr übertriebener Angaben ungeachtet, ist nach Vivian[1]) derjenige Verlust, welcher von dem Verstäuben feiner Erztheilchen herrührt, die durch den Rauch aus dem Kamine entführt werden. Le Play bemerkt über diese Frage: „Ich habe mich überzeugt, dass alle Kamine der Oefen in Wales Kupferverbindungen in Form von Staub von sich geben, welchen man leicht sammeln kann. Schon bei den Kaminen der Röstöfen enthält er erhebliche Mengen Kupfer, auch bei armen Erzen, am meisten bei den Oefen zum Garmachen. Es gelang mir sogar, die Entwickelung von diesem kupferhaltigen Staub in Fällen festzustellen, wo sich dieser Verlust kaum vermuthen liess. Als nämlich der Eigenthümer einer Hütte die Gase der Oefen zum Behufe der Verdichtung der schwefligen Säure durch lange unterirdische Canäle 100 Meter weit bei einer Geschwindigkeit von 0,7 Meter in der Secunde nach einen Condensator leitete, so schlug sich selbst in dieser grossen Entfernung eine beträchtliche Menge Staub nieder, welcher 3 Proc. Kupfer bei folgender Zusammensetzung enthielt:

Kupferoxyd	3,5
Eisenoxyd	22,0
Kiesel-, Thon-, Kalk- und Bittererde . .	55,5
Arsenige Säure mit Kohlenstaub	19,0
	100,0.

Es unterliegt kaum einem Zweifel, dass Le Play bei diesem Fall die Kupferhütte von Vivian im Auge hat, welcher gerade diesen Verlust als unbedeutend betrachtet; wahrscheinlich jedoch hat Le Play Recht, besonders wenn man bedenkt, wie viel unfühlbar feiner Staub in dem aufbereiteten Erz enthalten ist und beim Rösten gebildet wird.

Nach der Versicherung eines erfahrenen Kupferhüttenmanns vermindert sich die Ausbeute an Kupfer, wenn die Erze Flussspath enthalten, obwohl die Qualität zunimmt. Die Verhüttung einer grossen Quantität Erz dieser Art hat diese Beobachtung vollkommen bestätigt. Es scheint daher, dass ein Theil des Kupfers als Fluormetall verflüchtigt wird. Als derselbe Beobachter von diesem Erz im rohen Zustand zusetzte, so entwickelte die Beschickung bei der Roharbeit weisse Dämpfe und das Schmelzgut war gegen alle Erwartung weiter vorgeschritten als sonst. — Faraday entdeckte bei einer Gelegenheit, wie man sich erinnert, Fluorwasserstoffsäure im Wasser, welches dem Dampf eines Roh-

[1]) Proceedings p. 19.

schmelzofens ausgesetzt war. Flussspath war in früheren Zeiten allgemein als Flussmittel üblich, was jetzt eine seltene Ausnahme geworden ist.

Malmquist zu Atvidaberg setzt den Gesammtverlust des dortigen Processes auf $^1/_4$ Proc. des Rohmaterials, und den Kupfergehalt der Schlacken, welche das gleiche Gewicht der Rohmaterialien betragen, auf $^1/_2$ Proc.

Verhüttung von Erzen in Kaafjord's Kupferwerk.

Auf Kaafjords Kupferwerk verhüttet man schwefelkiesarme aber kalk- und bittererdehaltige Kupfererze in Flammöfen. Nur die an Schwefelkies reichsten, die etwa 8 Proc. ausmachen, werden geröstet und zwar in Haufen wie in Röraas und dann mit den ungerösteten zuerst auf Rohstein verschmolzen, der mit einem Zuschlag der reichsten Erze der Raipasgrube (meist Buntkupfererz) nacheinander auf *White-metal*, *Blue-metal*, sowie *Blister-copper* und Schwarzkupfer zu Gut gemacht wird. In den Producten von diesem Process aus dem Jahr 1849 fand A. Stromeyer [1]):

Erze	roh	Erze	geröstet
Malachit	1,08	Kupferoxyd	6,00
Kupfer	7,58	Einfach-Schwefeleisen	12,80
Eisen	15,58	Eisenoxyd	19,83
Nickel und Kobalt	0,40	Schwefelsäure	9,60
Schwefel	16,69	Kalk	18,88
Kohlensauren Kalk	23,10	Bittererde	5,02
Kohlensaure Bittererde	6,30	Kohlensäure	11,56
Kohlensaures Eisenoxydul	0,35	Quarz	15,50
Quarz	28,04		99,19
	99,12		

Rohstein		Gerösteter Rohstein	
Kupfer	27,23	Kupferoxyd	37,3
Eisen	39,38	Schwefeleisen	35,4
Nickel und Kobalt	0,59	Schwefelsäure	5,0
Schwefel	32,80	Eisenoxydul	21,6
	100,00	Nickel- und Kobaltoxyd	0,7
			100,0

[1]) Nyt Magaz. for Naturvidenskaberne VII, 70. — Erdm. Journ. pr. Chem. LXI, 36 ff.

	White-metal	Purple-metal	Blister-copper	Schwarzkupfer 1	Schwarzkupfer 2
Kupfer	72,75	79,98	96,80	99,24	99,44
Eisen	6,76	0,48	0,09	0,11	0,12
Nickel und Kobalt	0,63	0,50	1,61 [1]	0,26 [1]	0,30 [1]
Schwefel	18,96	17,04	1,36	0,11	0,12
Schlacke	0,9	2,00	0,14	0,28	0,02

	Schlacken vom: White-metal	Purple-metal	Blister-Copper	Schwarzkupfer	Purple-metal [2]	Garmachen	Rohschlacke mit Quarzkörner	Rohschlacke ohne Quarzkörner
Kieselerde	31,10	24,90	22,00	36,0	29,65	40,5	56,20	52,00
Kupferoxydul	1,67	8,99	12,80	43,2	50,00	46,4	0,40	0,40
Eisenoxydul	56,00	57,00	55,39	7,0	7,70	3,5	20,00	17,64
Nickeloxyd	0,30	0,40	1,60	4,0	4,50	1,8	0,20	—
Kobaltoxyd				0,9	0,35	0,3		—
Thonerde	6,90	3,80	5,20	6,0	3,50	2,7	4,00	8,90
Kalkerde	3,50	2,80	1,62	2,7	2,10	3,0	14,10	16,22
Bittererde	0,60	0,35	1,10	0,8	0,78	0,7	5,10	5,45
	100,07	98,24	99,71	100,6	98,58	98,9	100,00	100,6

[1]) Nickel frei von Kobalt.
[2]) Purplemetal grösstentheils oxydirt.
[3]) Wohl irrthümlich als Eisenoxyd aufgeführt.

2. Neuere Processe der Verhüttung des Kupfers in Flammöfen[1]).

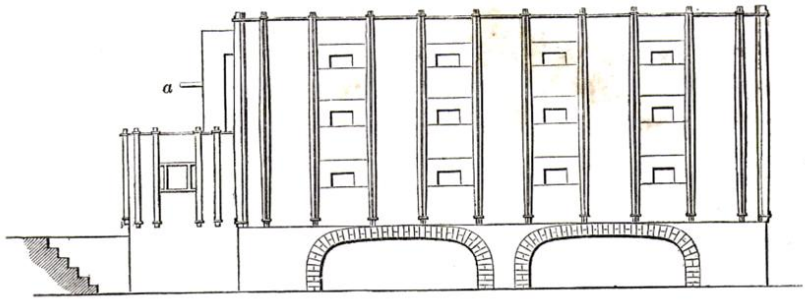
Napier's Process.

James Napier erhielt im Jahre 1846 ein Patent auf ein neues Verfahren in der Verhüttung der Kupfererze, welches in den Spitty-Kupferhütten zu Longhor bei Swansea eine Zeit lang im Gang war. Daselbst ist die nachstehende Beschreibung unter Beihülfe von Napier selbst aufgezeichnet worden.

[1]) In Bezug auf die in der Kupferverhüttung mit Flammöfen gemachten Erfindungen mögen folgende Daten eine Stelle finden:
Der Kunstgriff, den Stein vor dem Rösten zu granuliren, ist zuerst für Thomas Williams 1778 patentirt worden; für die Benutzung der verlorenen Hitze der

Man beginnt damit, die kiesigen Kupfererze nach Maassgabe ihres Eisengehaltes der beigemengten Bergart und des Quarzgehaltes zu gattiren, röstet alsdann die gattirten Erze 9 Stunden lang und verschmilzt sie auf Rohstein (coarse metal). Nachdem man die Schlacke von dem geschmolzenen Rohstein abgezogen, rührt man auf je 1 Tonne englisch 120 Pfund calcinirtes Glaubersalz, 60 Pfund Kohlenklein und 40 Cubf. gelöschten Kalk fleissig unter, erhitzt $^1/_4$ Stunde bei geschlossener Ofenthüre, rührt ein zweites Mal gut um und sticht den Stein in Sandformen ab. Bei dieser Behandlung wird das Glaubersalz von der Kohle zu Schwefelnatrium reducirt, welches sich mit dem Schwefelmetall des Steins (coarse metal) wahrscheinlich chemisch verbindet. Das Product dieser Zusammenschmelzung hat die Eigenschaft im Wasser allmälig zu einem zarten Pulver zu zerfallen, während das Schwefelnatrium sich auflöst. Diejenigen Schwermetalle, deren Schwefelverbindungen sich wie Säuren verhalten, wie Zinn, Arsen, Antimon, bilden mit dem basischen Schwefelnatrium entsprechende Sulphosalze, welche mit in Lösung gehen. Dieses Verhalten kommt bei Napier's Process der Art zur Anwendung, dass man die Gussstücke aus den Sandformen mit Wasser übergiesst, 3 bis 4 Stunden darin liegen lässt, während welcher Zeit sie völlig zerfallen, dann die alkalische Lösung abgiesst und den Schlamm wohl auswäscht.

Fig. 138.

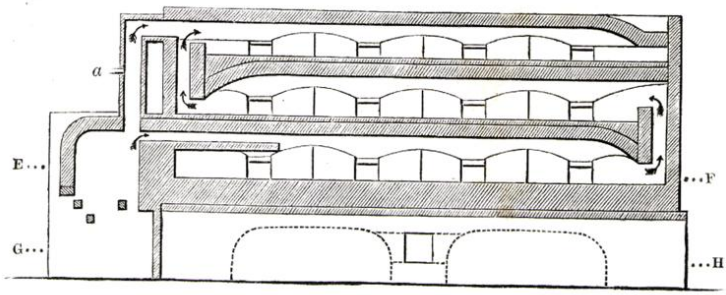


Der gewaschene Schlamm kommt zum Rösten in die aus drei Stockwerken bestehenden Röstöfen, welche Fig. 138 im Aufriss, Fig. 139 und

Schmelzöfen zum Betrieb der Flammöfen erhielt Martin Bevan 1815 ein Patent. Joseph Jones nahm 1828 ein solches auf den Zusatz von ockrigen, also nicht schwefelhaltigen Erzen bei der Verschmelzung des sogen. *coarse metal*. Dasselbe Patent wurde 1848 A. und H. Parkes verliehen, obwohl es nichts anderes besagt, als den Zusatz von kupferoxydhaltigen Materialien, welche als *roaster slag* und Garschlacke längst gebräuchlich waren. Im Jahre 1838 nahm Nicolaus Traughton ein Patent auf Verbesserungen des Kupferprocesses, unter anderen auch auf die Anwendung von Gebläsen auf die Kupferflammöfen: auf dieselbe Anwendung von Gebläsen erhielt zugleich J. A. Detmold 1843, endlich S. Prideaux 1849 ein Patent, aus welcher Verwirrung der Ebbw-Vale-Iron-Comp. die kostspieligsten Processe erwuchsen. Ein Patent von E. Budd und W. Morgan von den Hafod-Works wonach u. a. die Sandherde der Flammöfen auf Eisenplatten errichtet und von unten gekühlt werden sollen, haben sich nach Morgans eignem Urtheil nicht bewährt.

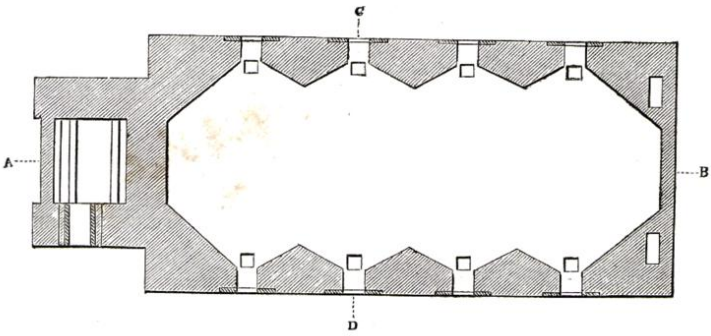
Fig. 140 in wagerechten Durchschnitten, Fig. 141 in wagerechtem Längen- und Fig. 142 in senkrechtem Querdurchschnitt abgebildet sind. Die Be-

Fig. 139.



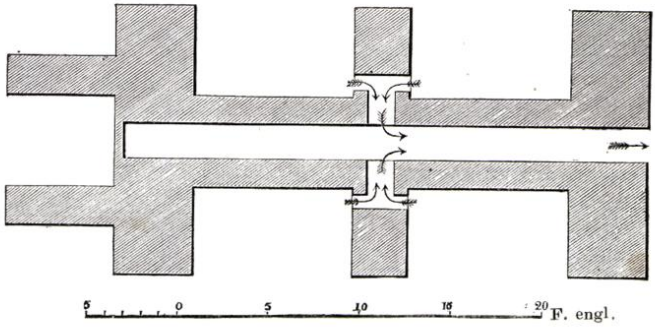
schickung wird darin einer stufenweisen Röstung unterworfen und zwar so, dass auf jedem Heerd je 4 Tonnen 9 Stunden lang gleichzeitig bearbeitet werden. Jede Beschickung kommt zuerst auf den obersten, von da

Fig. 140.



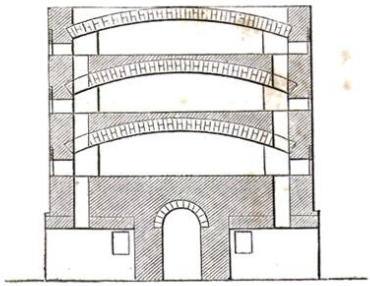
auf den mittleren, zuletzt auf den untersten Herd, so dass jede 27 bis 30 Stunden im Ofen verweilt und in diesem zusammen jederzeit etwa

Fig. 141.



12 Tonnen Steinmehl liegen. Das Mehl enthält vor dem Rösten beiläufig 33 Proc. Kupfer, 36 Proc. Eisen und 27 Proc. Schwefel mit etwas Kieselerde etc.; nach der Röstung enthält es 45 Proc. Kupferoxyd und 52 Proc. von beiden Eisenoxyden. Auf die Röstung folgt Schmelzung mit Zusatz von so viel Anthracit, als erforderlich ist, alles Kupfer zu reduciren, und etwas kieseligen Zuschlägen (auch ockrige Erze, wenn vorhanden, können zugeschlagen werden). Die Schmelzung liefert ein Rohkupfer mit $1^1/_2$ Proc. Eisen, aber frei von Schwefel, welches nur noch gar gemacht zu werden braucht. Es wird zu dem Ende rasch eingeschmolzen und öfter umgerührt; nach etwa 10 Stunden ist das Eisen oxydirt und man kann zum eigentlichen Garmachen mit der Holzstange (poling) schreiten, wenn dies erforderlich, denn der Eisengehalt des Kupfers ersetzt zuweilen die Holzstange soweit, dass das Kupfer nach der Entfernung des Eisens durch Oxydation sogleich im Zustand der Hammergare erhalten wird.

Fig. 142.



Im Verlauf der Ausübung des Napier'schen Processes in Spitty Works ist man zur Erkenntniss gekommen, dass die Abscheidung von Zinn, Antimon und Arsen bei weitem nicht so vollständig stattfindet, als man erwartet hatte. Auch vertauschte man den Process alsbald wieder gegen den altherkömmlichen.

Eine andere Methode von Napier[1]) hat die Zugutmachung nicht der geschwefelten, sondern der ockrigen Kupfererze zum Zweck. Sie sollen danach unmittelbar auf Schwarzkupfer und zwar mittelst eines Zuschlags von Anthracit, Kalk und Kochsalz verschmolzen werden. Dieses Verfahren ist u. a. in den Oefen der South-american- und Mexican-Comp. in Chili zur Anwendung gekommen, wo man nach Field[2]), der die daselbst fallenden Schlacken untersuchte, die Erze mit 15 Proc. Kalk und mit nach Umständen wechselnden Mengen Kochsalz beschickte. Jedoch wechselt mit dem Zusatz dieses Salzes auch die Beschaffenheit der Schlacke sehr auffallend und zwar in folgender Weise. Sie ist

1. bei 20 Proc. Kochsalz anfangs gleichförmig, durchsichtig, klargeflossen, zerfällt aber nach dem Erkalten in zwei deutlich und scharf geschiedene Schichten, eine obere amorphe (a) von glasig muscheligem Bruch, schön tiefdunkelgrüner Farbe, die von Königswasser leicht aufgeschlossen wird, und eine untere (b) durch und durch krystallinische, die dazu längeres Schmelzen mit kohlensauren Alkalien bedarf.

---

[1]) Berg- und Hüttenmännische Zeitung. 1852. S. 328. — [2]) Chem. Society Quart. Journ. V. II, p. 220.

2. Bei 10 Proc. Kochsalz findet diese Scheidung nicht statt, die Schlacke bildet alsdann eine sehr harte, einer schönen Politur fähige maserige Masse.

	1.		2.
	a.	b.	
Kieselerde	49,26	49,60	42,20
Natron	7,93	0,70	3,44
Kalk	7,84	1,23	6,43
Bittererde	2,62	0,11	2,14
Thonerde	12,37	14,00	10,80
Eisenoxydul . . .	18,60	—	31,00
Eisenoxyd	—	32,94	—
Kupferoxyd . . .	0,70	1,06	0,45
Mangan	Spur	Spur	—
Chlornatrium . .	0,48	0,43	0,34
Schwefel	Spur	—	1,43
Unaufgeschlossenes	0,20	—	0,21
Verlust	—	—	1,56
	100,00	100,07	100,00

Methode von Rivot und Phillips.

Die Methode von Rivot und Phillips [1]), welche aus Versuchen über die in England in Vorschlag gekommene Abscheidung des Kupfers aus seinen Erzen durch den galvanischen Strom hervorgegangen ist, hat niemals Eingang in der Praxis gefunden. Sie beruht auf der Wahrnehmung, dass das Kupfer auch ohne Beihülfe des galvanischen Stromes durch Eisen aus im Fluss begriffenen Silicaten ebenso niedergeschlagen wird, wie aus Salzlösungen in der Kälte, sofern nur das in dem Silicat enthaltene Eisen in dem Zustande des Oxyduls, nicht des Oxyds ist. Enthält das Silicat Zinn, Antimon und Arsenik, so gehen diese in das niedergeschlagene Kupfer über. — Die unter Mühlsteinen zu feinem Sand aufbereiteten schwefelhaltigen Kupfererze werden geröstet, wobei man bemüht ist, den Schwefel möglichst vollständig auszutreiben, und nach der Röstung mit Zuschlag von Kalk, Sand oder Schlacke einer früheren Operation im Flammofen unter Zusatz von magerer Steinkohle verschmolzen. Man erhält zwei Producte: metallisches Kupfer und eine darauf schwimmende Schlacke mit dem Rest des Kupfers. Diesen Rest schlägt man durch schräg eingetauchte Eisenstangen nieder, was bei einer Beschickung von 150 bis 170 Kilogr. geröstetes Erz 3 bis 4 Stunden dauert. Das Kupfer soll eisenfrei erhalten werden. Man versprach sich auf 1000 Kilogr. Kupfer eine Ersparniss von 175 Frcs. gegen den in Wales üblichen Process.

[1]) Compt. Rend. T. XXIV, p. 617 u. T. XXV, p. 739.

Auch Parkes[1]) benutzt das metallische Eisen im englischen Flammofenprocess, aber in der Art, dass man den Concentrationsstein (das Whitemetal oder den Regulus) damit auf Schwarzkupfer verschmilzt.

v. Rostaing[2]) beobachtete, dass geschmolzener Stein vor der Kupferarbeit, wenn er heiss auf eine Thonscheibe gegossen wird, welcher man durch einen Mechanismus eine Geschwindigkeit von 2000 Umdrehungen in der Minute giebt, in einen sehr feinen Sprühregen vertheilt wird, der sich auf seinem Wege durch die Luft sehr rasch oxydirt. In einer einzigen Operation sollen vom Schwefelgehalt des Rohsteins 37 Proc. verschwinden. Es steht jedoch dahin, ob sich dieses Princip von Schwefelröstung im Grossen anwenden lässt.

Kupfer aus den Kiesen der Schwefelsäurefabrikation.

Man verwendet bekanntlich seit Jahren in den Sodafabriken zur Gewinnung von Schwefelsäure spanische und irländische Kiese mit 1 bis 4 Proc. Kupfer und hat angefangen, die Rückstände dieser Erze (Brände) als ein geringhaltiges ockriges Kupfererz auszunutzen. Nach einer Mittheilung von Th. Wilson verfährt man in den Felling Alkali Works zu Newcastle am Tyne und in anderen Fabriken der Umgegend in folgender Weise. Die dort gebrauchten Kiese enthalten 2 Proc. Kupfer und werden in der gewöhnlichen Weise zur Entwickelung von schwefliger Säure für die Bleikammern gebrannt (geröstet); die nach dem Abrösten bleibenden Brände enthalten zwar stets noch reichlich so viel Schwefel als zur Bindung des Kupfers erforderlich ist, doch setzt man der Sicherheit wegen immer etwas frische ungebrannte Kiese neben den zur Schlackenbildung erforderlichen zu. Der übliche Zuschlag auf 100 Thle. Brände ist 5 Thle. ungerösteter Kies, 15 Thle. Quarzsand und 15 Thle. Rohschlacke, die man im Flammofen je 2 Tonnen 12 Ctr. engl., in 12 Stunden durchschmilzt. Es fällt neben der Rohschlacke ein Stein von 20 bis 30 Proc. Kupfer, den man körnt und in einem Ofen mit 3 Herden abröstet, so zwar dass die jedesmalige Beschickung von $2^1/_2$ Tonnen engl. zuerst in die unterste und kälteste, zuletzt in die höchstgelegene heisseste Abtheilung nächst der Feuerbrücke kommt und auf jedem Herde 8 Stunden, im Ganzen also 24 Stunden bearbeitet wird. Dieser Rohstein wird abermals gekörnt, geröstet und mit einem Zuschlag von 8 Ctr. engl. Schlacke auf 34 Ctr. gargeröstetem Stein zum Concentrationsschmelzen durchgesetzt. Es fällt ein Concentrationsstein von 50 Procent Kupfer, den man hintereinander in zwei Röstschmelzen bearbeitet und schliesslich zu Schwarzkupfer verschmilzt.

Von dem Ausbringen des Kupfers aus den Bränden des Schwefelsäure-Kammerbetriebes auf nassem Wege wird in dem betreffenden Abschnitt die Rede sein.

---

[1]) London. Journ. of Arts 1852. p. 284.
[2]) Bull. Soc. d'Encourag. Dcbr. 1859. p. 730.

III. Verhüttung der Kupfererze in Flamm- und Schachtöfen zugleich.

Vivians Methode.

Ein gemischter Process, der von Flamm- und Schachtöfen zugleich Gebrauch macht, ist im Jahr 1859 Gegenstand eines Patents von Hussey Vivian geworden. Während der gewöhnliche Flammofen-Process darauf hinausgeht, eine Rohschlacke zu erzeugen, die so arm an Kupfer ist, dass man sie über die Halde stürzen kann und nicht weiter zu berücksichtigen braucht, während man aus diesem Grunde sonst stets vermied, die Röstung soweit zu treiben, dass ein Stein von mehr als etwa 33 Proc. Kupfer fällt, treibt Vivian im Gegentheil die Röstung so weit, dass schon beim ersten Schmelzen ein Stein fällt von einer Concentration (70 Proc.), wie sie sonst nur beim zweiten Schmelzen vorkommt, und unterwirft die dabei gewonnene noch sehr kupferhaltige Schlacke einer eigenen Aufarbeitung in einem Schachtofen, welcher ganz oder grösstentheils mit dem Abfall der gewöhnlichen Rostfeuer (Cinders, unverbrannte Kokestücke u. dergl.) betrieben wird, die sonst unbrauchbar und werthlos sind. Auch andere kupferreichere Schlacken der späteren Flammofenprocesse sollen in dieser Weise mit Vortheil verhüttet werden. Man erhält nach Vivian bei dem Verarbeiten der Rohschlacke eine neue kupferarme, nicht ferner ausbeutewürdige Schlacke und Stein. (Woher kommt der Schwefel desselben? ist der Kupfergehalt der ersten Schlacke nur mechanisch eingeschlossener Stein in Körnern?). Die in der Schlacke enthaltenen fremden, dem Kupfer nachtheiligen Körper sollen bei der Behandlung der Erze in Flammöfen nicht wieder rückwärts in das Kupfer gehen, sondern ausgetrieben werden. Vivian's Process ist zwar im Jahre 1859 versuchsweise zur Ausführung gekommen, aber es scheint nicht, dass man die Voraussetzungen auf die Dauer bestätigt gefunden hat.

Neuere Mansfelder Methode.

Nach dem früheren Mansfeld'schen Hüttenbetrieb pflegte man das Schwarzkupfer (wenigstens das von der Hettstädter Hütte mit 95 Pfund Kupfer und 16 bis 20 Loth Silber im Centner), ehe man mit der Kupferarbeit fortfuhr, mittelst Blei durch sogenannte Saigerung zu entsilbern.

Durch das Aufkommen der nassen Entsilberung im Mansfeld'schen Hüttenbetrieb, durch Augustin und Ziervogel 1831 ist jedoch ein grosser Wendepunkt eingetreten. Seitdem entsilbert man nicht mehr das Schwarzkupfer, sondern den Stein in der gemeinschaftlichen Entsilberungsanstalt Gottesbelohnungshütte. Als Beispiel der gegenwärtig

[1]) Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXI, S. 36.

üblichen Verhüttung mag das Verfahren in der Kreuzhütte bei Hettstedt dienen, wie es im Jahre 1860 gebräuchlich war.

1. Der Schiefer, der etwa 200 Pfund Kupfer im Fuder preuss. (1 Fuder = 60 Ctr.) enthält (3 Proc.), wird in Haufen von 6000 bis 21000 Ctr. der Röstung unterworfen, wozu 6 Wochen bis 3 Monate erforderlich sind.

2. Der Garrost kommt mit Zuschlag von Schlacken der beiden ersten Schmelzungen, Flussspath und entsilberten Rückständen zum Verschmelzen in etwa 20 Fuss hohen, den Eisenhohöfen einigermaassen ähnlichen Oefen, mit viereckigem Herd und ebensolchem oder auch rundem Schacht, in folgenden Grössenverhältnissen:

Durchmesser bei der Gicht	3	Fuss	
„ in der Teufe von $10^1/_2$ Fuss . .	5	„	
„ „ „ „ $11^1/_2$ „ . .	8	„	8 Zoll
„ „ „ „ 14 „ . .	3	„	9 „
„ an der Sohle	2	„	6 „
Gesammthöhe	19	„	

In der Höhe von 2 Fuss 2 Zoll vom Boden sind zwei gegenüberstehende, an der Mündung $1^1/_2$ bis 2 Zoll weite Düsen, welche Wind von 1 Zoll Druck (in Wasser) geben.

Die Sohle des Herdes ist geneigt nach vorn und mit zwei Vortiegeln von 18 Zoll Weite bei 2 Fuss Tiefe verbunden, in welche die Schmelzproducte aus dem Herd abfliessen, aber abwechselnd, wenn der eine gefüllt ist, in den anderen u. s. f. Die Verbindungscanäle oder Augen gehen von der Sohle des Ofens nach dem Boden des Tiegels und werden abwechselnd geschlossen und geöffnet. Der Ofen ist mithin ein sogenannter Brillenofen. Die Beschickung ist aus 2 Fuder geröstetem Erz, 8 Ctr. Flussspath, aus 6 Ctr. Schlacke vom Concentrationsschmelzen und Gekrätz, soweit dies vorhanden, zusammengesetzt. Als Brennstoff dienen englische Kokes, 5 Tonnen (1 Tonne = 7 preuss. Cubikfuss) auf 1 Fuder Beschickung; leichte Kokes wiegen 150 Pfund, schwere 200 Pfund die Tonne.

Es fallen zwei Producte, der Rohstein mit 30 bis 35 Proc. Kupfer und Rohschlacke, deren Gehalt nur 2 bis 5 Loth Kupfer im Centner, d. i. 0,06 bis 0,15 Proc., beträgt.

3. Rösten des Rohsteins in Stadeln, ähnlich den beim schwedischen Kupferprocess beschriebenen (theilweise auch in Muffelöfen in Verbindung mit Schwefelsäurekammern). Der Rohstein wird nach dem ersten Feuer geschieden, der grösste Theil in einem zweiten Feuer geröstet, überhaupt die grösste Sorgfalt für eine gleichmässige und wohlgeleitete Röstung getragen, damit in den Erzen stets hinreichend Schwefel bleibt, um das Auftreten von metallischem Kupfer bei der nun folgenden

4. Schmelzung im Flammofen zu vermeiden. Die Flammöfen sind nach der in Wales gebräuchlichen Art mit Canälen (zum Abkühlen der Feuerbrücke für directe Zuführung von erhitzter Luft zum Schmelzgut) sowie

einem aus Rohschlacken und Quarz hergestellten Herd versehen. Man beschickt mit 42 Ctr. Garrost ($^1/_3$ bis $^1/_2$ aus einem Feuer, der Rest aus zwei Feuern geröstet) und 4 Ctr. Sand. Die Beschickung wird entweder durch einen Rumpf oder von zwei Oeffnungen aus mit Kellen eingetragen, eine an der hinteren Seite der Feuerbrücke gegenüber, eine zweite an der Hauptseite dem Stich gegenüber. Nach etwa 4 Stunden Schmelzzeit ist die Erzpost niedergeschmolzen und haben sich die entstandenen beiden Producte, Schlacke und Spurstein, abgesondert. Man zieht die erstere ab und giebt zu dem Spurstein, der im Ofen verbleibt, eine zweite Beschickung von 42 Ctr. Rost. Ist auch diese niedergeschmolzen und die Schlacke abgezogen, so schreitet man zum Abstich des Spursteines, den man über einen Löffel in Wasser granulirt. Man braucht im Ganzen, Beschickung, Abstechen etc. mit eingerechnet, zur Bearbeitung einer Doppelbeschickung 19 Stunden im Durchschnitt. Die Behandlung des Schmelzprocesses ist im Allgemeinen der Operation Nr. 4 der (S. 390) beschriebenen in Swansea üblichen Verhüttung sehr ähnlich. — Der Spurstein hält 60 bis 75 Proc. Kupfer und beträgt dem Gewicht nach etwa die Hälfte des Rohsteins; er wird gepocht und gemahlen an Gottesbelohnungshütte zum Entsilbern abgeliefert. Die Schlacke benutzen die Arbeiter vom Ofen weg, wo sie sie auf Schubkarren abholen, in ihren Haushaltungen zum Kochen und Heizen. — Als Brennstoff im Flammofen verwendet man gleiche Theile Braunkohle aus der dortigen Gegend und englische (über Hamburg bezogene) Steinkohle.

5. Der Rückstand des Spursteines nach der Entsilberung enthält das Kupfer im oxydirten Zustand. Er wird nass mit 5 bis 10 Proc. Thon angemacht, in 3 bis 4 Zoll dicke Ballen geformt und in Trockenkammern getrocknet, worauf man sie in einem Schachtofen (Brillenofen mit einer Form) mit Zuschlag von Rohschlacke, gepochtem Quarz und etwas Dünnstein (in Ermangelung des letzteren auch Schwefelkies) durchschmilzt. Der Zusatz von Dünnstein ist nothwendig, um den Uebergang des Kupfers in die Schlacke zu verhüten. — Wenn man die Entsilberungsrückstände in Flammöfen verschmilzt, so setzt man nur Kohle zu, die sonstigen Zuschläge können wegbleiben.

Auf Kreuzhütte ist ein Flammofen neben vier Schachtöfen im Gange; ebenso ist das Verhältniss auf der neuen besser eingerichteten, dicht dabei gelegenen Eckardtshütte, auf Kupferkammerhütte sind zwei Flammöfen. Den Wind lieferten theils mit Dampfkraft getriebene Ventilatorgebläse, theils Cagniardellen.

Zum Garmachen [1]) des Schwarzkupfers dienen Flammöfen, welche 100 Ctr. Schmelzgut fassen. Die Feuerung ist theils nach gewöhnlicher Art, theils in Form eines mit Holzkohlen geheizten Generators, wo alsdann mit den erzeugten Brenngasen geheizt wird. Die Einsatzthür ist an einer langen Seite des Ofens in der Mitte, die Schlitze für den directen Zutritt

[1]) Kerl, Handbuch d. metallurg. Hüttenk. 2. Aufl. Bd. II, S. 539.

der Luft zu dem Schmelzgut einander gegenüber nahe bei der Feuerbrücke angebracht. Der Herd ist ähnlich wie bei den Oefen zum Concentrationsschmelzen aus Rohschlacke und Quarz hergestellt. Der gesammte Process des Garmachens nimmt etwa 17 Stunden in Anspruch, und man lässt die einzelnen Operationen sich jedesmal sehr langsam und vollständig entwickeln, ehe man zur nächsten schreitet.

Nachdem die Beschickung von Schwarzkupfer (mit sonstigen Kupferabgängen und Klaubkupfer) in den rothglühenden Ofen eingetragen und die Thür sowie Luftcanäle in der Seitenwand geschlossen sind, giebt man ein kräftiges Feuer. Nach $1^1/_2$ Stunden ist das Metall rothglühend, nach 6 Stunden fängt es an abzuschmelzen. Man lässt alsdann etwas Luft durch die Schlitze, bis das meiste Kupfer flüssig ist, und rührt um. Schon während des Schmelzens zeigt sich eine trockne ungeschmolzene Kruste (Gekrätz) an der Oberfläche, die man nun, wenn alles Kupfer flüssig ist, von dem Metall abnimmt; sie fliesst mit grüner Farbe und stösst Rauch von Zinkdämpfen aus. Das Gekrätz enthält nach Gerhard

Kupferoxydul . .	50,16	Uebertrag .	94,51
Eisenoxydul . . .	27,70	Kieselerde . .	3,70
Bleioxyd	2,23	Bittererde. . .	0,14
Kobaltoxyd . . .	4,05	Kalk	1,06
Zinkoxyd	10,37	Thonerde . . .	0,34
	94,51		99,75

Nach dem Abzug des Gekrätzes folgt die eigentliche Oxydation, das „Verblasen", d. h. fortgesetztes Schmelzen bei offenen Luftschlitzen, selbst theilweise offenen Thüren, um unter Einfluss des Luftsauerstoffs den Schwefel fortzuschaffen. Es entsteht eine treibende Bewegung auf dem Metall, die man durch Umrühren unterstützt, während die Bildung von Schlacken beginnt, die man von Zeit zu Zeit abzieht. Sie enthalten nach Nauwerk:

Kupferoxydul . . .	75,61	Uebertrag . .	84,91
Bleioxyd	5,09	Zinnoxyd . .	2,16
Eisenoxydul . . .	3,06	Silberoxyd. .	0,06
Nickeloxyd	1,15	Kieselerde . .	11,18
	84,91		98,31

Während des Schlakenziehens werden die Zugänge für den directen Luftstrom geschlossen. Nach dem Abziehen der zweiten Schlacke beginnt das Kupfer nach vorausgegangener schwankender Bewegung (Arbeiten) zu sprühen, etwa 9 Stunden nach dem Einsatz, unter lebhafter Entwickelung von schwefliger Säure durch Bildung von Kupferoxydul und Einwirkung desselben auf das Schwefelkupfer. Nach etwa $^3/_4$ Stunden hört das Sprühen auf, es steigen grössere Blasen mit einem eigenthümlichen Geräusch auf (das Braten), bis nach etwa 2 Stunden die Metallfläche wieder ruhig fliesst, worauf man Proben mit dem Löffel zieht. Ist die dem

Löffel anhängende Kruste nicht mit grossen Lücken durchbrochen netzartig, sondern geschlossen und das Netzartige nur noch in feinen Zeichnungen kennbar, so ist das Kupfer gar und weich.

Es bleibt noch übrig, durch Umrühren mit einem grünen Birkenstamm (nach dem englischen Ausdruck „*poling*“ sehr übel „Polen“ genannt) durch Entfernung des Kupferoxyduls das Kupfer hammergar zu machen. Das gare Kupfer steigt stark beim Erkalten, weil es, solange noch Kupferoxydul vorhanden, schweflige Säure entwickelt. Mit dem Polen nimmt das Steigen allmälig ab; zuletzt steigen die Proben gar nicht mehr, aber der Bruch zeigt zwei abgegrenzte Schichten übereinander, eine obere feinkörnige mit violetten Flecken, eine untere mehr strahlige mit feinen langgestreckten Blasenräumen. Man „polt“ so lange bis die Grenze zwischen beiden verschwindet, und die Blasenräume, sowie das strahlige Gefüge vollständig dem feinkörnig dichten Platz macht (daher die Bezeichnung „Dichtpolen“ für den ersten Theil des Hammergarmachens).

Um den Rest des Schwefels aus dem Kupfer fortzuschaffen, der hartneckiger ist, wiederholt man den Wechsel von oxydirendem Schmelzen und „Dichtpolen“ noch zweimal, bis der Bruch der Probe feinkörnig strahlig, seidenglänzend und von schöner Rosafarbe erscheint. Alsdann beginnt das „Zähpolen“, der Schluss des Hammergarmachens, d. h. man fährt mit Polen fort, um das entschwefelte Kupfer möglichst frei von Kupferoxydul zu machen, bis die Probe gleichartig, feinsehnig, seidenglänzend von lichter Farbe und möglichst weich, schwer zu brechen ist. Ist dieser Punkt erreicht, so kellt man das Kupfer rasch in die Formen, ehe es wieder zu viel Kohlenstoff aufnimmt, und versichert sich während des Austragens durch Proben, dass die Zähigkeit nicht durch Kupferoxydulbildung wieder zurückgegangen.

Das Polen, Dicht- und Zähpolen mit den Zwizchenprocessen zusammen dauert 3 bis 4 Stunden; man rechnet auf 100 Ctr. Schwarzkupfer von 94 Proc. Kupfer 85 bis 86 Ctr. Garkupfer und $19^3/_4$ Ctr. Krätze worin 6 bis 12 Ctr. Kupfer.

Das Garmachen im Flammofen ist weder erheblich vortheilhafter in den Selbstkosten, noch ergiebiger in der Ausbeute, als das gleichzeitig fortbestehende Garmachen im Herd, welches etwa 3 Proc. Kupfer mehr liefert. Das Flammofenkupfer ist aber geschätzter und hat grösseren Handelswerth.

IV. Zugutemachung des Kupfers auf nassem Wege.

Die Zugutemachung des Kupfers auf trocknem Wege und die auf nassem Wege stehen in einem ganz ähnlichen Verhältniss zu einander, wie die gleichnamigen Probierverfahren der Kupfererze. Der nasse Weg ist die Anwendung der durch die neuere Chemie gewonnenen Kenntnisse von dem Verhalten des Kupfers in seinen Verbindungen. So wie beim alten

Schmelzverfahren Alles durch eine Jahrhunderte lange Erfahrung geprüft und darum mehr festgestellt und abgeschlossen dasteht, so trägt bei der Methode auf nassem Wege Alles mehr den Charakter des Neuen, Werdenden, oft genug des blossen Versuchs und Projects, die erst ihre praktische Bewährung und durchführbare Form finden müssen. Man hat zwar seit unvordenklichen Zeiten aus den kupferhaltigen Auflösungen, wie sie sich durch Verwitterung der Erze beim Grubenbau (*Grubenwässer*) und in den Hütten bilden, das Kupfer durch Niederschlagung mit metallischem Eisen gewonnen (*Cementkupfer*), aber diese einzige Gewinnung auf nassem Wege ist isolirt, ohne Erweiterung und ohne Fortschritt geblieben. Sämmtliche schon jetzt sehr zahlreichen Methoden, welche der Gedanke umfasst, das Kupfer der Erze absichtlich durch Kunst in wässerige Lösung zu bringen und daraus durch Niederschlagung abzuscheiden, gehören der modernen Zeit an und sind aus der Einwirkung der wissenschaftlichen Chemie auf die Praxis hervorgegangen.

Die verhältnissmässige Leichtigkeit und Wohlfeilheit, mit der sich das Kupfer aus seinen in den Erzen vorkommenden Verbindungen in Auflösung überführen und daraus in sehr concentrirter Form niederschlagen lässt, musste über kurz oder lang darauf führen, eine Ausbeutung des Kupfers auf nassem Wege zu versuchen, wo das Schmelzverfahren zu kostspielig oder überhaupt unzulässig war. Dieses Verhältniss findet im Allgemeinen bei ärmeren Erzen statt, besonders bei ockrigen, wenn sie stark mit Quarz behaftet, aber auch bei kiesigen der Art, wenn die Kupferverbindungen sehr zertheilt in das taube Gestein eingesprengt sind, so dass sie sich nicht gut durch Aufbereitung concentriren lassen und mithin die Bewältigung der allzugrossen Massen der zu verschlackenden Beimengungen nicht mehr bezahlen.

Die Ueberführung des Kupfers in Lösung geschieht theilweise durch blosse Verwitterung, meist mit Zusätzen die sie befördern; theilweise durch Röstung der Erze mit und ohne Zusätze; theilweise endlich bei ockrigen Erzen direct durch Mineralsäuren ohne vorausgegangene Verwitterung oder Röstung. Gerade bei diesen ockrigen Erzen, wo die Anwendung der nassen Zugutemachung durch directes Ausziehen mit Säuren am meisten angezeigt ist, stösst man zuweilen auf eine bedeutende Schwierigkeit. Führen sie nämlich neben den Kupferverbindungen Kalk, Bittererde und kohlensaures Eisen, so lösen sich diese stets vor dem Kupfer, und nehmen einen Antheil Säure als reinen Verlust vorweg. Ein Gehalt von mehr als 2 Proc. ist in der Regel hinreichend, alle Vortheile zu verschlingen.

Ein anderer erheblicher Uebelstand liegt im Niederschlagen des aufgelösten Kupfers. Schon im Kleinen ist es schwierig, durch Fernhalten der Nebenerscheinungen aus Kupferlösungen durch Eisen ganz reines Kupfer zu fällen, — im Grossen durch verschiedene secundäre Processe völlig unmöglich. Der ständige Begleiter des Kupfers ist Eisen, und darum die aus den Erzen gewonnene Lösung stets eisenhaltig. Schwefelsaures Eisenoxydul verwandelt sich an der Luft in Oxydsalz, welches

theils als neutrales gelöst bleibt, theils als basisches ($2\,Fe_2O_3, SO_3$) niederfällt. Verdünnte Auflösungen von schwefelsaurem Eisenoxyd trüben sich in der Wärme, indem sie ebenfalls ein basisches Salz ($3\,Fe_2O_3, SO_3$) fallen lassen. Aehnlich verhalten sich die Chlorverbindungen des Eisens. Bei der Auflösung des Eisens in den Kupferlösungen hinterlässt dieses Metall, besonders wenn man statt des vorzuziehenden Stabeisens (Blechabfälle etc.) Roheisen anwendet, nicht unbeträchtliche Mengen graphitartiger Substanzen. Endlich fällt das Eisen nicht bloss Kupfer, sondern alle negativeren Metalle (Arsenik etc.), wie solche in der Regel vorhanden sind. Alle diese Stoffe, die ockerartigen Eisenniederschläge, Graphit, fremde Metalle nebst dem in der Lauge schwebenden Erzstaub setzen sich mit dem gefällten Kupfer ab, und zwar in so grossen Mengen, dass das Kupfer meist nur die Hälfte des Gewichts, oft nur $^1/_3$ und weniger ausmacht und schwierig zu reinigen ist. Durch vorsichtigen Zusatz von Kalk vor dem Fällen des Kupfers lassen sich die schädlichen Eisensalze theilweise entfernen und viel zur Verbesserung des Kupferniederschlags thun. Auch hat man gesucht, das Eisen durch andere Fällungsmittel (Schwefelwasserstoff etc.) zu ersetzen.

Nicht weniger schaden die Eisenoxydsalze durch eine sehr bedeutende Steigerung des Verbrauchs an dem ohnehin theuren metallischen Eisen. Schwefelsaures Eisenoxyd mit metallischem Eisen digerirt, wird zu Eisenoxydul (unter Entwickelung von Wasserstoff und Absatz von basischem Oxyd) reducirt (Berzelius). Auch die in den Laugen fast immer vorhandene freie Säure wirkt bei der unnützen Verzehrung des Eisens mit. Nach der Theorie sollte man zur Fällung von 8 Gewichtsthln. Kupfer 7 Gewichtsthle. Eisen brauchen, in der Wirklichkeit braucht man 14 bis 20 Gewichtsthle. und darüber.

1. Verfahren mit vorausgehender Röstung.

Verfahren zu Rio tinto. Zu Rio tinto[1]) im südlichen Spanien betreibt man den Bergbau auf sehr derben Schwefelkies, dem sehr wechselnde Mengen von Kupferkies, Buntkupfererz und Kupferglanz beigemengt sind, so dass der Kupfergehalt oft unter 1 Proc. sinkt, oft auf 30 Proc. steigt. Die Gruben liefern neben diesem Erz noch kupferhaltige Vitriole und Grubenwässer welche unmittelbar zur Cementation kommen.

Die in Haufen im Freien gerösteten Erze werden mit dem geförderten Vitriol in Behältern mit kaltem Wasser ausgelaugt, und die Lauge, nachdem sie sich in Satzbehältern geklärt, in Sümpfe abgelassen, worin man Roheisen einlegt. Der Verbrauch von diesem Material ist wegen des beträchtlichen Gehaltes der Lauge an Eisenoxydsalzen ungewöhnlich hoch. Wenn die Lauge ausgefällt ist und blankes Eisen nicht mehr röthet — was im Sommer ungleich schneller als im Winter vor sich geht — so wird sie durch frische Lauge ersetzt, und so vier- bis fünfmal, bis hin-

[1]) C. Weltz, Berg- u. hüttenmännische Zeitung 1861, S. 286 u. S. 301.

reichend Niederschlag (*cascara*) vorhanden ist; dieser ist natürlich mit sehr beträchtlichen Mengen, meist der Hälfte seines Gewichts, basischer Eisenoxydsalze verunreinigt. Eine zweite Gattung noch unreineren Niederschlags von nur 8 bis 10 Proc. Kupfer (*papucha*) setzen die vom Eisen abgelassenen Laugen ab. Ungleich reiner als diese Fällungen aus den Laugen sind die aus den Cementwässern, welche man in Rinnen über Roheisen fliessen lässt. Diese bedürfen auch weniger Eisen, und würden noch weniger brauchen, wenn die Wasser weniger sauer wären.

Die weitere Behandlung des getrockneten und in Ballen geformten Kupferschlammes bietet das Eigenthümliche, dass man diese Ballen, ehe man sie in dort üblicher Weise im offenen Herde bei Holzkohle auf Schwarzkupfer verarbeitet, einer eigenthümlichen Art von Röstung in Schachtöfen unterwirft. Sie gewinnen dadurch an Zusammenhang, während sich Arsen und Antimon verflüchtigt, die eingeschlossenen Theile von metallischem Eisen sich oxydiren und die basischen Eisenoxydsalze sich zersetzen. Man gewinnt so ein viel reineres Schwarzkupfer, welches 63 bis 66 Proc. des Schmelzguts beträgt und in Flammöfen gargemacht wird. Die jährliche Production in Rio tinto ist rasch von 5042 Ctr. im Jahre 1849 auf 14824 Ctr. im Jahre 1858 gestiegen.

Bankart's Verfahren. Die Methode der Kupfergewinnung von Bankart gründet sich auf die Umwandlung der schwefelhaltigen Kupfererze in schwefelsaures Kupfer durch Rösten bei Luftzutritt. Sie war eine Zeit lang in der Gegend von Neath im Gange, wo man Kiese von Cuba mit einem Kupfergehalte von 16 Proc. verarbeitete. Die Erze wurden unter Mühlsteinen gemahlen, und in Beschickungen von etwa 44 Ctr. in einem Röstofen von besonderer Einrichtung 24 Stunden lang unter fleissigem Umrühren und Luftzutritt an verschiedenen Oeffnungen behandelt. Vermöge der Einrichtung des Ofens kamen die Feuergase nicht in Berührung mit dem Erz, welches vielmehr in einem muffelartigen Raume ausgebreitet lag. Das gargeröstete Erz wurde in besonderen Localen in einer Art grosser Fässer von Holz, $4^1/_2$ Fuss weit und $^1/_2$ Fuss tief, ausgelaugt, welche in drei Reihen terrassenartig aufgestellt waren. Jedes Fass war 3 Zoll über dem wirklichen mit einem falschen oder Siebboden und in dem Zwischenraum an der tiefsten Stelle mit einem Zapfen versehen. Ebenso mündete in jedes Fass ein Zweig des Dampfrohrs mit Hahn. Nachdem diese Fässer mit dem gerösteten Erz beschickt waren, liess man Wasser in die oberste Reihe und erhitzte dieses durch den Dampfstrom bis zum Sieden, darauf zapfte man die Flüssigkeit in die Bottiche der zweiten Reihe und von da in die dritte; die wasserfreien Salze in dem Erz dieser beiden Reihen bewirkten eine Wärmeentwickelung, welche hinreichte, die Flüssigkeit jedesmal wieder zum Sieden zu bringen ohne neuen Dampfzufluss. Das einmal ausgewaschene Erz bedurfte eines zweiten und dritten Wassers zur vollständigen Erschöpfung; das erste Wasser, welches

aus der dritten Reihe von Bottichen als eine ziemlich concentrirte Lösung abfliesst, kam zur weiteren Verarbeitung in die Fällbottiche.

Die Fällbotiche sind in einem besondern Locale, ähnlich wie die Auslaugebottiche, in 12 Reihen aufgestellt, jeder 6 Zoll höher als der vorhergehende. Sämmtliche Bottiche sind mit Eisen beschickt. Aus der untersten Reihe der Auslaugebottiche strömt die concentrirte Lauge in die oberste Reihe der Fällbottiche, und zwar so, dass der Strom erst an dem Boden der letzteren ausmündet. Nachdem die obersten Bottiche auf diese Weise gefüllt und die Laugen einen grossen Theil ihres Kupfers darin zurückgelassen haben, strömt die Flüssigkeit in die zweite Reihe und so fort durch alle zwölf, aber stets so, dass die Lauge jedesmal vom Boden abfliesst. Beim Austritt aus der zwölften Reihe ist die Lauge vollständig entkupfert. Das Eisen der Fällbottiche und noch mehr das darin niedergeschlagene Kupfer halten viel Lauge zurück und müssen vorerst mit Wasser nachgewaschen werden. Das Kupfer setzt sich von allen Seiten auf das Eisen ab und hüllt es ein, zuweilen so dicht, dass es oft in ganzen Blättern abgehoben werden kann. Es ist daher durchaus nothwendig, das Eisen der Bottiche von Zeit zu Zeit abzuscheuern. Das niedergeschlagene Kupfer brauchte nur gesammelt und gar gemacht zu werden. Die entkupferte Lauge, nunmehr eine Auflösung von Eisenvitriol, wurde abgedampft, um dieses Salz auszukrystallisiren. — Das ausgelaugte Erz ist bei der soweit beschriebenen Behandlung nur in Beziehung auf die löslichen Kupfersalze, keineswegs in Beziehung auf seinen Kupfergehalt erschöpft. Man schafft es daher auf die Gewölbe der Röstöfen zum Trocknen, und unterwirft es mit $^1/_5$ seines Gewichts frischem Erz einer zweiten Röstung mit darauf folgendem Auslaugeprocess wie das erste Mal. Dieser zweiten Operation folgt eine dritte Röstung, nur mit frischem Erz statt Schwefelkies, und dritte Auslaugung.

Die Erze der verschiedenen Röstung kommen in einer bestimmten Ordnung in die Auslaugebottiche, und zwar so, dass das frische Erz immer die obere Reihe, das zum zweiten Mal geröstete die zweite, und das zum dritten Mal geröstete die dritte Reihe einnimmt. Das zum zweiten Mal geröstete Erz ist reicher an auflöslichen Kupfersalzen als das erste.

Bankart's Verfahren leidet, wie er selbst zugiebt, an folgenden Uebelständen:

1. Die Nothwendigkeit die Erze zu mahlen;
2. viel Transport des Erzgewichtes hin und her;
3. der Verlust an Kupfer durch Undichtheit der Bottiche u. s. w.;
4. das unvollständige Ausbringen, indem die Rückstände mehr Kupfer enthalten als die Rohschlacken der gewöhnlichen Verhüttung (nach Versuchen von R. Phillips gaben die abgelaugten Rückstände immer noch 0,62 Proc.);
5. der geringe Werth des Eisenvitriols, welcher die Kosten des Eisenverbrauchs und der Krystallisation nicht bezahlt;

6. die Schwierigkeit des Zugutemachens der Garschlacken, welche man hier nicht Gelegenheit hat, wie beim gewöhnlichen Verfahren, beim Steinschmelzen zuzusetzen.

Was den zweiten Einwurf betrifft, so wäre dieser wahrscheinlich dadurch zu beseitigen, dass man das Erz zunächst durch eine vorausgehende Roharbeit concentrirt und erst den gewonnenen Rohstein nach Bankart's Methode entkupfert. Der wesentliche Punkt und wichtige Vorzug, welcher den angeführten Uebelständen gegenübersteht, ist die grosse Reinheit und Güte des gewonnenen Kupfers. Die Theorie der Methode von Bankart bedarf nach dem, was in der Einleitung auseinandergesetzt wurde, keiner weiteren Erläuterung, nur in Bezug auf die Wirkung des Schwefelkieses bei der dritten Röstung dürfte eine kurze Bemerkung am Platze sein. Bekanntlich verwandelt sich der Schwefelkies unter diesen Umständen zuerst in schwefelsaures Eisenoxydul, welches sich weiterhin unter Entwickelung von Schwefelsäure in Eisenoxyd umsetzt. Die Zersetzung des schwefelsauren Eisenoxyduls geschieht früher, d. h. bei weniger hoher Temperatur als die des entsprechenden Kupfersalzes, der Eisenvitriol hat daher bei der letzten Röstung lediglich den Zweck, das noch vorhandene Kupferoxyd mit Schwefelsäure zu versehen, um es in schwefelsaures Salz überzuführen.

Verfahren von Escalle. Diese Methode wurde einige Jahre, aber mit ungünstigem Erfolg bezüglich der Rentabilität, in der Nähe von Marseille betrieben. Die zu einem feinen Pulver zerkleinerten Kiese wurden in einem Flammofen mit zwei Abtheilungen, und zwar zuerst in der vom Feuer entferntesten 12 Stunden lang geröstet: 1000 Kilogrm. verloren dabei 17 Proc. an Gewicht. Nach dieser ersten Röstung zog man das Erz in die vordere Abtheilung und vermischte es mit Salzsäure von 1,124 specif. Gewicht, indem man es unter Umrühren 3 Stunden lang erhitzte. Die auf diese Weise gebildeten löslichen Chlorverbindungen wurden mit Wasser ausgewaschen und die gewonnene Lauge mit Schwefelcalcium aus den Sodarückständen etc. vorsichtig gefällt und der Zusatz des Fällungsmittels sogleich unterbrochen, wenn die Flüssigkeit aufhörte, mit Ammoniak auf Kupfer zu reagiren. In diesem Zeitpunkt sind nämlich die anderen Metalle, weil das Kupfer in Folge seiner grösseren Verwandtschaft zum Schwefel zuerst niedergeschlagen wird, noch in Lösung. Der Niederschlag ist also so gut wie reines Schwefelkupfer mit überschüssigem Schwefel. Er wurde von der Flüssigkeit getrennt, getrocknet, in Kuchen geformt und vor dem Gebläse bei Holzkohle in „Kupferschwamm" verwandelt, der beim Garmachen ein sehr reines Kupfer lieferte.

Verfahren zu Foldal. Zu Foldal in Norwegen ist man durch die Armhaltigkeit der dortigen kupferhaltigen Schwefelkiese, die man sonst aber mit sehr geringem Erfolg bezüglich der Kosten durch Kernrösten anzureichern suchte (S. 373), auf die Zugutemachung auf nassem

Wege[1]) hingedrängt worden, und hat diesen um so lebhafter ergriffen, als man in dem dortigen Kiese nach Sinding's Methode ein treffliches Mittel fand, die Vitriollaugen mit Schwefelwasserstoff niederzuschlagen.

Zur Entwickelung des Schwefelwasserstoffs lässt man die mittelst eines Generators aus Brennstoff entwickelten Gase durch einen viereckigen, mit aufgeschichtetem Kiese ausgefüllten Raum streichen. Die Hitze der brennenden Generatorgase bringt die Kiese sehr bald auf die Glühhitze, wobei sie sich zersetzen und der abgeschiedene Schwefel mit dem in den Gasen enthaltenen Wasserstoff zu Schwefelwasserstoff zusammentritt. Der Generator und der Kiessbrennofen sind zusammengebaut und in unmittelbarer Verbindung. Der Generator besitzt die Form eines nach unten sehr verengten Schachtofens; in dieser dem Gestell der Eisenhohöfen entsprechenden Verengerung sind die Formen angebracht, durch welche das Ventilatorgebläse den Windstrom eintreibt, also an einer Stelle, wo sich nur verkohlter Brennstoff befindet. Die Producte der Verbrennung desselben sowie die Producte der trocknen Zersetzung des darüber befindlichen Brennstoffs ziehen nicht aufwärts durch die Brennstoffsäule, sondern abwärts durch einen die Sohle des Generatorschachtes bildenden Rost nach dem Kiesofen ab, in welchen sie von oben eintreten. Unmittelbar vor dem Eintritt werden sie mittelst eines Zweiges der Windführung aus zahlreichen feinen Oeffnungen mit Luft vermischt (beim Beginn mit einem glühenden Eisen entzündet) und brennend durch die Kiese streichen lassen. Das schwefelwasserstoffreiche Gasgemenge geht nach einer Reihe von Kammern, in welchen die Vitriollauge als feinzertheilter Regen niederfällt. Die Erze werden nämlich einer Kernröstung unterworfen, die Kerne verschmolzen und die Schalen zum Behuf der Zugutemachung auf nassem Wege ausgelaugt. Die Fällung des Kupfers mit Schwefelwasserstoff steht weit billiger als mit Eisen, sie soll leicht vor sich gehen, dieses Gas vollständig ausnutzen und ein „fast chemisch reines" Kupfer liefern (doch wohl nur bei Abwesenheit anderer durch Schwefelwasserstoff aus der sauren Lösung fällbarer Metalle). Der durch Absitzen gesammelte, gewaschene und getrocknete Niederschlag soll 20 bis 40 Proc. Kupfer enthalten.

Fällen mit Eisenschwamm. Die Kostspieligkeit des Eisens zum Ausfällen des Kupfers, die man in Norwegen mit der Anwendung von Schwefelwasserstoff umgeht, suchte Aas[2]) zu Thydal dadurch zu beseitigen, dass er die beim Kernrösten fallenden ausgelaugten Schalen mit Kohlenklein mengt und mittelst Generatorgasen reducirt. Man erhält so das Eisen als Schwamm, und soll die Ausfällung des Kupfers damit billiger stehen als mit Schwefelwasserstoff nach der Sinding'schen Methode. Ausserdem liefert Eisen einen Niederschlag, der nur gargemacht zu wer-

[1]) C. Weltz, Berg- und hüttenmänn. Zeitung 1862, S. 129.
[2]) Ebendas. 1862, S. 24.

den braucht, während der mit Schwefelwasserstoff gewonnene erst auf Schwarzkupfer verarbeitet werden muss.

De la Cenda[1]) dampft die Vitriollösung auf 60° B. ein, rührt sie mit 3 Proc. Holzkohlenpulver zu Brei an und streicht daraus Ziegel, die er im Töpferofen brennt und nach dem Ausglühen wie gewöhnlich auf Schwarzkupfer verarbeitet.

Verfahren zu Linz am Rhein. Die (besonders aus der Josephsgrube) von Rheinbreitenbach kommenden, aus kohlen-, arsenik-, phosphor- und salzsaurem Kupferoxyd mit Schwefelkupfer, Schwefeleisen und quarziger Gangart bestehenden Erze werden zu Linz am Rhein auf der Sternhütte zu Gute gemacht. Nach dem älteren recht sinnreichen Verfahren röstet man die ärmeren Erze von 1 bis 3 Proc. Kupfer in Schachtröstöfen (nach Art der Kiesöfen beim Betrieb der Schwefelsäurekammern) mit Zusatz von magerer Steinkohle, und behandelt den Garrost bei Zutritt der Luft mit schwefliger Säure. Zu dem Ende schichtet man sie in besondere dazu eingerichtete Behälter auf einem Rost, die gröberen zu unterst, die kleineren Brocken in die Mitte und den Schliech zu oberst. Diesen Rost baut man aus Basaltsäulen ein, indem man kurze Blöcke in angemessenen Entfernungen reihenweise aufstellt, und darüber lange dünnere Säulen in etwa $^3/_4$ Zoll Abstand legt. In den freien Raum unter dem Rost von etwa 1 Fuss Höhe leitet man die aus einem benachbarten Röstofen kommenden Gase, ein Gemisch von Luft, Stickstoff und schwefliger Säure, zu denen man Wasserdämpfe hinzutreten lässt. In der $2^1/_2$ bis 3 Fuss hohen Erzschicht bildet sich nun neben schwefelsaurem Eisen etc. hauptsächlich schwefelsaures Kupfer, was man dadurch zu befördern sucht, dass man den Haufen anfangs mit Wasser übergiesst, nachher aber die gebildete Vitriollauge von Zeit zu Zeit mit Pumpen auf die Erze hebt und durchsickern lässt. Die Erze absorbiren bei richtiger und geschickter Aufschichtung auf dem Basaltrost die schweflige Säure ziemlich vollständig, müssen jedoch von Zeit zu Zeit während der drei- bis vierwöchentlichen Arbeit gewendet und umgelegt werden.

Die durch allmälige Anreicherung hinreichend stark gewordenen Laugen kommen in die Cementpfannen, wo man das Kupfer mit Eisenabfällen ausfällt.

Die schweflige Säure gewinnt man bei Gelegenheit der Röstung von Zinkerzen — Stufen und Schliche von Blende — in Schachtöfen zum Behuf der gleichzeitig betriebenen Zinkdestillation.

Neuerdings ist an die Stelle dieses älteren Verfahrens ein anderes, das Ausziehen der Erze mit Salzsäure[2]) getreten. Nach Absonderung der reichen Scheideerze zum Verschmelzen röstet man die ärmeren, sogenannten

---

[1]) Brevets d'invent. T. XXIV; auch Bullet. Soc. Encourag. 1859, p. 443.

[2]) Oestereich. Zeitschrift für Berg- u. Hüttenwesen 1857, Nr. 35. — Kerl, Handb. d. metall. Hüttenkunde 2. Aufl. Bd. II, S. 610.

Laugerze von 1 bis 7 Proc. Kupfer in Flammöfen mit doppelter Sohle und übergiesst das Röstgut in Kästen mit doppeltem Boden mit verdünnter Salzsäure. Je nach dem Gehalt der Erze ist die sich bildende Vitriollauge früher oder später gesättigt und kann in die Behälter zum Niederschlagen des Cementkupfers mit Eisenblech abgelassen werden. Die Erzrückstände werden ein zweites Mal mit Salzsäure behandelt und ausgewaschen. Wenn sie noch über $^1/_2$ Proc. Kupfer enthalten, in der Regel Folge mangelhafter Röstung, so stürzt man sie auf Haufen und übergiesst sie von Zeit zu Zeit bei freiem Zutritt der Luft mit Mutterlauge vom Niederschlagen des Kupfers mit Eisen. Diese Laugen enthalten anfänglich Eisenchlorür, welches jedoch an der Luft grossen Theils in Chlorid übergeht und als solches auf die Kupferverbindungen wirkt, die es, indem es sich wieder reducirt, in Chlorür verwandelt. Auch metallisches Kupfer wird bekanntlich von Eisenchlorid in gleicher Weise aufgelöst.

Aehnlich wie in Linz ist die Kupfergewinnung zu Stadtbergen in Westphalen.

Verfahren von Bechi und Haupt. Ein vielleicht in Zukunft wichtiges Verfahren des Kupferausbringens auf nassem Wege, von Bechi zu Florenz und Haupt aus Freiberg erfunden und für Hähner in England und Amerika patentirt, besteht darin, dass man durch eine mit Chlorentwickelung verbundene Röstung der Erze das Kupfer löslich macht, mit Wasser auszieht und fällt. Es ist auf der Kupferhütte zu Capanne-vechie im Gebirge von Massetano bei Massa maritima im Toskanischen im Grossen in Ausführung, wovon Petitgand[1]) folgende Beschreibung giebt.

Das Erz kommt von einem im Jura aufsitzenden mächtigen Quarzgange im Jurakalksteine und besteht aus Kupferkies mit sehr wenig Blende und Schwefelkies und 1,75 bis 2 Proc. Kupfer.

Man reinigt es durch Handscheidung, schlägt es in 4 bis 5 Centimeter dicke Stücke, die man bei Holz und Kohlen in Haufen von 4000 bis 5000 Ctrn. 12 bis 14 Tage röstet, hauptsächlich um die nun folgende Zerkleinerung unter Pochwerken und stehenden Mühlsteinen zu Pulver zu erleichtern. Mit diesem Pulver beschickt man die zur zweiten Röstung mit Kochsalz dienenden Röstöfen, die nach Art der Freiberger mit doppelter Sohle eingerichtet sind. Auf jede Sohle kommen 40 bis 50 Ctr. Erz, die man unter dem Einfluss einer hohen und wohlunterhaltenen Temperatur 2 bis 3 Stunden umrührt. Wenn die schwefligen Dämpfe aufhören sich zu entwickeln, so setzt man unter Verminderung des Feuers je nach dem Kupfergehalt des Erzes 2 bis 8 Ctr. Kochsalz zu, arbeitet dasselbe $^1/_4$ Stunde lang mit dem Erz durch, und zieht dann den Garrost aus. Diese Operation des Röstens mit Kochsalz ist der wesentlichste und am meisten Uebung und Aufmerksamkeit erfordernde Theil der Arbeit.

[1]) Revue universelle T. II, p. 249. — Dingl. polyt. Journ. 147, S. 101.

Durch den nun folgenden Process werden die gebildeten löslichen Salze des Kupfers durch ein systematisches Auslaugen mit Wasser ausgezogen und die gewonnene Lösung (da Eisen zu theuer kommt) mit Kalkwasser niedergeschlagen, und die Niederschläge, die sogenannten „Oxychloride", nachdem man sie durch Absitzen gesammelt, ausgestochen und getrocknet. Sie haben das Ansehen einer leichten etwas lockeren Erde von grünlicher Farbe, und bestehen nach einer Analyse der Pariser Bergschule aus:

Kupferoxyd	26,8
Kupferchlorid	4,4
Zinkoxyd	2,6
Eisenoxyd und Thonerde	4,6
Schwefelsaurem Kalk	38,8
Wasser	16,8
Sand etc.	6,0
	100,0

Die „Oxychloride" werden in einem Krummofen verschmolzen, wobei etwas Schwarzkupfer und neben armen Schlacken ein Stein von 50 Proc. erfolgen, den man auf gewöhnliche Weise zu Gute macht.

Schaffner's [1]) Versuche über das in Rede stehende Verfahren erweiterten die Kenntnisse über das Wesen desselben in mehrfacher Beziehung. Als man das Erz soweit vorröstete, dass Wasser keine schwefelsauren Salze mehr auszog, und dann mit einem Kochsalzzusatz vom dreifachem Gewicht des Kupfers weiter röstete, so liess sich das Kupfer bis auf einen Rückstand von nur 0,2 Proc. auslaugen. Als der beste, am raschesten zum Ziele führende Weg ergab sich jedoch der, dass man beim Vorrösten bei niedriger Glühhitze möglichst viel schwefelsaure Salze zu bilden sucht, und als der geeignetste Zeitpunkt zum Zusetzen des Kochsalzes derjenige, wo aus dem wässerigen Auszug Ammoniak kein Eisen mehr fällt, sondern nur auf Kupfervitriol reagirt, wo also die schwefelsauren Eisensalze zersetzt, das schwefelsaure Kupfer noch unzersetzt ist. Dabei verflüchtigt sich etwas Kupferchlorid, welches zwar nicht wieder gewonnen werden kann, aber so wenig beträgt, dass sich der Gesammtverlust auf 2 bis $4^3/_4$ Proc. des Kupfergehalts beschränkt. Es zeigte sich vortheilhaft, das mit Salz geröstete Erz mit Salzsäure und Cementmutterlauge befeuchtet liegen zu lassen, weil alsdann das Kupfer sich leicht löste, während bei unmittelbarem Ausziehen des frischen Rostes mit angesäuertem Wasser ein grünes basisches schwerlösliches Kupfersalz zu entstehen pflegt.

Ausziehen des Kupfers aus den Erzen durch blosses Rösten ohne Kochsalz misslang und gab höchstens die Hälfte des Kupfergehaltes. Damit fällt Gruner's [2]) Ansicht, dass das Kochsalz bei dem in Rede ste-

---

[1]) Kerl, Metall. Hüttenkunde 2. Aufl. Bd. II, S. 591.
[2]) Berg- u. hüttenm. Zeitung 1858, S. 325.

henden Process ganz und gar müssig sei und es sich nur um Bildung von Vitriolen durch Röstung handle, und erscheint Bechi's später durch Gurlt[1]) gestützte Methode gerechtfertigt. Nach Plattner erzeugt sich bei einer schwachen Röstung, wie die obige, Halbschwefelkupfer und Halbschwefeleisen, welche sich mit dem hinzugefügten Kochsalz bei Luftzutritt zersetzen, so zwar dass sich Chorüre beider Metalle und schwefelsaures Natron bildet. Nach Bechi und Haupt soll sich unter dem Einfluss des Kochsalzes Kupferoxychlorür bilden, während sich nach Petitgaud Kupferoxyd und Kochsalz zu Kupferchlorür und Natron umsetzen, welches letztere an die stets vorhandene Kieselerde geht. — Die Behandlung mit Kochsalz dürfte auch dazu beitragen, schädliche Metalle, wie Zink, Arsen, Antimon, durch Bildung von Chloriden zu verflüchtigen und so auf grössere Reinheit des Kupfers zu wirken.

Verfahren von Cobley. Th. Cobley[2]) lässt nach seinem Patent zur Gewinnung des Kupfers aus armen Erzen, dieselben nach der gewöhnlichen Röstung mit Chlormagnesium (Salzmutterlauge) vermischt so lange in der Rothglühhitze behandeln als noch weisse Dämpfe fortgehen. Es sei dann das Kupfer in lösliches Chlorkupfer verwandelt, welches man nur auszulaugen und zu fällen brauche. Zur Fällung diene am besten Magnesia (aus natürlicher kohlensaurer oder durch Zersetzung von Chlormagnesia in der Hitze gewonnen) weil sie dann in der Flüssigkeit über dem Niederschlag als Chlormagnesium wieder gewonnen werde und zum Behandeln der gerösteten Erze verwendbar sei.

Stromeyer's Verfahren. A. Stromeyer[3]) beobachtete, dass eine Lösung des Doppelsalzes von unterschwefligsaurem Kupferoxydul mit unterschwefligsaurem Natron ($Cu_2O, S_2O_2 + 3\,NaO, S_2O_2$) von kohlensaurem Natron nicht gefällt wird, weder kalt noch kochend, noch nach längerem Stehen. Seiner Ansicht nach lässt sich nun dieses Verhalten für die Praxis bei Malachit und Lasur enthaltenden Erzen ausbeuten, indem man diese mit einer Auflösung von unterschwefligsaurem Natron in der Siedhitze behandelt, dem man zur Reduction des Kupferoxyds schwefligsaures Natron zusetzt. Diese Lösung böte zugleich den Vortheil, da sie auf den Kalk nicht einwirkt, selbst bei sehr kalkhaltigen Erzen brauchbar zu sein, die sich zum Ausziehen des Kupfers mit Säure nicht eignen. Aus der gewonnenen Lösung sei das Kupfer am besten mit Schwefelnatrium zu fällen, weil dann das unterschwefligsaure Natron wieder gewonnen werde.

Nach den Erfahrungen von G. Bischof[4]), Vater und Sohn, leidet das Stromeyer'sche Verfahren für die Ausführung im Grossen an man-

[1]) Berg- und hüttenmänn. Zeitung 1860, S. 438.
[2]) Rep. pat. invent. Aug. 1861, S. 165.
[3]) Bergwerksfreund Bd. XXII.
[4]) Oestereich. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1860, Nr. 5.

cherlei Schwierigkeiten. Diese sind: dass der an Schwefel gebundene Theil des Kupfers nicht aufgelöst wird; die grosse Zersetzbarkeit schon nach einigen Tagen; Verlangsamung der Lösung der Kupferverbindungen bei Gegenwart von Kalk; grosse Verdünnung der als Nebenproduct gewonnenen Natronsalze; endlich die grosse Umständlichkeit, indem es drei Processe zur Darstellung des Lösungsmittels, zwei zur Abscheidung des Kupfers aus Erzen erheischt, ohne die für die Zugutemachung des Schwefelkupfers erforderlichen. Zudem geht der an Schwefel gebundene Kupfergehalt der Erze verloren, weil sich nur die Sauerstoffverbindungen in dem Lösungsmittel lösen. Die Gegenwart des Kalks verzögert die Auflösung der Kupfererze ums Drei- bis Vierfache und macht die leichte Zersetzbarkeit des unterschwefligsauren Natrons, welche sich schon nach einigen Tagen durch abgeschwächte Wirkung fühlbar.

Richardson's Verfahren. Nach Th. Richardson[1]) soll man den Kiesen das Kupfer dadurch entziehen, dass man sie mit Seewasser oder Salzsoole befeuchtet, bei etwa 27°C. ausgebreitet an feuchter Luft liegen lässt, öfters umschaufelt und zuletzt auslaugt. R. Wagner bemerkt dazu, dass sich unter diesen Umständen zumeist unlösliches basisches Kupferchlorid bilden werde.

Verschiedene sonstige Methoden. Unter den sonst in Vorschlag gekommenen Processen mögen in der Kürze noch folgende erwähnt werden:

Levis und Roberts[2]) ziehen das gepulverte und in einer Art Kalköfen geröstete Erz mit Schwefel- oder Salzsäure noch warm aus und fällen das Kupfer mit Abfällen von Eisenblech. — Spence[3]) zieht die Erze mit Salzsäure aus, die man vorher mit 1 Proc. Natronsalpeter versetzt, so dass eine salpeterhaltige Salzsäure entsteht, welche das Kupfer rascher und leichter auszieht. — Dachne[4]) röstet das gemahlene Erz mit Zusatz von Eisenvitriol, bis dieser zu Eisenoxyd zersetzt ist. Dabei soll die Schwefelsäure an das Kupfer gehen und dieses mit Wasser auflöslich machen. Kiesige Erze müssen erst für sich abgeröstet werden, ehe man Eisenvitriol zusetzt.

Aus den bei der Schwefelsäurefabrikation zur Entwickelung von schwefliger Säure abgerösteten Kiesen lässt sich das Kupfer ebenfalls auf nassem Wege gewinnen. nach C. F. Clements[5]) durch Behandeln derselben zuerst in Salzsäuredämpfen, dann soviel zur Erwärmung erforderlich in Wasserdampf, dann Auslaugen. Nach W. Gossage[6]) soll man mit Eisenchlorid und Salzsäure das Kupfer ausziehen und mit feinzertheiltem

---

[1]) Repert. pat. invent. Mai 1860, S. 425.
[2]) Repert. pat. invent., März 1858, S. 236.
[3]) Ebendas., August 1861, S. 105.
[4]) Wochenschrift des schlesischen Vereins f. Berg- u. Hüttenwesen 1861, Nr. 33.
[5]) Rep. pat. invent. Juni 1857, S. 480.
[6]) Mining Journ. 1859, S. 739.

Schwefeleisen fällen. E. Haeffely [1]) schlägt vor, die gebrauchten Kiese nochmals nachzurösten, um den Schwefel vollständiger auszutreiben, und mit der von der Entwickelung des Chlors mit Salzsäure zurückbleibenden Flüssigkeit einer systematischen Ausziehung zu unterwerfen und die gewonnene Lauge mit dem Rückstand von der Auslaugung der rohen Soda (Schwefelcalcium-Kalk) zu fällen.

2) Unmittelbares Ausziehen des Kupfers auf nassem Wege.

Schwierigkeit durch Kalkgehalt. Das Ausziehen der geröstetes Schwefelkupfer enthaltenden, oder der natürlichen ockrigen Kupfererze mittelst Mineralsäure und Ausfällen des Kupfers aus der Lösung ist Gegenstand zahlreicher Patente und Unternehmungen geworden, insofern die heut zu Tage so billige Herstellung der Salz- und Schwefelsäure, besonders bei armen Erzen, entschiedene Vortheile in Aussicht stellen.

Unglücklicherweise ist gerade bei vielen armhaltigen Erzen (Schiefern, kupferhaltigen Sandsteinen etc.), wo die Anwendung dieser Ausziehung gerade angezeigt wäre, wie schon erwähnt, der Kalkgehalt ein wesentliches Hinderniss. In der Regel hört der Vortheil schon von einem Kalkgehalt über 2 Procent auf, aber es kommen Erze mit 7 bis 9 und mehr Procent Kalk vor.

Die Methode von Stromeyer, wenn sie sonst praktisch wäre, enthält eine Lösung der Frage von den sehr kalkhaltigen Erzen. Ganz anders, aber einfacher in der Ausführung, ist der von G. Bischof jun. [2]) angegebene Weg. Er calcinirt die Erze in einem gewöhnlichen Kalkofen bei einer Temperatur, wobei zwar Kalk und Bittererde ihre Kohlensäure abgeben, aber Kupfer und Silber noch keine Verbindung mit der Kieselerde eingehen. Durch Behandeln der so gebrannten Erze in Wasser bilden die beiden Erdbasen Hydrate, die sich aufschlämmen und so von den metallführenden Theilen durch Waschen getrennt werden können. Durch mechanische Aufbereitung ohne Brennen hat sich dies immer als unausführbar gezeigt, weil die Kupferverbindung meist als fein zertheilter Anflug vorhanden ist.

Durch Verschmelzen der gereinigten Erze auf Kupferstein, Rösten desselben in der Muffel, bei niederer Rothglühhitze und Auslaugen mit Säure erhält man die mit Eisen oder Bittererde (wobei man Bittersalz als Nebenproduct gewinnt) auszufällende Kupferlauge.

Verfahren auf Alderley Edge. Ein einfaches Ausziehen des Kupfers aus seinen Erzen mit Salzsäure wird von J. Michell [3]) auf den

[1]) London. Journ. of Arts, May 1862, S. 278.
[2]) London. Journ. of Arts., May 1862. S. 277.
[3]) Mining Journal 1860, p. 686. — Compt. rend. T. XXXV, p. 18.

dem Lord Stanley gehörigen Werken von Alderley Edge im Grossen betrieben. Die Erze brechen im jüngern bunten Sandstein, und bestehen aus einem stets wechselnden Gemenge von Kupferoxyd mit arsen-, kohlen-, phosphorsaurem etc. Kupfer, eingesprengt in einen weissen, weichen Sandstein.

Man schaffte die von den Quetschwalzen zu Stücken von $^1/_2$ Zoll und weniger zerkleinerten Erze nach den Auslaugebehältern von Holz oder Stein mit durchbrochenem Holzboden, den man mit Stroh bedeckt. Die Behälter halten bei 4 Fuss Tiefe, 11 Fuss Länge und 8 Fuss Breite 9 Tonnen Erz, welches man zunächst mit roher Salzsäure tränkt, soviel, dass etwa $^3/_4$ des Kupfergehalts gelöst werden können, worauf man mit den Wassern vom Auswaschen des Erzes aus anderen Behältern bis 2 Zoll unterm Rand auffüllt und die Flüssigkeit mittelst Pumpen von unten über das Erz hebt, durch welches sie zurückfliesst. Wenn die Dichte der Lösung nicht mehr zunimmt, zieht man sie nach den Fällbehältern ab und schlägt sie mit Eisenabgängen nieder. Die rückständigen Erze werden nochmals mit Salzsäure wie vorher behandelt (die dadurch entstehende schwache Lösung ist es, die auf die frischen Erze kommt) und mit Wasser ausgewaschen, welches dann zum Verdünnen der Salzsäure dient.

Anfangs war man sehr durch den Arsenikgehalt der Erze behelligt, der sich mit dem Cementkupfer niederschlägt. Erst seitdem man gelernt hat, ihn mittelst der entkupferten eisenhaltigen Laugen zu beseitigen, erhält man reines Kupfer. Wenn man ein Maasstheil kupferhaltige mit einem Maasstheil entkupferter Lauge zum Sieden erhitzt, so schlägt sich der Arsenik als weisses arsensaures Eisenoxyd nieder. Nach der Abscheidung des Arseniks giesst man die Laugen sammt Niederschlag über das Erz, welches dann als Filter dient.

Barruel's Methode. Broomann hat ein Patent auf ein von Barruel[1]) vorgeschlagenes Verfahren genommen, wonach man das feingepochte Erz mit ungefähr einem gleichen Gewicht Wasser übergesst, welches man mit Ammoniak versetzt. Das Ammoniak soll wenigstens 1 Aequivalent für jedes Aequivalent Kupfer, höchstens aber $^1/_4$ des Kupfergehalts betragen. Man lässt nun durch das Gemisch, während man es durch Umrühren am Absitzen hindert, mittelst eines Ventilators Luft streichen. Unter Einwirkung des Luftsauerstoffs erfolgt eine energische Oxydation, wobei ein Theil des Ammoniaks in salpetrigsaures, selbst metallisches Kupfer rasch in Oxyd verwandelt und von dem Ammoniaksalz aufgelöst wird. Im Grossen soll zur vollständigen Auflösung des Kupfers eine Zeit von 6 bis 8 Stunden genügen. Man soll die Lauge klar abziehen und destilliren, wobei sich Kupferoxyd in glimmerartigen Blättchen abscheide und das Ammoniak wiedergewonnen werde. Was die praktische Brauchbarkeit des Verfahrens anbelangt, so hat man bei einem Versuch im Grossen

[1]) Mining Journal 1860. p. 686. — Compt. rend. T. XXXV, p. 18.

am Rhein alsbald gefunden, dass das Ammoniak — obwohl man in luftdichten Gefässen arbeitete — nur theilweise wiedergewonnen wurde und alsbald ganz verschwand, weil die thonigen Bestandtheile der Kupferschiefer das Ammoniak der Lösung entziehen, ähnlich wie dies bei der Ackerkrume der Fall.

Cementkupfer. Unter mancherlei Umständen bilden sich aus den Erzen durch Oxydationsprocesse auflösliche Kupfersalze, welche sich gebotenen Falls in Wasser auflösen. Aus diesen Auflösungen, wie z. B. Grubenwassern und dergleichen, pflegt man das Kupfer in Grossem mit metallischem Eisen auszufällen; so gewonnenes Kupfer nennt man „Cementkupfer".

Cementkupfer gewinnt man an vielen Orten, so z. B. auf den Amlwch-Kupferwerken auf der Insel Anglesea [1]) nach einer dem Verfasser von Evans gemachten Mittheilung in folgender Weise. Man hat hier zweierlei Arten von Kupferwässern: Die eine Art bildet sich, wenn der Regen die über die Halde gestürzten Abgänge von Erzen durchsinkt, welche in der Nähe der Gruben umherliegen; die andere Art sind die durch Pumpen geförderten Grubenwässer. Diese kupferhaltigen Wässer beiderlei Art werden in grossen, in etwa 100 Fuss langen, 25 Fuss breiten und 20 Zoll tiefen rechteckigen Gruben präcipitirt. Diese Gruben sind theilweise mit altem Eisen ausgefüllt, hauptsächlich mit Abschnitzeln aus Weissblechfabriken, alten Gezähen und alten Weissblechgeräthen. Auf dieses Eisen lässt man das kupferhaltige Wasser einlaufen und zwar von der ersten Grube in die zweite, von der zweiten in die dritte und so fort, wobei Zu- und Abfluss sich stets an gegenüberstehenden Seiten der Grube befinden. Die Gruben bilden nämlich Systeme oder Reihen in einer Anzahl, welche von der Quantität der zu verarbeitenden Wässer, ihrem Kupfergehalt und der Menge des in den letzten Gruben gefällten Kupfers abhängt. In dem Hauptsysteme der Monagruben gewinnt man dreierlei Art von Niederschlag: Die beste aus den vier ersten Gruben giebt etwa 13 Procent Kupfer, die zweite aus den sechs mittleren Gruben giebt ungefähr 8 Procent und die dritte aus den untersten Gruben liefert etwa 5 Procent. Man muss den Niederschlag in den letzten Gruben öfter und in kurzen Zwischenräumen probiren, damit man jedenfalls innerhalb des schmelzwürdigen Kupfergehalts bleibt. Je nach der Witterung und Lufttemperatur in 10 Wochen oder länger, ist die Fällung beendigt und man kann zum Ablassen der entkupferten Flüssigkeit und zum Sammeln des Niederschlags schreiten. Diese Arbeit wird wesentlich dadurch unterstützt, dass man den Boden der Gruben nicht eben, sondern wellenförmig anlegt. Man krückt das Eisen auf die höher gelegenen

---

[1]) Vgl. auch Briefe über die Insel Anglesea, vorzüglich das dasige Kupferwerk etc. A. G. L. Lentin, Leipzig 1800. S. 68. Ferner Aikins, Tour through North Wales 1797.

Theile des Bodens und wäscht es wiederholt mit der Flüssigkeit ab, die dann immer wieder in die Vertiefung zurückfliesst und das dem Eisen anhängende Kupfer mit fortnimmt. Man erhält so einen Schlamm, den man in Fässer ausschöpft und in Sümpfen von 60 Fuss Länge, 20 Fuss Breite und 3 Fuss Tiefe zuerst absitzen und dann zu einer steifen Masse oder doch so weit abtrocknen lässt, dass man ihn mit der Schaufel auf die Gewölbe der Flammöfen werfen kann, wo er bei mässiger Wärme bis zu einem Gehalt von 4 oder 5 bis höchstens 16 Proc. Wasser austrocknet. Eine andere Quelle, und zwar von reicherem Niederschlag, ist der aus kleineren Stücken bestehende Theil des alten Eisens, welchen man sammelt und über ein Sieb, (25 Maschen auf 1 Quadratzoll) unter Rütteln durchwäscht. Man erhält auf diese Weise aus dem Wasser einen Schlamm (*rowings*) von 30 Procent Kupfer.

Die Verhüttung dieser verschiedenen Kupferschlämme ist in der Kürze folgende:

1. Rohschmelzen in 4 Stunden; es fällt ein Stein von 60 Procent Kupfer und eine Schlacke von 1 Procent, die man als Zuschlag beim Erzrohschmelzen verwendet;
2. der Rohstein von 1. wird 12 Stunden lang geröstet und durch abermalige Verschmelzung in einen Stein von 68 Procent Kupfer verwandelt;
3. auch dieser Stein wird nochmals geröstet und zu einem Stein von 80 Procent umgeschmolzen, welcher letztere Stein endlich
4. durch die letzte Röstung und Verschmelzen mit den „bottoms“ vom „Best-selected“-Process (s. S. 397) in 24 Stunden Schwarzkupfer von 91 Procent Kupfer zum Garmachen liefert.

Auch an einer Menge anderer Orten, so am Rammelsberg bei Goslar am Harz, zu Schmöllnitz in Ungarn, wird in ähnlicher Weise Cementkupfer gewonnen.

F. Zusammensetzung des käuflichen Kupfers.

Die folgenden Analysen von käuflichem Kupfer geben eine Uebersicht über die in denselben gewöhnlich anzutreffenden Beimengungen.

Bestandtheile.	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Kupfer	99,55	99,17	99,460	98,65	99,61	98,25
Kupferoxydul	—	—	—	—	—	—
Schwefel	0,11	—	0,017	—	—	—
Eisen	0,15	0,05	0,011	0,05	0,02	0,13
Blei	0,19	0,47	Schwache Spur	0,75	Spur	1,09
Zinn	—	—	„	—	0,27	—
Silber	—	0,23	0,065	0,22	Spur	0,13
Gold	—	—	0,0015	—	—	—
Nickel	—	—	0,110	—	—	0,24
Kobalt	—	—				—
Mangan	—	0,05	—	—	Spur	—
Kalium	—	—	—	—	—	—
Calcium	—	—	—	0,09	—	0,11
Magnesium	—	—	—	0,03	—	
Aluminium	—	—	—	0,02	0,09	0,05
Vanadium	—	—	—	—	—	—
Silicium	—	—	—	0,05	—	—
Schlacke	—	0,03	—	—	—	—
	100,00	100,00	99,6645	99,86	99,9	100,00

Bestandtheile.	7.	8.	9.	10.	11 *).
Kupfer	98,97	96,54	99,12	98,73	—
Kupferoxydul	—	1,41	—	—	—
Schwefel	Spur	—	—	—	—
Eisen	0,23	0,78	0,17	0,07	0,03
Blei	0,07	—	—	0,74	—
Zinn	—	—	—	—	Schwache Spur
Silber	0,13	—	—	0,06	—
Gold	—	—	—	—	Schwache Spur
Nickel	0,27	—	—	Spur	0,13
Kobalt	—	—	—	0,14	—
Mangan	—	—	—	—	—
Kalium	0,07	—	0,38	0,17	—
Calcium	0,04	—	0,33	0,09	—
Magnesium	Spur	—	—	—	—
Aluminium	—	—	—	—	—
Vanadium	—	0,21	—	—	—
Silicium	—	—	—	—	—
Schlacke	0,22	—	—	—	—
	100,00	98,94	100,00	100,00	—

*) Unvollständig analysirt.

1. Garkupfer von Gustavsberg und Karlsberg in Schweden, analysirt von Genth;
2. Garkupfer von Avista in Schweden, von demselben;
3. Garkupfer von Atvidaberg in Schweden, analysirt in der Bergschule zu Fahlun;
4. schwedisches Rosettenkupfer von unbekanntem Ursprung, analysirt von Kobell;
5. norwegisches Kupfer, analysirt von Genth;
6. Rosettenkupfer von Mansfeld, analysirt von Kobell;
7. Garkupferkönig von Riechelsdorf, analysirt von Genth;
8. Perm'sches Kupfer vom Ural, analysirt von Choubine;
9. aus der Schweiz nach Frankreich eingeführtes Kupfer, ausgezeichnet durch Weichheit und Dehnbarkeit, analysirt von Berthier;
10. japanisches Kupfer, von demselben;
11. Probe von japanischem Kupfer, durch den britischen Consul in China erhalten, analysirt von Dick.

Ueberblickt man die vorstehenden Analysen, so muss die Abwesenheit von Antimon und Arsenik auffallen, welche Metalle doch sicher Bestandtheile der meisten Sorten Kupfer sind.

Nach einer Beobachtung von Bloxam[1]), welche F. A. Abel und F. Field[2]) bestätigen, besitzt das Schwefelkupfer die Eigenschaft, die Auflösung der Sulfuride des Arseniks und Zinns (Antimons ?) im Schwefelwasserstoffammoniak zu hindern, so dass ein Gehalt von 1 Procent Arsenik und sogar 20 bis 30 Procent Zinn bei der Analyse auf diese Weise verlarvt und unentdeckt bleiben kann.

Dass die in den Analysen der vorstehenden Tabelle aufgeführten Körper nicht die einzigen Gemengtheile des käuflichen Kupfers sind, beweisen die Beobachtungen von Max, Herzog von Leuchtenberg[3]), über das Verhalten dieses Metalls bei galvanischen Versuchen. Im Verlauf der Auflösung des als Anode dienenden Kupfers in einer Lösung von Kupfervitriol scheidet sich ein schwarzer, nach dem Waschen und Trocknen dunkelgrauer, ins Grüne stechender Niederschlag ab, welcher die Verunreinigungen des Kupfers vorerst die elektronegativen, dann aber auch positiven, vermuthlich durch Einhüllung u. a. Kupfer und Eisen, enthält. Eine Durchschnittsprobe einer 40 Pud betragenden Menge solchen Niederschlags aus finnischem und aus sibirischem Kupfer ergab bei der Analyse:

---

[1]) Quart. Journ. Chem. Soc. T. V, p. 119. — [2]) Chem. News Novbr. 1861, S. 264. — [3]) Bulletin physicomathem. Acad. de St. Petersbourg 1848, Nr. 158.

		Transport . .	58,13
Sand	1,90	Kupfer	9,24
Antimon . . .	9,22	Eisen	0,30
Zinn	33,50	Nickel	2,26
Arsen	7,40	Kobalt	0,86
Platin	0,44	Vanadium	0,64
Gold	0,98	Schwefel	2,46
Silber	4,54	Selen	1,27
Blei	0,15	Sauerstoff u. Verlust	24,84
	58,13	Summa	100,00

Ein Theil dieser Stoffe stammt jedoch nicht vom Kupfer, sondern wahrscheinlich vom Vitriol her, ein Theil des Zinns von den gelötheten Stellen der Anode, Schwefel und Selen endlich von der Schwefelsäure.

In einem Stück Kupfer — vermuthlich einer ehemaligen Messerklinge, welche man 13 Fuss unter der Oberfläche in der Nähe der Statue von Ramesses II. von Aegypten (etwa 1400 vor Christo) — fand C. Tookey im Laboratorium des Verfassers:

Kupfer	97,12
Arsenik	2,29
Eisen	0,43
Zinn (mit Spuren von Gold) . .	0,24
	100,08

Ungeachtet des ziemlich erheblichen, wahrscheinlich absichtlich und der Härtung wegen zugesetzten Arsenikgehalts, war diese Klinge vollständig weich. Ein Antimongehalt ist von Henry und dem Verfasser in einem angeblich aus den vortrefflichen Burra-Burra-Erzen gewonnenen Kupfer beobachtet worden. Im Laboratorium der Bergschule zu London untersuchte man ein Kupfer mit einem Gehalt von etwa 30 Unzen Antimon in der Tonne. Es zeigte zu Blech gewalzt und mit der Scheere geschnitten eine eigenthümliche Rauhheit auf der Schnittfläche. Auch Wismuth, welches in den mitgetheilten Analysen fehlt, kommt zuweilen in sehr wahrnehmbarer Menge vor. Das Eisen, in geringer Menge fast in jedem Kupfer enthalten, kann nichts destoweniger auch in grösseren Beträgen vorkommen, so z. B. ergab eine alte indische Kupfermünze von feinkörnigem Bruch bei der Analyse durch C. Tookey:

Kupfer . . .	94,59
Eisen . . .	5,06
	99,65

Levol[1]) fand in einem australischen Schwarzkupfer in Zainen, welches zwar einen hohen Kupfergehalt besass, aber dem Garmachen in

[1]) Bullet. Soc. Encourag. 1853, p. 746.

auffallender Weise widerstand, neben den gewöhnlichen Bestandtheilen 0,144 Proc. Wismuth. Nach dem Garmachen blieb darin immer noch 0,048 Proc., neben Blei, Silber und Gold. Bei sonst grosser Aehnlichkeit mit dem Blei hat mithin das Wismuth auf das Kupfer den entgegengesetzten Einfluss.

Aluminium[1]) wirkt bei einem Betrag von 1 Proc. schon auffallend härtend, ohne gerade die Hämmerbarkeit in gleichem Maass zu vermindern.

Kupfer als Schiffsbeschlag.

Bekanntlich werden grosse Massen von Kupferblechen zum Beschlagen der Seeschiffe verwendet. Diese Beschläge sind im Allgemeinen von beschränkter Dauer, aber die Art, wie sie von dem Seewasser zerfressen werden, der Grad und die Zeit, in denen dieses geschieht, sind erfahrungsmässig auffallend verschieden. Mitunter zeigt sich der Angriff des Seewassers gleichförmig über die ganze Fläche des Beschlags, zuweilen zeigen sich nur einzelne Blechtafeln angefressen. Manche Schiffsbeschläge widerstehen eine Reihe von Jahren der Einwirkung des Seewassers, ohne merkliche Spuren von Corrosion zu zeigen, während andere im Verlauf von wenigen Monaten wie Bienrosen oder in unregelmässigen Löchern von grösserem Umfang durchfressen sind und der Beschlag in beiden Fällen die Seetüchtigkeit verliert.

Auf dem Kupfer bildet sich unter dem Einfluss des Seewassers ein grüner Ueberzug, welcher wahrscheinlich vorwiegend aus Kupferoxychlorid besteht, ein Product der Zusammenwirkung der atmosphärischen Luft mit den Chlorverbindungen des Seewassers.

Wenn sich dieser Ueberzug einmal gebildet hat, so greifen verwickelte elektrische Einwirkungen Platz, die wieder anderweitige Verbindungen erzeugen; Vorgänge, die bis jetzt nur sehr unvollkommen gekannt und studirt sind, ein so hohes Interesse sich auch daran knüpft. Auf einem alten Schiffsbeschlag, den der Verfasser Gelegenheit hatte in Paris zu sehen, unterschied man kleine, aber sehr deutliche Krystalle von Kupferoxydul.

Einfluss der physikalischen Eigenschaften. Ungeachtet der unausgesetzten Aufmerksamkeit, welche die englische Admiralität seit 60 Jahren der Frage von den Schiffsbeschlägen gewidmet hat, ungeachtet verschiedener Commissionsberichte darüber, ungeachtet einer Masse von Beobachtungen und Versuche in den Schiffswerften der Kriegsmarine und ungeachtet endlich dessen, was man von anderen Regierungen darüber in Erfahrung gebracht hat, — ist doch unsere Kenntniss über die Ursache der Zerstörung der Kupferbeschläge und der so ungleichen Nei-

[1]) Tissier, Technologist. April 1862, S. 348.

gung des Kupfers dazu zur Zeit noch sehr beschränkt und daher diese schwierige Frage nur sehr theilweise gelöst. Es fehlte vor allen Dingen an einer klaren Einsicht über den richtigen Weg der Untersuchung, welche sich offenbar in zwei verschiedenen Richtungen zu bewegen hat. Denn es handelt sich darum, sowohl den Einfluss des physikalischen als auch des chemischen Zustandes des verwendeten Kupfers zu studiren.

Schon bei einer früheren Gelegenheit ist erwähnt, dass das unter gewöhnlichen Umständen ausgegossene Kupfer, obwohl dem Anschein nach äusserlich vollkommen gesund, doch durch seine ganze Masse porös oder von kleinen Blasen durchsetzt erscheint. Es ist nun unter allen Umständen anzunehmen, da das Kupfer natürlich in festem Zustand gewalzt wird, dass diese Poren, wenn auch für das Auge weniger sichtbar, doch jedenfalls vorhanden bleiben und durch das Walzen nur ihre Form ändern, d. h. flach, enger und länger werden. Derartig poröses Kupfer kann sich selbstredend nicht wie ein wahrhaft dichtes Metall gegen die zerfressende Flüssigkeit verhalten. Der einzige Weg zu einem vollständig dichten Guss ist das Schmelzen unter Holzkohle und das Ausgiessen in einer Atmosphäre von Leuchtgas. Es wäre daher von Interesse, Versuche mit Blech aus solchem Kupfer anzustellen. Ein analoger Fall liegt in der Kattundruckerei vor, wo viele Klagen über die Porosität der Kupferwalzen und viele Verbesserungsvorschläge von den Hüttenleuten gemacht worden sind. Ein gegenwärtig allgemein üblicher Kunstgriff besteht darin, dass man das Kupfer für diese Walzen in starke eiserne Formen ausgiesst und gleich nach dem Ausgiessen einen bedeutenden Druck (durch ein Hebelwerk) wirken lässt, unter dem es nachher erkaltet.

Ein Versuch, ob hartgewalztes Kupfer weniger angegriffen wird als weiches, ist mit dem „Rodney“ angestellt worden, indem man in den Beschlag desselben 23 hart gewalzte Blechtafeln auf der Steuerbordseite und eben so viele weiche auf der gegenüberstehenden Seite anbrachte. Allein nach 5 Jahren zeigte sich kein bemerklicher Unterschied.

Was den Einfluss der chemischen Zusammensetzung des Kupfers anbelangt, so setzt dessen Untersuchung eine in der Analyse höchst geübte Hand voraus, um so mehr, da es sich hier um quantitative Bestimmungen äusserst kleiner Mengen bei ungenügender Methode handelt. Ja es würde diese Untersuchung die Verbesserung der bestehenden und die Erfindung neuer Bestimmungsmethoden geradezu voraussetzen. Diese Untersuchung würde nicht allein Zeit, sondern auch Geldmittel in Anspruch nehmen.

Davy's Schutzmethode. Die Idee, das Kupfer vor der Zerfressung durch Seewasser durch Berührung mit positiveren, also oxydirbareren Metallen zu bewahren, gehört Sir H. Davy an. Durch in Portsmouth angestellte Versuche stellte sich heraus, dass keine Gewichtsabnahme des Kupfers mehr stattfindet, wenn die Oberfläche des schützenden Metalls wenigstens $^1/_{150}$ der Oberfläche des Kupfers beträgt. Es zeigte sich

jedoch alsbald das Heilmittel fast so schlimm als die Krankheit, denn seit dem Schutz des Kupfers nach Davy's Methode begannen sich, wie früher auf dem Holz, wieder Massen von Seegewächsen, von Mollusken und anderen Seethieren am Boden des Schiffs anzulegen und seinen Gang zu verzögern, die auf dem unbeständigen Kupferbeschlag nicht gediehen.

Einfluss der Oertlichkeit. Nachdem man mit Sicherheit ermittelt und festgestellt, dass die Oertlichkeit einen Einfluss auf die Haltbarkeit des Schiffsbeschlags übt, schrieb man diesen Einfluss der verschiedenen Beschaffenheit des Seewassers zu, und kam unter Anderen Daniell bei der Untersuchung über die rasche Zerstörung der Kupferbeschläge in den afrikanischen Stationen zu dem Schluss, dass ein Gehalt von Schwefelwasserstoff in dem Seewasser eine Rolle spiele. Demselben Agens hat Miller neuerdings die rasche Zerstörung des „*yellow-metal*" (vergl. weiter unten bei Kupferzinklegirungen) in den Docks von London zugeschrieben. Bei den Fabrikanten dieses Metallgemisches steht der Glaube an die zerfressende Eigenschaft dieses Dockwassers so fest, dass sie sich vor einiger Zeit ohne Ausnahme vereinigten, die Garantie für alle diejenigen Schiffe zurückzuziehen, welche in die Docks von London einlaufen und dort liegen. Sie stützten diesen Schritt wesentlich auf die Erklärungen Miller's, dass eben der Gehalt des Dockwassers an Schwefelwasserstoff den Beschlägen so gefährlich ist. Von anderer Seite wurde hingegen nachgewiesen, dass Schiffsbeschläge von „*yellow-metal*" in denselben Docks in verschiedenen Fällen sehr ungleiche Dauer zeigten.

Einfluss der chemischen Beschaffenheit des Kupfers. Wie dem auch sein mag bezüglich der verschiedenen Beschaffenheit des Seewassers, so viel steht als unzweifelhafte Thatsache fest, dass das Kupfer im Handel dem Angriff des Seewassers einen ausserordentlich ungleichen Widerstand bietet. Man hat über diesen Punkt in den Werften der britischen Kriegsmarine eine lange Reihe von Versuchen und Beobachtungen angestellt, von deren Resultaten folgende die wissenswürdigsten sein dürften [1]).

Am 5. October 1845 gab man dem „Vanguard" an seiner Steuerbordseite einen Beschlag von 400 Tafeln Kupferblech (a), deren Metall ausschliesslich aus Kupfererzen von Cornwall von Grenfell et Comp. erzeugt war, während die andere Seite einen Beschlag von eben so viel Tafeln (b) aus Kupfer von einer Mischung aus britischen und fremden Erzen erhielt.

Am 29. Mai 1849, also nach 3 Jahren und 7 Monaten, wurden von jeder Seite 19 vorher markirte und tarirte Tafeln abgelöst und nachgewogen. Die Gewichte der Bleche (a) vor dem Versuche betrugen 7 Pfd. 8 Unzen bis zu 9 Pfd. 8 Unzen, die der Tafeln (b) 8 Pfd. 6 Unzen bis 9 Pfd. 15 Unzen. Es ergaben sich folgende Gewichtsabnahmen:

---

[1]) So weit auf keine anderweitige besondere Quelle zurückgewiesen ist, sind sie den amtlichen entnommen.

Durchschnittlicher Verlust einer Tafel in 3 Jahren 7 Monaten	in einem Jahr
a. 9,32	2,66 Unzen
b. 15,32	4,38 „

Die „Sappho“ erhielt 1847 einen ganzen Beschlag von sogenanntem „Chatham-fabricirten“ Kupfer (c) — wahrscheinlich aus verschiedenen Quellen stammend und nur in Chatham gegossen und gewalzt — mit Ausnahme von 50 Tafeln an jeder Seite, aus in Swansea bei Williams, Foster et Comp. dargestelltem Kupfer (g). Dieses Kupfer ist in den Actenstücken als hartes Metall zu Beschlägen bezeichnet und soll der Beschreibung nach bei einem gewissen Process der Verhüttung von dem weichen Kupfer ausgeschieden sein; man hat also wahrscheinlich das Metall der „*bottoms*“ vom „*Best-selected*“-*Process* vor sich. Von diesem harten Kupfer wurden 30 Tonnen unter Aufsicht von Mr. Owen in Swansea 1846 gar gemacht und zwar mit einem geringeren Bleizusatz als gewöhnlich. In einer Probe davon, ausgewalzt, wie sie zu den Versuchen angewendet wurden, fand Prideaux:

Zink . . .	0,200	
Eisen . . .	0,076	
Nickel . . .	0,040	
Zinn	0,019	
Blei	0,007	0,491
Silber . . .	0,001	
Antimon . .	0,024	
Arsenik . .	0,124	
Mangan . .	Spur	
Silicium [1]). .	0,035	
Aluminium .	0,010	
Calcium . .	0,055	0,154
Magnesium .	0,007	
Alkalimetalle	0,047	
		0,645

Nachdem die „Sappho“ mit Beschlag nur von diesem Metall 12 Monate im Hafen von Portsmouth gelegen, fand sich derselbe dermaassen beschädigt, theilweise in grossen Löchern weggefressen, dass nicht weniger als 80 neue Tafeln eingezogen werden mussten. Der bei dieser Gelegenheit bestimmte Gewichtsverlust der verschiedenen Tafeln betrug im Durchschnitt bei (c) $16^3/_4$ Unzen, bei (g) nur $^3/_4$ Unzen per Tafel.

Ein Versuch mit demselben harten Metall an dem Handelsschiff „Esk“ gab ebenfalls sehr günstige Resultate. Das Schiff der königl.

[1]) Prideaux's Vermuthung nach rührt die Kieselerde und die darauf folgenden Metalle der Erden und Alkalien nicht von dem Kupfer, sondern von den bei dem Versuch benutzten Glasgefässen her.

Kriegsmarine „Howe“ zu Sheerness hatte im Jahre 1847 ebenfalls einen Beschlag von zweierlei Kupfer erhalten, das eine war das Kupfer wie es gewöhnlich die Walzwerke in Portsmouth lieferten, das andere neues Kupfer in Barren aus einer Mischung von britischen und fremden Erzen von verschiedenen Lieferanten. Bei dem ersteren, wahrscheinlich im Jahr 1832 oder 1833 fabricirt, war der Gewichtsverlust nur 0,79 Unzen oder 11 Unzen in 14 Jahren, während es bei den letzteren im Jahr 1843 fabricirt unter gleichen Umständen 4,3 Unzen oder 15 Unzen in $3^1/_2$ Jahren betrug.

Kupfer aus ausländischen Erzen. Das Beschlagen der Schiffe mit Kupfer in der Kriegsmarine ist zuerst 1761 versucht worden; im Jahre 1780 war es bei sämmtlichen Schiffen eingeführt. Man hat nun geltend gemacht, dass das in früherer Zeit zu Schiffsbeschlägen verwendete Kupfer bei weitem mehr Widerstandskraft gegen das Seewasser bewährt habe, als das in neuerer Zeit — von ungefähr 1832 an — erzeugte und verwendete Kupfer. Von dem Frieden von dem Jahr 1815 an bis zum Jahre 1832 wurde für die Kriegsmarine neues Kupfer gar nicht angeschafft und die erforderlichen Beschläge lediglich aus den Vorräthen von alten Beschlägen bestritten, die man umschmolz und wieder auswalzte. Andererseits weiss man aber, dass in den Jahren 1833, 1834 und 1835 die Verhüttung von ausländischen Erzen mit dem britischen aufkam. Das Zusammenfallen dieser Neuerung in der Kupferverhüttung mit der Verschlechterung der Schiffsbeschläge in der Zeit, scheint nicht bloss zufällig zu sein. In der folgenden Zusammenstellung von Beobachtungen über das Verhalten verschiedener Schiffsbeschläge in der See, insbesondere über den während des Aufenthaltes darin erlittenen Gewichtsverlust derselben, erkennt man deutlich, dass mit dem oben bezeichneten Wendepunkt, nemlich etwa von 1832 an, im Allgemeinen eine entschieden grössere Abnutzung gegen die vorhergehenden Jahre eintritt. Denn während diese Abnutzung in den Jahren vor 1832 im Durchschnitt nur 0,87 Unzen per Tafel beträgt und in keinem Falle über $1^3/_4$ Unzen hinausgeht, so steigt sie im Mittel der Jahre nach 1832 auf 4,59 Unzen und geht bis zu mehr als 11 Unzen.

Namen des Fahrzeugs	Station	Der Beschlag wurde angelegt	Durchschnittlicher Verlust per Tafel und Jahr. (Unzen)
Armada	Homoaze	1816	0,83
Fountain	Plymouth Sound	1817	0,55
Chatham	dito	1817	0,33
Semiramis	In See und Hafen	1821	0,82
Nereus	Hamoaze	1821	0,85
Netly	In See und Hafen	1823	0,66
Armada	Hamoaze	1824	0,75
Chatham	Plymouth Sound	1825	0,57
Impregnable	In See und Hafen	1825	0,66
Netly	dito dito	1826	0,75
Beresford	Plymouth	1828	1,25
Stag	Homoaze	1829	1,50
Cyclops	In See	1829	1,75
Lightvessel	Breakwater	1832	0,50
America	Homoaze	1832	2,25
Forth	dito	1833	1,00
Grecian	In See	1835	6,13
Falmouth	In See und Hafen	1837	1,25
Cyclops	In See	1838	3,20
Nimrod	dito	1838	5,20
Forth	Hamoaze	1838—1839	11,00
Endymion	In See	1840	5,33
Calcutta	dito	1840	4,50
Vanguard	dito	1840	0,90
Indus	dito	1840	4,50
Clarence	Hamoaze	1840	2,66
Volage	In See	1841	7,33
Superb	Hamoaze	1842	1,33
Royal William	dito	1842	2,56
Pandora	dito	1843	11,33
Melampus	In See	1843	6,00
dito	dito	1844	6,00
Persian	Hamoaze	1844	4,17
Acorn	dito	1844	6,50
Daring	In See	1844	1,00

Diese Zahlen zeigen, dass der Uebergang vom guten zum schlechten Kupferbeschlag vom Jahr 1833 an, ein plötzlicher war; sie geben aber auch zu erkennen, dass weder alles neue Kupfer schlecht noch alles alte gut war. Dass nicht alles alte Kupfer gut, beweisen unter andern auch folgende von Owen aus den Papieren Sir Samuel Benthams entnommenen Thatsachen:

Namen des Schiffs	Beschlag abgenommen	Dauer des Beschlags Jahr	Monat	Bemerkungen
Repulse	Decbr. 1808	2	6	angefressen
Dragon	Febr. 1807	2	4	dünn geworden
Encounter	Jan. 1808	2	8	dito
Melpomene	Jan. „	2	5	angefressen
Dryad	Jan. „	2	11	angefr. u. sehr dünn
Lark	Septbr. „	3	0	angefr. und dünn

Von dem Beschlag des Kriegschiffs „Intrepid", abgenommen im December 1796, aus der bewährtesten Sorte Kupfer, 4 Jahre im Wasser, war nach den amtlichen Berichten ein Drittel stark angefressen und in den schlechtesten Umständen.

Nach Berichten von Sheerness vom Jahre 1797 betrug der Gewichtsverlust des Beschlags der „Ariadne" nach $4^1/_2$ Jahren einmal 3,22 ein andermal 13,65 Unzen per Jahr und Tafel.

Ferner berichtete man 1797 von Plymouth von einem Beschlag des „Chatham", der 18 Jahre ausgehalten ohne im mindesten angegriffen zu sein, wie „das jetzt gebräuchliche Kupfer thut". Aehnlich verhielt sich ein Beschlag des „Sheerness" nach etwas mehr als 3 Jahren. Man hielt diese Kupfersorten damals für gefälscht. Auch bei Gelegenheit eines sehr gut befundenen Beschlags des „Dädalus" 1791 klagt der Schiffszimmermann über viele schlechte Kupfersorten, die ihm, im Gegensatz zu jenem, durch die Hand gegangen.

Die damalige Verwaltung der Marine beschäftigte der Gedanke von der Abnahme der Qualität des Kupfers zu Schiffsbeschlägen, welche im Jahre 1786 begonnen zu haben scheint, so sehr, dass sie Doctor Higgins aufforderte, durch die Analyse zu prüfen, ob etwa fremde Bestandtheile hier einen schädlichen Einfluss übten. Higgins fand in dem Kupfer neben anderen Metallen (hauptsächlich Zinn und Antimon in geringer Quantität) $2^1/_2$ Procent Blei. So verunreinigtes Kupfer verändert sich, wenn es mehrmals (besonders bei Steinkohle) ausgeglüht wird, zu seinem Nachtheil, so dass es für die Bestandtheile des Seewassers zugänglicher und leichter angefressen wird.

Auch die entgegengesetzte Wahrheit, dass nicht alles neue Kupfer schlecht ist, findet weitere Bestätigung. So wurde im October 1845 der „Superb“ an der Steuerbordseite mit 400 Tafeln ausschliesslich mit Cornwall-Erzen bei Grenfell et Comp. dargestelltem Kupfer (a), — und auf der entgegengesetzten Seite mit altem umgeschmolzenen Kupfer von Portsmouth (b) beschlagen. Am 24. Februar 1849 untersuchte man den Zustand der beiden Beschläge in den Werften der Kriegsmarine und fand sie in ausgezeichnetem Grade und viel besser erhalten, als sie sonst in so langer Zeit zu sein pflegen. In der That betrug die mittlere Gewichtsabnahme per Tafel und Jahr:

a. 2,34 Unzen
b. 2,12 „

Indessen zeigten doch einzelne Tafeln unter einander ungemein bedeutende Abweichungen, besonders bezüglich des Kupfers von Grenfell et Comp. So hatte eine Tafel, die ursprünglich 8 Pfund 10 Unzen wog, 17 Unzen verloren, während zwei andere Tafeln von 9 Pfund 3 Unzen bez. 9 Pfd., ihr volles Gewicht behielten. Bei dem alten Kupfer waren die extremsten Gewichtsverluste 3 Unzen und 10 Unzen, entsprechend einem ursprünglichen Gewicht der Tafeln von 9 Pfd. 3 Unzen und 8 Pfd. 3 Unzen. Man vermuthet, dass in jenen Fällen die starke Zerfressung mit einer schlechten Behandlung beim Walzen zusammenhängt. Die Analyse einer Probe eines ausgezeichneten schlechten Beschlags vom Kriegsschiff „Fantome“ durch C. Tookey ergab:

Blei	0,1187	
Wismuth . .	0,1240	
Antimon . . .	0,0143	
Arsen	0,1908	= 0,4807
Eisen	0,0042	
Nickel	0,0287	
Phosphor . .	keinen	

Dieser Beschlag wurde im März 1844 aufgelegt und im December desselben Jahres wieder abgenommen. Der Verlust per Tafel und Jahr betrug 5,62 Unzen. Die Anfressung war ungleich, das Kupfer fleckenweise gänzlich zerstört, während andere Flecke vollkommen gesund geblieben waren.

Fremde Metalle im Kupfer. Die Unregelmässigkeit, mit welcher die Oberfläche des Blechs angegriffen wird, lässt auf ungleiche Vertheilung der fremden Metalle in dem Kupfer schliessen. Wahrscheinlich spielt auch das beim Garmachen vor dem Ausgiessen in die Formen zugesetzte Blei eine Rolle in der Frage. Ein grosser Theil dieses Bleies bleibt sicher dem Kupfer beigemengt. Da sich aber das Blei nicht gut mit dem Kupfer legirt, so ist eine ungleiche Vertheilung desselben von vornherein wahrscheinlich. Auch hat man sich, seit in England mit den

einheimischen fremde Erze verarbeitet werden, genöthigt gesehen, den Bleizusatz entsprechend zu vermehren. Man erinnert sich ferner, dass alles verarbeitete Kupfer Kupferoxydul in wechselnden Mengen enthält, welches man eher unregelmässig vertheilt, als gleichmässig aufgelöst anzunehmen hat. Auch darin mag eine Quelle der geringen und ungleichen Haltbarkeit des Kupfers liegen.

Bronzen als Schiffsbeschlag. Mancherlei Beobachtungen schienen darauf hinzudeuten, dass ein Zinngehalt den Widerstand gegen Seewasser vermehre; so ist das (zinnhaltige) Kupfer von Agordo für den Schiffsbeschlag sehr beliebt. Man suchte daher Hilfe in den zinnhaltigen Kupferlegirungen, nachdem die Davy'sche Methode des Schutzes gegen Corrosion sich nicht als praktisch erwiesen. Im Jahre 1830 schon wurde ein Patent auf Legirungen von Kupfer mit 4 bis $6^1/_2$ Proc. Zinn zu Schiffsbeschlägen genommen und in Swansea ausgebeutet. Man will durch Anwendung von bronzeartigen Blechen zum Schiffsbeschlag gefunden haben, dass sie im Gegensatz zu Davy's Methode nach beiden Seiten wirken, zuweilen 7 und 8, selbst 9 Jahre dauern, ohne den Uebelstand der hemmenden Anhäufung von Seegewächsen. Doch zeigten sich auch hier sehr bald Unregelmässigkeiten und Unzuverlässigkeiten. Bobierre[1]), der diesem Gegenstand seine Aufmerksamkeit zugewendet, fand den Bronzebeschlag der „Sarah" nach 14 Monaten völlig, und zwar ziemlich gleichmässig auf beiden Seiten, siebartig durchfressen; manche Blechtafeln waren unversehrt geblieben. Das Metall, mit einer grünlichweissen Haut (mit 22,2 Proc.) Zinnoxyd überzogen, zeigte entschiedenen Mangel an Gleichartigkeit, Blasen, Zinnflecken u. dergl., und näherte sich seine Farbe mehr der des Kupfers als der der Bronze, während die Farbe von anderen bewährten Bronzebeschlägen mehr der des Kanonenmetalls entsprach. Eine Zusammenstellung der Zusammensetzung verschiedener Beschläge und ihres Verhaltens zum Seewasser ergab:

[1]) Compt. rend. Mai 1852. Nr 18.

Namen des Schiffs	Zustand des Beschlags	Seite des Schiffs	Procente			
			Kpfr.	Zinn	Blei	
Sahra	in feinen Löchern durchfressen	Backbord	97,1	2,4	0,5	Mit Spuren von Arsenik.
„	grosse Lücken ausgefr.	Steuerb.	96,8	2,4	0,8	
„	Platte in gutem Zustand	„	95,9	2,9	1,2	
„	„ „ „ „	„	96,0	3,1	0,9	
„	Platte in sehr gutem Zustand	„	95,2	3,5	1,3	
(Muster von Herrn Brosse)	Platte nicht sehr lange im Gebrauch	—	95,9	3,4	0,7	
Paketboot Ferdin.	10 Jahre in See; Zeit der Reparatur	—	95,3	4,1	0,6	
„ „	gleicher Zustand	—	84,7	4,4	0,9	
Aline	nach einer langen Fahrt	—	93,5	5,5	1,0	

Wie man sieht, ist neben der gleichförmigen Beschaffenheit der Bronze ihre Mischung von Einfluss, und soll bei einer guten Schiffsbronze der Zinngehalt nicht unter 4 Proc. sein.

In Oesterreich hat nach de Paradis [1]) das sogenannte Aichmetall (eine von Joh. Aich erfundene Legirung aus 60 Proc. Kupfer, 38,2 Zink und 1,8 Eisen) viel Eingang als Material zu Schiffsbeschlag gefunden, allein es liegen keine Nachrichten über seine Dauer vor.

Wie an einer früheren Stelle gezeigt wurde, so haben ausser dem Zinn noch andere Substanzen von sehr ungleichem chemischen Verhalten in dem Kupfer einen grossen Einfluss auf seine Beschaffenheit, und es ist daher von Interesse, zu untersuchen, ob sie etwa einen ähnlichen Einfluss bei der Corrosion nehmen. In diesem Sinn ist eine Anzahl Sorten Kupfer verschiedenen Ursprungs, welche anfänglich von dem Verfasser [2]) für andere Zwecke vorbereitet waren, von Sir Henry James in Bezug auf ihr Verhalten zum Seewasser untersucht worden. Nr. 1, 2 und 3 sind von dem Verfasser dargestellt; Nr. 2, in dem man metallischen Arsenik in geschmolzenes Kupfer eintrug. In dem Producte wurde nur die Gegenwart des Arseniks, nicht aber seine Menge constatirt. Nr. 3 war von glatter Oberfläche mit einem grünen Ueberzuge von angenehmer Farbe. Die Versuche mit Seewasser ergaben nachstehende Resultate:

[1]) Verhandlungen und Mittheilungen des niederösterreich. Gew.-Vereins. 1860. S. 254.

[2]) Chemic. Gaz. 1850, Bd. VIII, S. 1.

Art des zum Versuch verwendeten Metalls.	Gewicht des Metalls		Gewichtsverl. in 9 Monaten.	Flächeninhalt d. Metallprobe	Gewichtsverl. a. 1 □Zoll engl.
	ursprügl.	nach 9 Monaten			
	Gran englisch.			□" engl.	Grn. egl.
1. Galvanisch gefälltes Kupfer, ungeschmolzen ausgewalzt	348	344,5	3,5	2,5	1,4
2. Arsenhaltiges Kupfer	323	320	3	2,5	1,2
3. Phosphor- und eisenhaltiges Kupfer; Analyse s. S. 276	222	222	0	2,5	0
4. Beschlag des „*Frolic*" zerfressen in wenigen Monaten, umgeschmolzen und dann ausgewalzt	97	80	17	15	1,12
5. Probe v. Kupfer aus den Kgl. Werften	157	152	5	3	1,66
6. ditto, zweite	262	253	9	3	3,0
7. ditto, dritte	251,5	245	6,5	2,625	2,48
8. ditto, vierte	597	590	7	3	2,33
9. Muntz-Metall	213	210,5	2,5	2,625	0,95

Ein Gehalt an Phosphor erscheint danach als ein wahres Schutzmittel des Kupfers gegen Seewasser, so dass die Admiralität Anlass nahm, Geldmittel zur Verfolgung dieser Erfahrung zur Disposition zu stellen. Phosphorhaltiges Kupfer wurde unter der Aufsicht des Verfassers von J. B. Marrian in Birmingham aus *Best-selected*-Kupfer durch Eintragen von Phosphor in kleinen Stücken in das geschmolzene Kupfer dargestellt, wobei man (um das Eisen auszuschliessen) mit einem Kupferstabe umrührte. Man erhielt so ein an Phosphor (9 Proc.) reiches Phosphorkupfer als Zwischenproduct, welches man wiederum in einem zu den Versuchen geeigneten Verhältniss mit „*Best-selected*"-Kupfer zusammenschmolz und in Barren zum Auswalzen goss. Solches Phosphorkupfer ist nicht gut bei dem üblichen Hitzegrade walzbar, besser bei mässigerer Hitze oder in der Kälte. Das daraus in dem Clifford'schen Walzwerk erzeugte Blech, bei der Analyse den beabsichtigten Gehalt von $^1/_2$ Procent Phosphor ergebend, wurde in drei verschiedenen Docks dem Seewasser ausgesetzt. Wie man später erfuhr — denn die betreffenden Beamten verhinderten die regelmässige Durchführung und Fortsetzung dieser Versuche — so zeigten die Bleche von Phosphorkupfer doppelt so viel Widerstand als die gewöhnlichen, indem eines derselben $12^1/_4$ Unzen an Gewicht verlor, während dieser Verlust bei einem Blech von „*Chatham*"-Kupfer unter ganz gleichen Umständen $29^3/_4$ Unzen betrug.

Im Jahre 1857 nahmen A. und H. Parkes ein Patent auf die Verbesserung von Kupfer und Kupferlegirungen zu Schiffsbeschlägen durch Phosphor, welches Patent wahrscheinlich durch die eben erwähnten Ver-

suche veranlasst wurde. Versuche in grossem Maassstabe mit einer gelben Kupferlegirung, die man mit Phosphor versetzte, gaben übrigens ein negatives Resultat. Vor etwa 15 Jahren untersuchte man zwei Sorten von Nägeln, wie sie zur Befestigung von Schiffsbeschlägen aus Muntzmetall dienen. Nr. 1 waren als gut bezeichnet und nachdem sie eine Reise nach Indien und zurück mitgemacht, guterhalten. Nr. 2, obwohl anscheinend gesund, wurden jedoch beim Gebrauch auf einer Reise nach Indien in wenig Monaten sehr angefressen, so dass die Köpfe abbrachen Man fand bei der Analyse:

	1.	2.
Kupfer . . .	62,62	52,73
Zink	24,64	41,18
Blei	8,69	4,72
Zinn	2,64	—
	98,59	98,63

Das gewalzte Blech aus dem am Oberen See in Nordamerika vorkommenden gediegenen Kupfer enthält $^2/_{1000}$ Silber. Es widerstand nach Beobachtungen von Hayes[1]) der Zerfressung von Seewasser schlecht, denn die Gewichtsabnahme der Beschläge dreier Schiffe auf gleiche Reisedauer von 27 Monaten berechnet, ergiebt sich

bei der „Chicora“ zu 64,4 dem „Carthago“ 38,0 und dem „Hamilton“ 70,4 Proc.

des anfänglichen Gewichts; der Beschlag der beiden ersteren Schiffe war hart, der des Hamilton ausgeglüht. Hayes' Erklärung, wonach das Metall als ein Gemenge von reinem Kupfer mit einer Kupfersilberlegirung sich verhalten habe, bedarf näheren Nachweises, besonders da andere Legirung sich sehr gut halten.

Nach den Erfahrungen der holländischen Marine hält der Kupferbeschlag bei den in See befindlichen Schiffen im Durchschnitt 4 bis 5 Jahre; bei Schiffen im Hafen, die nicht mehr zur See gehen, 10 bis 12 Jahre. Man hat ferner dort beobachtet, dass das reinste rothe Kupfer am raschesten zerfressen wird, und gleichsam wie abgescheuert aussieht, während weniger reines oder legirtes Kupfer sich mit einer bleibenden grünen Kruste überzieht, welche das Ansetzen von Seegewächsen und dergleichen befördert. Damit stehen die Erfahrungen der britischen Marine vollkommen im Einklang, denn man hat dort stets beobachtet, dass jener grüne Ueberzug um so fester anhängt und um so schwerer wegzuschaffen ist, je besser das Kupfer in der See steht.

---

[1]) Sillim. Americ. Journ. [2.] Bd. XI, S. 324.

Zink.

Geschichte.

Das Zink hat in der Metallurgie zuerst dadurch Bedeutung gewonnen, dass man die Eigenschaft eines seiner Erze, des Galmei, das Kupfer in ein gelbes Metallgemisch zu verwandeln, sehr früh kennen lernte und ausbeutete. Schon im 4. Jahrhundert vor Christo schreibt Aristoteles[1]), das „*Μοσσύνοικον χαλκόν*" verdanke seine Farbe und Glanz nicht dem *κασσιτέρου*, *'αλλὰ γῆς τινος αὐτοῦ γιγνομένης καὶ συνεψομένης αὐτῷ*". Diese Vorstellung, dass eine Art Erde mit dem rothen Kupfer zusammengeschmolzen, dieses in ein gelbes Metall verwandle, zieht sich durch das ganze Alterthum hindurch, und zwar in dem Sinne, dass es sich hierbei um eine blosse Färberei, nicht Legirung des Kupfers handle. Das gelbe Metall heisst bald *Mössinöcisches*[2]) Metall, bald *Oreichalkum* (bei Strabo), bald *Aurichalcum*[3]) (Plinius d. Aelt.); die zu seiner Herstellung gebrauchte Erde ist bei Strabo unbenannt („*μετα γῆς τινος*"), sie heisst bei Plinius und bei den meisten Späteren *Cadmia* oder *Cadmea terra*[4]) und wird theils als natürlich vorkommendes Mineral, theils als Kunstproduct unterschieden. Plinius fasst beides unter der Bezeichnung Cadmia zusammen, obwohl er den Ursprung des einen wie des anderen unterscheidet.

Das alchemistische Zeitalter behielt die ihm überlieferte Anschauung über die Natur des Messings in allen wesentlichen Stücken bei, so Avicenna (11. Jahrh.) und Geber (12. Jahrh.); nur in Bezug auf den gelbfärbenden Zusatz zum Kupfer ist zu bemerken, dass derselbe und zwar zuerst im 5. Jahrhundert bei Zosimus unter der Benennung „*tutia*" vorkommt; auch Albertus magnus wusste bereits, dass zweierlei Zusätze,

---

[1]) Vergl. hierüber und über das Folgende Kopp, Geschichte der Chemie Bd. IV, S. 113 ff., wo übrigens die weiter unten citirte Stelle des Strabo nicht erwähnt ist. — [2]) Von Mossinöcisch wollen Einige das heutige Wort „Messing" ableiten. — [3]) Je nachdem man diese Bezeichnung von *ὄρος* (Berg) oder aurum (Gold) und *χαλκός* ableitet. Erstes dürfte richtiger sein. — [4]) Angeblich von Cadmus, dem Tubalkain der Griechen, so genannt (?).

eine natürliche „*calaminaris*“[1]) (Galmei), und ein künstlicher, eine Art Ofenbruch „*tuthia*“ zu Messing gebraucht werden kann; ebenso setzt Agricola der „*Cadmia fossilis*“, eine „*Cadmia fornacum*“ einen Ofenbruch entgegen, dessen Anwendung im Grossen zuerst Erasmus Eber im 16. Jahrhundert einführte. — Andeutungen der classischen Schriftsteller haben oft den Gedanken nahe gelegt, als ob das Zink schon in der vorchristlichen Zeit bekannt gewesen sei. So heisst es bei Dioskorides, Cadmia mit Kohle erhitzt werde glänzend, aber er lässt unbestimmt, ob er von Metall meint oder wie sonst. Mehr scheint, wenigstens auf den ersten Blick, eine Stelle im 13. Buch der Geographie des Strabo zu besagen, worin derselbe von Kleinasien handelt und bemerkt: bei Andeira finde sich ein Mineral, welches durch Brennen zu Eisen wird (*ὃς καιόμενος σίδηρος γίνεται*), aus dem aber, wenn es mit einer Erde im Ofen behandelt werde (*μετὰ γῆς τινος καμινευθείς*) *Pseudargyros* (ein silberähnliches Metall) abtropfe (*ἀποστάζει ψευδάργυρον*); wenn dieses Kupfer aufnehme, so entstehe sogenanntes *Krama* (wörtlich „Mischung“), welches Andere auch *Oreichalkos* nennen (*ἢ ποσλαβοῦα χαλκὸν τό καλούμενον γίνεται κρᾶμα, ὅ τινες ὀρείχαλκον καλοῦσι*); auch am Fluss Tmolus finde sich Pseudargyros. Aus dem Moment, dass dieses Pseudargyros von weisser Farbe war und bei seiner Abscheidung herabtröpfelt, fand man sich veranlasst an die Destillation eines Metalls und zwar des Zinkes zu denken, und fand sich in dieser Annahme, als sei unter Pseudargyros Zink zu verstehen, um so mehr durch das zweite Moment bestärkt, wonach dieses Pseudargyros das Kupfer in *Oreichalcum*, d. i. eine Art Messing, verwandle. Dagegen lassen sich jedoch sehr gegründete Bedenken erheben. Zunächst spricht Strabo lediglich von dem tropfenförmigen Auftreten des *Pseudargyros*, er giebt aber nicht die geringste Andeutung davon, dass diese Tropfen durch Verdichtung eines dampfförmigen Körpers erfolgt seien, was doch nothwendig zum Begriff der Destillation, wie die Flüchtigkeit zu dem des Zinks gehört. Auch für den hiernach unerwiesenen Fall, dass Strabo wirklich Zink gemeint, bleibt unentschieden, ob es in dem Stein oder in der Erde enthalten und warum beide zu seiner Abscheidung nothwendig, wenn man auch ohne Schwierigkeit begreift, dass ein Mineral zugleich Eisen und Zink geben kann. Was den zweiten Punkt anlangt, so weiss man allerdings aus den Angaben anderer Schriftsteller des Alterthums mit Gewissheit, dass *Oreichalcum* ein aus Kupfer bereitetes Metall von der Farbe des Goldes war. So wirft u. a. Cicero die Frage auf, ob ein ehrlicher Mann, dem Jemand ein Stück Gold irrthümlich als ein Stück *Oreichalcum* zum Verkauf anbie-

[1]) Bei den arabischen Schriftstellern soll die Bezeichnung „*climia*“ als Synonym mit *καδμεία*, *cadmia* und *tutia* vorkommen und daraus nach und nach *calimia*, *caliminaris* und *calaminaris* geworden sein. Auch Bischof Watson giebt an, dass das Metall des weiter unten S. 484 erwähnten Schiffs „*Calaem*“ genannt worden (ein schon bei Libavius vorkommender Ausdruck) und bringt diese Bezeichnung mit „*calaminaris*“ in Zusammenhang.

tet, verpflichtet sei, den Verkäufer über seinen Irrthum aufzuklären; die unterstellte Verwechselung setzt aber die Aehnlichkeit beider in Farbe und Ansehen nothwendig voraus. Es ist daher ausser Zweifel, dass Strabo in obiger Stelle von einem messingartigen Metall spricht, aber die Annahme, dass er sage, dieses entstehe aus der Einwirkung des *Oreichalcum* auf Kupfer, ist im Widerspruch mit dem Wortlaut. Denn grammatisch kann der im Femininum gegebene Ausdruck „ἥ προς λαβοῦσα χαλκὸν" nicht auf das unmittelbar vorhergegangene Masculinum „ψευδάργυρον" sondern nur auf das nächstvorhergegangene Feminium „γῆς τινος" bezogen werden, wenn man nicht gegen die Regel annehmen will, Strabo habe das Wort ψευδάργυρος feminine gebraucht. Die Anschauung Strabo's ist also wohl von der seiner Zeitgenossen nicht verschieden, wonach das Kupfer durch Behandlung mit einer Erde in Messing umgewandelt wird.

Auch durch das Zeitalter der Alchemisten dauerte diese Vorstellung selbst dann noch geraume Zeit fort, nachdem man wirklich mit dem Zink (im 15. Jahrhundert), als einem eigenthümlichen Metall bekannt geworden war, indem man erst sehr spät darauf kam, es mit dem Messing in Zusammenhang zu bringen. Aber auch die Kenntniss des Zinks tritt nur sehr allmälig und anfangs sehr unbestimmt auf. Albertus magnus erwähnt ein Fossil, welches im Feuer ein flüchtiges Metall von sich gebe, nennt aber dieses Fossil nicht „*Lapis calaminaris*", mit welchem Ausdruck er sonst den Galmei bezeichnet, sondern „*marcasita*". Das Wort Zink kommt zuerst im Currus triumphalis des Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert vor, wo er es jedoch unter die Mineralien im Gegensatz zu den Metallen rechnet, die aus den drei Principien (Salz, Schwefel, Merkur) entstehen. Ganz bestimmt beschreibt erst Paracelsus zu Anfang des 16. Jahrhunderts das Zink als eigenthümliches Metall und zwar als ein von den übrigen verschiedenes sprödes Metall, eine Auffassung, die jedoch durch das ganze 17. Jahrhundert sehr schwankend blieb und keineswegs Gemeingut wurde. So scheint Agricola unter Zink nur das Zinkerz zu verstehen; Gesner erklärt das „*Cincum*" der Bergleute für „*Stibium*". Löhneiss und Lemery verwechseln es mit Wismuth, Libavius beschreibt es als ein Erz und hält das von ihm beschriebene von Indien kommende Zink für eine Art Zinn, während Glauber schon 1657, wie Homberg 1695 den Galmei für das Erz des Zinks anerkennt. Mit dem Beginn des 18. Jahrhunderts gewinnen auch die Anschauungen über die Natur des Messings erst Bestimmtheit und fangen an sich zu läutern, indem 1700 Kunkel dasselbe als Verbindung des Kupfers mit dem „*Merkur*" des Galmei *definirt*, und Stahl (der es noch 1702 als Verbindung von Kupfer mit einer Erde ansah) 1718 erkannte, dass der Galmei erst reducirt werden müsse, ehe er in das Kupfer eingehen könne. van Swab 1742 und Marggraf 1746 wiesen endlich nach, dass Messing direct mittelst Zink statt Galmei dargestellt werden könne. Dies hinderte jedoch nicht, dass Lasson und Wenzel in den 70ger Jahren das Zink wieder für eine Phosphorverbindung hielten

Aus verschiedenen Umständen bleibt es immerhin wahrscheinlich, dass das Zink früher entdeckt wurde, als die gewöhnliche Annahme zugesteht; denn es wurde, wie es scheint, schon 100 Jahre früher, ehe man es in Europa als Handelsartikel erzeugte, von den Portugiesen aus dem Orient gebracht; höchstens wurde zu Goslar am Harz, nach dem Zeugniss von Löhneiss, schon vor 1617 Zink im Grossen gewonnen. In der ersten Hälfte des 17. Jahrhunderts kaperten die Holländer ein portugiesisches Schiff mit einer Ladung Zink, welches unter dem Namen *Spiauter*, *Speauter* oder *Spialter* verkauft wurde, ein Name, der noch in älteren deutschen Apotheken zuweilen und in England allgemein in der Werksprache (*Spelter*) vorkommt[1]). Nach Watson[2]) soll das Metall, womit jenes Schiff geladen war „*Calaem*" genannt worden sein. Im vorigen Jahrhundert wurden grosse Quantitäten von Zink unter dem Namen „*tutenag*"[3]) angeblich von Ostindien eingeführt. Unter den Ursprungsländern des Zinks wird unter anderen China genannt, und zwar mit der grössten Wahrscheinlichkeit, insofern die Chinesen in dem Besitz guter metallurgischer Kenntnisse waren. Bergmann erwähnt eine Nachricht, wonach in dem letzten Jahrhundert ein Engländer sich nach China begeben, um die Kunst der Zinkgewinnung daselbst zu erlernen, das Geheimniss glücklich nach Hause brachte, und dass auf Grund desselben Hütten bei Bristol errichtet worden seien, worin man Zink per descensum destillirt habe. Es ist daher vollkommen innerhalb der Möglichkeit, dass diese Kunst bei den Chinesen schon bis zu den Römerzeiten hinaufreichte und das Product damals seinen Weg nach Europa fand. Im Jahre 1721 machte Henckel bekannt, dass Zink aus dem Galmei mittelst Phlogiston dargestellt werden könne, ohne jedoch auf die Methode des Näheren einzugehen. Im Jahre 1742 stellte van Swab Zink aus den Erzen zu Westerwick in Dalekarlien dar, in der Absicht, grössere Hüttenanlagen zur Ausbeutung dieses Processes zu errichten, deren Ausführung jedoch unterblieb. Unabhängig davon und in gänzlicher Unkenntniss dessen, was in Schweden vorgegangen, entdeckte Markgraf im Jahre 1746 eine Methode der Zinkgewinnung, und machte sie öffentlich bekannt. In England soll zuerst Dr. Isaak Lawson[4]) eine praktische Methode der Zinkgewinnung aus Galmei erfunden und im Grossen zur Anwendung gebracht haben. Wie Watson vermuthet, ist dieser Dr. Lawson derselbe Engländer, der sich, wie oben erwähnt, nach China begab, um die Kunst der Zinkgewinnung zu erlernen. Doch ist dies eine blosse Vermuthung. Nach demselben Watson sollen die Zinkwerke von Bristol ums Jahr 1743 von einem gewissen Champion errichtet worden sein, welcher ein Patent auf die Zinkgewinnung besessen habe. Es ist zwar im Jahre 1730 einem John Champion ein Patent auf Verbesserung in der Metallgewinnung verliehen worden, jedoch

---

[1]) Beckmann's Gesch. d. Erfdg. — [2]) Chem. Essays T. IV, p. 2. — [3]) Sonst *tuttanego*. Ob mit dem Wort *tutia* zusammenhängend? — [4]) Price, Mineralg. Cornubiensis p. 46.

ohne Bezug zum Zink. Aber im Jahre 1758 wurde ein Patent auf denselben Namen verliehen zur Gewinnung von Zink und Messing aus Blende, welche damals unter dem Namen „*black jack*“, „*mock jack*“ oder auch „*brazill*“ bekannt war. Die Blende sollte danach aufbereitet, gewaschen und geröstet werden, das Product alsdann wie Galmei Verwendung finden. Etwa ums Jahr 1766 besuchte Watson Champion's Kupferwerke bei Bristol und beaugenscheinigte den Process der Zinkgewinnung, obwohl dieser sonst streng geheim gehalten wurde. Viele Jahre später veröffentlichte derselbe eine ausführliche Beschreibung des Processes ganz in derselben Weise, wie er wohl noch jetzt im Gebrauch ist.

Im Jahre 1805 entdeckten Hobson und Sylvester zu Sheffield die Walzbarkeit des Zinks in der Wärme.

Welche Zweifel auch bezüglich des Alterthums der Kenntniss des Zinks und seiner Verhüttung bestehen, so steht doch vollkommen fest, wie oben nachgewiesen, dass Legirungen von Kupfer mit Zink schon vor der christlichen Zeitrechnung bekannt und gebräuchlich waren, wie aus der chemischen Untersuchung von Gegenständen entschieden von unzweifelhaftem geschichtlichen Datum hervorgeht. Einige Beispiele mögen hier Raum finden. In einer Münze des griechischen Kaisers Trajan, geprägt in Karien 110 vor Christo mit dem Namen Theodorus, aus der Sammlung des Herzogs von Northumberland, fand Tookey:

Kupfer . . .	77,590
Zink	20,700
Zinn	0,386
Eisen	0,273
	98,749

Ferner fand man folgende Zusammensetzung des Metalls verschiedener antiker Münzen:

	1.	2.	3.	4.	5.
Kupfer	81,97	74,24	82,26	81,07	83,04
Zink	18,68	14,42	17,31	17,81	15,84
Zinn	—	5,28	—	1,05	—
Blei	0,14	6,57	—	—	—
Eisen	0,12	0,40	0,35	—	0,50
Silber	—	—	—	—	—
Arsen	—	—	—	—	—
Antimon	—	—	—	—	—
	100,91	100,91	99,92	99,93	99,38
Analytiker:	T. Philipps.		J. A. Phillips		

	6.	7.	8.	9.	10.
Kupfer	85,67	79,14	86,92	88,58	72,20
Zink	10,85	6,27	10,97	7,56	27,70
Zinn	1,14	4,97	0,72	1,80	—
Blei	1,73	9,18	1,10	2,28	—
Eisen	0,74	0,23	0,18	0,29	—
Silber	—	—	0,30	0,21	—
Arsen	—	—	Spur	—	—
Antimon	—	—	Spur	—	—
	100,13	99,79	100,19	100,72	99,90
Analytiker:	J. A. Phillips		Genth		Göbel*)

I. Von Vespasian vom Jahr 71 vor Christo;
II. grosse Münze von Caracalla, 199 vor Christo;
III. Münze der Familie Cassia, um 20 vor Christo;
IV. Münze von Nero, 60 vor Christo, hellgelb;
V. Münze von Titus, 79 vor Christo;
VI. Münze von Hadrian, 120 vor Christo, von schön gelber Farbe und schöner Patine;
VII. Münze der jüngeren Faustina, 165 vor Christo, weissgelb und sehr spröde;
VIII. Münze von Hadrian, äusserlich bronzefarbig, auf dem Bruch messinggelb und feinkörnig, geprägt, nicht gegossen;
IX. Münze von Trajan, bronze- ins messinggelbe, auf dem Bruch ins Graue gehend und sehr feinkörnig;
X. römische Münze mit dem Kopf des Tiberius Claudius, auf dem Revers mit dem der Antonia Augusta, aus dem Museum von Dorpat.

Im britischen Museum zu London befinden sich eine Menge Münzen von Augustus, Drusus, Agrippina, Caligula und Nero, mit den charakteristischen Kennzeichen und Eigenschaften des Messings, bei den ältesten sogar am ausgezeichnetsten. Eine Probe von Blech (erhalten durch Zusammenschmelzen von Münzen der Agrippina und des Claudius, und Auswalzen), welche dort unter der Bezeichnung *Orichalcum* aufbewahrt ist, hat die Farbe und den Bruch genau wie Messing und giebt vor dem Löthrohr sofort die Reactionen des Zinks. Nach Göbel sollen messingartige Legirungen des Kupfers immer römischen, und die bronzeartigen immer griechischen Ursprungs sein, was sowohl für Mutterland als Colonie gilt.

Wie man weiss, ist bis zur modernen Zeit herauf alles Messing di-

*) Ueber den Einfluss der Chemie auf die Ermittelung der Völker der Vorzeit. Erlangen 1842, S. 29.

rect aus dem Zinkerz, d. h. durch Erhitzen des in geröstetem und mit Kohle erhitztem Galmei eingebettetem Kupfers im Schmelztiegel erhalten. Die Angaben von Plinius über die Metallurgie des Kupfers ist sicher unvollständig, wie ähnliche Beschreibungen auch heutzutage aus der Hand von Personen zu kommen pflegen, welche nicht Sachverständige sind. Es kann daher nicht befremden, dass der unbestimmte Begriff, welchen Plinius mit dem Worte „*Cadmia*" verbindet, viele Verwirrung erregt hat. Er braucht dieses Wort zugleich für eine Art Kupfererz und zugleich für gewisse Stoffe, die sich bei der Verhüttung des Kupfers verflüchtigen, von welchen wieder zwei Arten unterschieden werden.

Die eine wird als eine weisse und sehr leichte Substanz (*Pompholix*), die andere als ein Ofenbruch in Form von festen Krusten, mit glänzenden Punkten und zuweilen mit Kohle untermischt (*Spodos*). Diese Beschreibungen stimmen sehr gut mit Thatsachen, welche bei der Verhüttung zinkhaltiger Erze vorliegen. Die darin sich entwickelnden Dämpfe von Zink würden sich vollständig oxydiren und zwar theilweise an der Gicht zu Ofenbruch und theilweise in der Luft, wo sie dann an dem Dach der Hütte jene weisse und lockere Masse bilden, von welcher Plinius spricht. In Schweden, wie an einer früheren Stelle dieses Buchs erwähnt, werden noch bis auf den heutigen Tag zinkhaltige Kupfererze unter den gleichen Erscheinungen verhüttet.

Die „Cadmia" aus den Oefen der Hütten diente als Augenheilmittel, wie die Zinkpräparate insbesondere das Hüttennicht „*Nihilum album*" noch auf den heutigen Tag. Die Angaben von Plinius über die Bildung der künstlichen Cadmia in den Oefen und ihren medizinischen Gebrauch findet Bestätigung durch Dioskorides und andere Autoren.

Was auch Plinius immer für ein Kupfererz unter dem Ausdruck *Cadmia* verstanden haben mag, um es von einem anderen Kupfererz der *Chalcitis* zu unterscheiden, so ist es jedenfalls sehr wahrscheinlich, dass die *Cadmia* aus den Oefen in jeder Beziehung den zinkhaltigen Incrustationen sehr ähnlich war, welche heutzutage als Ofengalmei bekannt sind, und wenn man ihre Identität in Abrede stellt, so dürfte es überhaupt sehr schwer sein, zu bestimmen, was die Ofencadmia der Alten gewesen sein möchte. So viel ist jedenfalls gewiss, dass bei der Verhüttung zinkfreier Erze eine der Beschreibung von Plinius entsprechende Substanz nicht gebildet wird. Die Identität jener Cadmia mit Ofengalmei angenommen, so sind unter der Bezeichnung „*Cadmia*" bei Plinius zwei ganz verschiedene Dinge zu verstehen, nämlich Ofengalmei und eine besondere Art von Kupfererz.

Kupfererze aber liefern nach seinen Angaben Cadmia, denn er sagt[1]): „metalla aeris multis modis instruunt medicinam — maxime tamen prosunt cadmia. Fit sine dubio haec in argenti fornacibus". Aus dieser Stelle, insofern er von Silberöfen spricht, scheint „Cadmia" als Ofengalmei

[1]) Naturgesch. Bd. XXIV, S. 22.

gedeutet werden zu müssen, welcher dann von zinkhaltigen Kupfererzen herrührt. Diese Kupfererze waren entweder ockerig oder kiesig. Waren sie ockerig, so bestanden sie vermuthlich aus kohlensaurem Kupfer und kohlensaurem Zink, und müssen, nach Art der Römer in kleinen Schachtöfen bei Holzkohle verhüttet, unmittelbar Messing gegeben haben anstatt Kupfer; nur bei dem in der Nähe der Form unvermeidlich hohen Hitzgrad konnte sich ein Theil des Zinks verflüchtigen und in den kälteren Ofentheilen als Galmei absetzen. Waren die Erze kiesig, so enthielten sie neben dem Schwefel und Kupferkies etc. das Zink als Blende, und es musste eine Röstung [1]) der Verhüttung vorausgegangen sein, aber in diesem Fall folgten wahrscheinlich Schwierigkeiten von der Art, wie sie bei dem erwähnten Process beschrieben wurden, und ist schwerlich unmittelbar Messing erhalten worden, doch kann sich Ofengalmei immerhin gebildet haben. In beiden Fällen erhielt man also Kupfer und Ofengalmei und konnte leicht durch Erhitzen beider mit Brennstoff Messing gewonnen werden.

Man hat viel Gewicht auch auf folgende Stelle des Plinius [2]) gelegt: „Hoc (aes) a Liviano cadmiam maxime sorbet et aurichalci bonitatem imitatur" (Naturgesch. Bd. XXIV, S. 2), in welcher die Bezeichnung „*Cadmia*" ebenfalls als Ofengalmei zu verstehen sein dürfte. Wenigstens wenn man sie auf das Kupfererz gleichen Namens bezieht, so würde die angezogene Stelle besagen, dass das Kupfer Kupfererz aufnehme und damit *Oreichalcum*, d. h. eine vom Kupfer verschiedene Substanz bilde, was eine Ungereimtheit wäre.

Versteht man aber unter „*Cadmia*" Ofengalmei und unter „*Oreichalcum*" Messing, so giebt die Stelle einen vollkommen klaren Sinn und erscheint sogar der Ausdruck „*sorbet*" sehr bezeichnend, da das Kupfer bei der Bildung von Messing aus Galmei das Zink wirklich absorbirt. In einer weiteren Stelle des Plinius, wo von dem oben erwähnten „*spodos*" die Rede ist, wird der cyprische als der beste angegeben und gesagt, er werde durch Zusammenschmelzen von Kupfererz mit Cadmia erzeugt: „fit autem liquescentibus cadmia et aerario lapide" [3]), eine Stelle, die sogleich verständlich wird, wenn man auch hier den Begriff von Cadmia als Ofengalmei annimmt, das Kupfererz als ein ockriges.

Dass zu Zeiten des Plinius die Messingfabrikation bestand, geht mit Bestimmtheit auch noch aus folgender Stelle hervor, worin er die verschiedenen Sorten des Kupfers und seine Mischung beschreibt: „In Cyprio coronarium et regulare est, utrumque ductile; coronarium tenuatur in laminas taurorumque felle tinctum speciem auri in coronis histrionum praebet" [4]), wonach es zwei Arten cyprisches Metall gab, das „*Coronarium*" und das „*Regulare*", welche beide weich waren. Das erstere

[1]) Rösten des Kupfererzes mit Holz war Plinius bekannt, wie aus einer Stelle über die Verhüttung der Erze von Capua (Naturgesch. Bd. XXXIV, S. 20) hervorgeht. — [2]) A. a. O. Bd. XXXIV, S 2. — [3]) A. a. O. Bd. XXXIV, S. 34. — [4]) A. a. O. Bd. XXXIV, S. 20.

wurde in dünne Blätter geschlagen, woraus man Kronen zum Gebrauch der Histrionen verfertigte, die im Ansehen dem Gold ähnlich waren, welche Aehnlichkeit der Farben man dadurch noch zu heben suchte, dass man sie mit Ochsengalle überstrich, welche gleichsam wie ein dünner, durchscheinender Goldlack wirkt. Wenn aber Plinius unter *Cadmia* ein Kupfererz, und zwar ein der Chalcitis entgegengesetztes Kupfererz versteht, so erklärt sich dies vielleicht so, dass man anfänglich eine zinkhaltige Gattung dieses Erzes verhüttete, wobei natürlich Ofengalmei als Nebenproduct auftrat, und dass man nachher den Namen des Erzes auf dieses Product der Verflüchtigung übertrug.

Was das Aurichalcum oder Oreichalcum der Alten betrifft, so hat man darüber vielfach gestritten. Zwar ist darüber kein Zweifel, dass dieses Erzeugniss im Ansehen von dem Kupfer verschieden, und nicht selten dem Gold sehr ähnlich war. Weniger fest steht, dass das Oreichalcum, wie andere Schriftsteller wollen, immer eine Legirung von Zink und Kupfer war; es hat vielmehr die Wahrscheinlichkeit für sich, dass Aurichalcum eine Gattung von Legirungen bezeichnete, zu welchen unter anderen die messingartigen gehörten. Selbst heutzutage verwechselt der Sprachgebrauch, sowohl der Techniker als auch des täglichen Lebens, die Ausdrücke Messing und Bronze fortwährend. So werden z. B. Ornamente an Zimmervorhängen von einer Art getriebenen dem Gold sehr ähnlichen Messing als *Bronze* bezeichnet, wie im Englischen umgekehrt die Geschütze aus Kanonenmetall stets „*Brass-guns*“ heissen. Aehnlich mag es im Alterthum gewesen sein und *Aurichalcum* (Oreichalcum) beiderlei Art von Legirungen bezeichnet haben. Sextus Pompejus Festus, von dem man weiss, dass er später als Martial und früher als Marcrobius (also zwischen 100 v. Christus und vor 120 v. Christus) gelebt hat, weist ziemlich bestimmt darauf hin, dass *Oreichalcum* eine Art Messing, d. h. eine Zinklegirung gewesen, denn er giebt an, *Cadmia* sei eine Erde, welche man auf das Kupfer werfe, um damit *Oreichalcum* zu erzeugen. Wie man sieht, wird hier von *Cadmia*, als von einer bestimmten Erde nicht aber von einem Kupfererz gesprochen; es wäre daher nicht unmöglich, dass von Seiten des Plinius ein Missverständniss oder eine unrichtige Auffassung vorliegt und dass diejenige Cadmia, welche er als eine Art Kupfererz beschreibt, in Wirklichkeit ein in Gesellschaft von Kupfererz vorkommender Galmei war.

Von Ambrosius, Bischof von Mailand im vierten Jahrhundert, besitzen wir bestimmte Nachrichten über die Herstellung des *Aurichalcum*. Dieses wird nach seiner Angabe in der Art gewonnen, dass man geschmolzenes Kupfer der Einwirkung von gewissen Substanzen aussetzte, bis es die Farbe des Goldes annahm. Das Oreichalcum jener Zeit war daher unzweifelhaft Messing. Ganz ähnlich beschreiben Primasius, Bischof von Adrumet in Afrika im sechsten Jahrhundert, und Isidor, Bischof von Sevilla im siebenten Jahrhundert die Bereitung des Messings, aber diese Autoren haben, wie schon Böckmann vermuthet, wahrscheinlich

nur von einander abgeschrieben. Von Theophilus, sonst der Mönch Rugerus[1]) genannt, aus dem Anfang des elften Jahrhunderts, existirt eine Beschreibung der Gewinnung des Messings aus Galmei, welche mit der bis dahin üblichen Praxis gänzlich übereinstimmt. Im Allgemeinen geht aus den angeführten Beweisstücken mit voller Bestimmtheit hervor, dass die Römer mit der Messinggewinnung vollkommen bekannt waren; ferner, dass unter den verschiedenen Legirungen des Kupfers, welche unter der Bezeichnung Oreichalcum begriffen waren, eine und zwar die am meisten geschätzte, die dem heutigen Messing entsprechende Zinklegirung war.

In früherer Zeit fand sich der Galmei häufig in England und wurde viel als Ballast ausgeführt. In der Mitte des 17. Jahrhunderts sollen von einem Deutschen, Namens Demetrius[2]), Hütten zur Darstellung des Messings aus Galmey in Surrey in England errichtet worden sein, mit einem Capital von 6000 Pfd. St. und gutem Erfolg. Aber die nationale Eifersucht verfolgte ihn bis zum Ruin und gänzlicher Vertreibung aus seinen Anlagen. Hütten zur Gewinnung von Messing aus Galmei wurden ums Jahr 1702 in Bristol und ums Jahr 1720 in Staffordshire errichtet.

Physikalische Eigenschaften.

Die **Farbe** des Zinks ist eine weisse, deutlich ins Blaugraue gehende. Der Glanz der Spaltungsfläche des frischen Bruchs, besonders von eisenfreiem Zink ist sehr lebhaft und das Metall einer hohen Politur fähig. Es ist bekanntlich ausserordentlich geneigt zu krystallisiren, aber was die

Form der Krystalle betrifft, so sind die Beobachtungen nicht ganz übereinstimmend. Nöggerath erhielt Krystalle von reinem Zink in Form von regelmässigen, sechsseitigen Prismen, ähnlich Plattner[3]) in den Drusenräumen einer grösseren Masse von belgischem Zink, die sehr langsam erkaltet war. Nicklès[4]) will bei der Destillation von Zink im Wasserstoffstrom Zinkkrystalle in Form von Pentagonaldodecaëdern erhalten haben, da jedoch keine Messungen angestellt worden, so kann diese Thatsache nicht als feststehend betrachtet werden. Miller von Cambridge bestimmte von D. H. Müller durch Sublimation erhaltene Krystalle als Rhomboëder, andere von dem Verfasser aus Drusenräumen von käuflichem Zink beschaffte Krystalle, welches Zink nach dem Schmelzen mit Blei versetzt und langsam erkaltet war, liessen zwar Messungen einiger, aber nicht aller Neigungswinkel zu, so dass das Krystallsystem nicht genau bestimmt werden konnte.

---

[1]) An Essay upon Various Arts etc. übersetzt ins Englische von Rob. Hendrie, London 1847, p. 311. — [2]) „Some Account of mines", von Heton. London 1707, S. 154. — [3]) Berg- und Hütten-Zeitg. 1853 S. 14. — [4]) Annal. d. Chem. u. Phys. T. III [22], S. 37.

Rose[1]) hat gefunden, dass die Polyëder, in dem Zink krystallisirt, keine einfache Krystallform haben, sondern Zusammenwachsungen sind, selbst die von Nicklès beobachteten. Ob also das Zink, wie man bis dahin glaubte, dimorph ist, kann nicht behauptet werden.

Dehnbarkeit. Das Zink, obwohl härter als Zinn, gehört noch unter die weichen Metalle, welche den Hieb der Feile verlegen.

Was die Dehnbarkeit und Zähigkeit des Zinks betrifft, so ist bekannt, dass ein Block oder eine Platte Zink bei gewöhnlicher Temperatur leicht zerbrochen werden kann. Es zeigt sich aber dabei bei weitem nicht so spröde, als Antimon und Wismuth, dehnt sich vielmehr etwas unter den Streichen des Hammers. Bei einer Temperatur von 200° C. nimmt es jedoch die Sprödigkeit jener Metalle an und lässt sich zu Pulver zerstossen. Zwischen 100° und 150° C. wird es dagegen so dehnbar, dass es ohne Anstand zu dünnen Blechen gewalzt und zu Draht gezogen werden kann. Innerhalb gewisser Grenzen hängt jedoch die Dehnbarkeit des Zinks von der Temperatur ab, bei welcher es geschmolzen worden; es ist um so dehnbarer, je weniger sich diese Temperatur von dem Schmelzpunkt des Zinks entfernt, ein Unterschied, der sich auch in dem chemischen Verhalten wiederspiegelt und in der Praxis eine wichtige Berücksichtigung gefunden hat, indem man dem zum Walzen bestimmten geschmolzenen Zink, unmittelbar ehe man es in Blöcke giesst, Brocken von ungeschmolzenem Zink zusetzt, um die Temperatur des flüssigen Metalls auf seinen Schmelzpunkt herabzubringen. Durch das Walzen nimmt das Zink bedeutend an Härte zu, besonders wenn es eisenhaltig ist; diese Härte kann aber leicht durch Anlassen bei niederer Temperatur beseitigt werden, während, wie schon Eingangs erwähnt, weiches Zinkblech, einer seinem Schmelzpunkt nahen Temperatur ausgesetzt, spröde wird. Während in früherer Zeit das Zink lediglich zu Kupferlegirungen im Gebrauch war, so hat sich in neuerer Zeit seine Anwendung durch die Entdeckung, dass es bei einer mässigen Hitze vollkommen dehnbar wird und zu dünnen Blechen verarbeitet werden kann, ausserordentlich ausgedehnt.

Bruch. Der Bruch des gewöhnlichen Zinks erscheint aus zahlreichen sehr glänzenden Flächen zusammengesetzt, von blättrigen und den verschiedenen Winkeln zusammengesetzter Krystalle herrührend. Das Krystallgewebe ist bald gross und regelmässig, bald klein und unregelmässig. Wie Bolley gezeigt hat und Mentzel[2]) bestätigt, so hängen die Veränderungen am meisten von der Temperatur ab, bei welchen das Metall ausgegossen wird. Lässt man reines Zink nur auf seinen Schmelzpunkt erhitzt erstarren, so wird der Bruch feinkörnig. Wenn man es vor seinem Ausgiessen auf die Rothglühhitze bringt, so wird es gross-

[1]) Pogg. Annal. Bd. LXXXV, S. 293. — [2]) Karst. Arch. für Mineral. Geolog. u. Hüttenkunde. Bd. I.

blätterig, krystallinisch, gleichviel ob die Erkaltung dann langsamer oder schneller erfolgt. Bolley [1]) ist geneigt, diesen Unterschied dem wahrscheinlichen übrigens keineswegs feststehenden Dimorphismus des Zinks zuzuschreiben.

Specifisches Gewicht. Ein Zinkblock im Ganzen gewogen giebt stets ein geringeres specifisches Gewicht als die Wägung von Bruchstücken. Nach Bolley beruht dieser Unterschied in Lücken und Höhlungen, welche bei der Krystallisation des Zinks sich bilden. Um zu festen Resultaten bei den Bestimmungen des specifischen Gewichts zu kommen, fand er es nothwendig, mit kleinen Bruchstücken zu operiren, nicht mit Feilspänen von Zink, weil diese die Luft ausserordentlich festhalten. Er goss seine Proben in Formen von Messingblech 2″ bis 3″ weit und 5″ hoch, die man nach dem Eingiessen etwas bewegte.

Wünschte man das Metall langsam abzukühlen, so setzte man die Form in heissen Sand, wollte man rasch abkühlen, so setzte man sie in eine Mischung von Schnee und Wasser. Die zum Abwiegen verwendeten Proben, etwa 10 Gramme, wurden von dem untersten Theile der Probe genommen. Man operirte anfangs mit grösseren Bruchstücken, dann mit kleineren, zuletzt von der Grösse einer Erbse, bis zwei aufeinander folgende Wägungen übereinstimmten. So fand man das specifische Gewicht des Zinks bei 12° C.:

1. Bei einer Temperatur nahe seiner Schmelzhitze ausgegossen

	Minim.	Mittel	Maxim.	Zahl der Beobachtungen
a. schnell abgekühlt	7,155	7,158	7,201	7
b. langsam „	7,061	7,145	7,191	8

2. des bei der Rothglühhitze ausgegossenen Zinks

	Minim.	Mittel	Maxim.	Zahl der Beobachtungen
a. rasch abgekühlt	7,030	7,109	7,179	8
b. langsam „	7,030	7,120	7,171	6

Matthyssen fand das specifische Gewicht des arsenikfreien rectificirten Zinks bei 15,5° C. 7,144, bei 14,4° C. 7,150, bei 15° C. 7,149. Im Mittel 7,148 bei 15° C. Nach Karsten ist das specifische Gewicht des reinen ungewalzten Zinks 6,9154 (des käuflichen ungewalzten nach Brisson 6,861), des gewalzten käuflichen Zinkblechs 7,1908, welcher Werth durch fortgesetztes Bearbeiten des Metalls auf 7,2 bis 7,3 gebracht werden könne.

Absolute Festigkeit. Die absolute Festigkeit des Zinks ist nach Berthier so, dass ein Draht von 0,002 M. Durchmesser bei einer Belastung von 12 Kilogramm zerreisst.

Specifische Wärme. Die specifische Wärme des Zinks bestimmt Regnault für den Temperaturintervall von 0° C. bis 100° C. auf 0,09555.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCV, S. 294.

Ausdehnung. Der Coëfficient für die lineare Ausdehnung des Zinks durch Wärme wird angegeben auf 0,000029412, während Kopp die Ausdehnung des Volumens zu 0,000089 gefunden hat. Jener Bestimmung zu Folge dehnt sich das Zink von 0° C. bis 100° C. um $^1/_{340}$ seiner Länge aus.

Der Schmelzpunkt des Zinks ist nach Person 434° C., des rectificirten Zinks 433,3° C.; Daniell bestimmte den Schmelzpunkt auf 412° C., frühere Beobachter noch niedriger. Bei der hellrothen Glühhitze fängt das Zink an überzudestilliren.

Chemisches Verhalten des Zinks und seiner Verbindungen.

Das **Atomgewicht** des Zinks ist nach Erdmann 32,53.

Das Verhalten des Zinks zu Säuren. Das käufliche Zink ist bald leichter, bald schwieriger in Schwefelsäure auflöslich, eine Verschiedenheit, die nur theilweise von den Verunreinigungen abhängt (wovon weiter unten); denn auch das chemisch reine Zink löst sich nicht immer gleich leicht. Diese schon von Barbot[1]) gemachte Beobachtung bestätigte Begemann[2]), welcher nachwies, dass die Art der Abkühlung des Zinks wie auf Bruch und Härte, so auch auf das Verhalten beim Auflösen in Säure einen grossen Einfluss übt.

Als Begemann reines Zink erhitzte, bis es schmolz, und (a) in kaltes Wasser, (b) auf eine warme Platte goss, dann auf die Rothgluth erhitztes Zink ebenso, das einemal (c) in Wasser, das anderemal auf der warmen Platte erkalten liess (d) und die Gussproben (jedesmal 1 Grm.) 2 Stunden lang mit 15fach verdünnter Schwefelsäure behandelte, so

	lösten sich	blieben ungelöst	und entwickelte sich Wasserstoffgas
a.	0,130 Grm.	0,870 Grm.	in 2 Stunden 50 CC., in 3 St. 200 CC.
b.	0,425 „	0,575 „	
c.	0,855 „	0,145 „	in 30 Minuten 200 CC.
d.	fast 1,00 „	fast 0	

Verhalten des Zinks zum Sauerstoff. Bei der gewöhnlichen Temperatur hat der trockne Sauerstoff keine Einwirkung auf das Zink; dieses Metall überzieht sich jedoch, wenn es der feuchten, atmosphärischen Luft ausgesetzt ist, alsbald mit einer dünnen, fest anhängenden, dichten Haut von Kohlensäure- und Wasser-haltigem Oxyd, welche den weiteren Angriff gegen die darunter liegenden Metallschichten abhält. In diesem Punkt unterscheidet sich der Rost des Zinks wesentlich von dem des Eisens, indem der Rost des Eisens im Gegentheil dem wei-

---

[1]) Journ. Chim. Méd. T. XLIII, p. 391.
[2]) Mitthlg. d. hannöv. Gew.-Vereins. 1856, S. 227.

teren Zerfressen des Metalls Vorschub zu leisten scheint. Die vereinigte Wirkung von feuchtem Sauerstoff und Kohlensäure verwandelt das Zink in ein wasserhaltiges, kohlensaures Salz. Auf der anderen Seite ist es durch die Beobachtung erwiesen, dass das Zink feuchter, aber kohlensäurefreier Luft so lange widersteht, als es nicht wirklich benetzt wird. Pettenkofer[1]) fand die Rostschicht von zur Dachbedeckung benutztem Zinkblech, so wie es sich also an der atmosphärischen Luft bildet, bei einer siebenundzwanzig Jahre lang dem Wetter ausgesetzten Probe, aus 5 Zn O, 4 CO_2 und 8 HO bestehend. Nach seiner Berechnung haben sich in diesem Zeitraum 8,381 Grm. Zink auf den baierschen Quadratfuss oxydirt, wovon nahezu die Hälfte im Zustand von Oxyd von dem Regen weggewaschen werde. Es würde demnach in der Atmosphäre von München in 27 Jahren auf 1 baierschen Quadratfuss über 8 Grm. Zink oxydirt, oder in dieser Zeit eine Schicht Zink von 0,005 Linien Dicke vollständig zerfressen; oder endlich, wenn man die untere Fläche des Blechs unberücksichtigt lässt, eine Dachbedeckung aus Zinkblech von 0,25 Linien Stärke würde 243 Jahre zu ihrer vollkommenen Zerstörung bedürfen, aber eine Reparatur natürlich schon viel früher nothwendig werden. Wenn man Zink im geschmolzenen Zustande bei einer seinem Schmelzpunkt nahen Temperatur der Luft aussetzt, so bedeckt es sich rasch mit einer grauen Haut, die sich so oft erneuert, als man sie abzieht, so dass es sich durch fortgesetztes Umrühren zuletzt vollständig in ein graues Pulver verwandeln lässt. Berzelius betrachtet dieses Pulver als ein Zinkoxydul von bestimmter Zusammensetzung, während andere Chemiker es lediglich als eine Mischung von Zinkoxyd mit fein zertheiltem Metall ansehen. Bei einer der Glühhitze nahen Temperatur, die also bedeutend über seinem Schmelzpunkt liegt (nach Daniell bei 505° C.), fasst das Zink Feuer und brennt mit einer leuchtenden, blau- oder grünlich-weissen Flamme, indem es sich zu Zinkoxyd verwandelt, welches theilweise als eine Kruste auf der Oberfläche des Metalls schwimmt, theils sich in Gestalt von ausserordentlich zarten, weichen, sehr leichten Flocken wie Schnee in der Luft verbreitet. Diese Flocken waren früher unter dem Namen „*nihilum album*“ oder „*lana philosophica*“ bekannt. Einmal entzündet, fährt das Zink fort zu brennen, auch wenn man den Tiegel, worin der Versuch angestellt wird, vom Feuer nimmt, vorausgesetzt, dass man die Kruste an der Oberfläche des Metalls fleissig entfernt. Es lässt sich daher das Zink auf diesem Wege vollständig in Oxyd verwandeln. Bei seiner Verbrennungs-Temperatur ist das Zinkoxyd nicht flüchtig, und in der That besteht der aus schmelzendem Zink aufsteigende Rauch aus Zinkoxyd gebildet durch Verbrennung des verflüchtigten Metalls, also des Zinkdampfs. Weder das Metall selbst, noch sein Oxyd besitzen giftige Eigenschaften.

---

[1]) Abhandlungen der naturw. techn. Commission der Königl. baierschen Akadem. der Wissenschaft. Bd. I, S. 149.

Zinkoxyd, ZnO. Das Oxyd des Zinks ist der älteren Chemie unter dem Namen „Zinkblumen“ „Tutia“, „Pompholyx“ bekannt gewesen. Gewöhnlich kommt es als ein amorphes Pulver vor, welches bei der gewöhnlichen Temperatur weiss, bei der Glühhitze schön gelb erscheint. Bei der Bildung des Zinkoxyds durch Verbrennung des Metalls entwickelt sich ein eigenthümlicher charakteristischer Geruch. In den Hütten findet sich das Zinkoxyd zuweilen als Ofenbruch in schön ausgebildeten sechsseitigen Prismen des rhomboëdrischen Systems. Nach Berzelius ist das Zinkoxyd in krystallinischem und in demjenigen Zustande, den es durch längere Einwirkung einer höheren Temperatur annimmt, stets gelb, während G. Rose[1]) Krystalle von reinem Zinkoxyd stets weiss fand. Nach der in der Mitte liegenden Ansicht von Diesel[2]) soll das Zinkoxyd je nach seinem Molecularzustande bald in gelber, bald in weisser Farbe auftreten, und die gelbe Varietät durch längeres Glühen in starker Hitze in die weisse übergeführt werden können. Das Zinkoxyd ist für sich unschmelzbar, nach Berthier beständig, nach Gmelin in der Weissglühhitze flüchtig. Zur Entscheidung dieses Zweifels wurden unter Leitung des Verfassers von M. Smith folgende Versuche angestellt:

Man brachte 19,5 Grm. durch Verbrennung des Metalls dargestelltes Zinkoxyd in einen dünnen Platintiegel, den man wiederum in einen kleinen Tiegel von Stourbridgethon einsetzte, und anderthalb Stunden hindurch in einer Muffel der höchsten darin zu erhaltenden Temperatur aussetzte, welche so ziemlich die der Weissglühhitze war. Der Thontiegel erweichte im Feuer und setzte sich zusammen, während das Oxyd eine zwar etwas gesinterte, aber doch zwischen den Fingern zerreibliche Masse bildete. An der äusseren Seite, wo es mit dem Platin in Berührung war, war die Farbe gelb, nach der Mitte weiss; der Glühverlust betrug 0,75 Grm., d. i. $3^1/_2$ Proc. Die Art der Darstellung des Oxyds durch Verbrennung des Metalls wurde in der Absicht gewählt, allen Einfluss fremder Beimengungen zu beseitigen; eine andere, nicht minder wichtige Vorbedingung genauer Resultate ist die, dass keine reducirende Atmosphäre bei dem Glühen auf das Zinkoxyd einwirkt, in welcher Beziehung das Muffelfeuer allerdings allein Sicherheit gewähren möchte. Als man den Versuch mit dem das erstemal gebrauchten Zinkoxyd genau in der anfänglichen Weise wiederholte, ergab sich abermals ein Glühverlust, aber nur von 0,608 Proc. Der untere Theil des geglühten Oxyds war von grünlicher Farbe, und mehr zusammengebacken, als das übrige; die mit dem Platin in Berührung gewesene Fläche war wieder gelb, wie oben.

Zinkoxyd ist unlöslich in reinem Wasser, aber löslich in Auflösungen von Aetzkali, Aetznatron, Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak. Wie Berthier irrthümlich angiebt, soll das Zinkoxyd durch Glühen seine Löslichkeit in kohlensaurem Ammoniak und Aetzammoniak verlieren. Das

---

[1]) Das krystallochemische Mineralsystem 1852, S. 65. — [2]) Arch. Pharm. [2.] Bd. LXVII, S. 151.

Zinkoxyd ist eine starke Salzbase, geht aber auch mit anderen Basen, mit alkalischen Erden und besonders mit der Thonerde, zu der es eine grosse Verwandtschaft besitzt, Verbindungen ein. Versetzt man eine Lösung von Zinkoxyd in kaustischen Ammoniak mit einer alkalischen Lösung von Thonerde, so schlägt sich eine Verbindung von Thonerde mit Zinkoxyd nieder. Das Zinkoxyd verbindet sich mit Wasser zu einem Hydrat, ZnO, HO, welches sich in der Hitze wieder vollständig in seine Bestandtheile zersetzt. Mit salpetersaurem Kobalt befeuchtetes Zinkoxyd nimmt in der Oxydationsflamme des Löthrohres eine grüne Farbe an. Es findet ausgedehnte Anwendung in der Glas- und Porzellan-Malerei. Nach einer Mittheilung von Cooke stellt man in Amerika Zinkoxyd im Grossen dar, indem man Zinkerze in einem eigenthümlich construirten Flammofen reducirt, den entwickelten Zinkdampf verbrennt und die Verbrennungsproducte durch angefeuchtete Leinwand gehen lässt, welche die gasförmigen Beimengungen durchlässt, und das gebildete Zinkoxyd zurückhält.

Erhitzt man fein zertheiltes Zink mit Salpeter, chlorsaurem Kali, Arseniksäure etc., so entsteht unter lebhafter Verbrennung Zinkoxyd; die Arseniksäure wird dabei zu Metall reducirt.

Einwirkung des Wassers auf Zink. Bei gewöhnlicher Temperatur und Abschluss der Luft ist das Wasser ohne Einwirkung auf das Zink; wenn man jedoch Zinkfeilicht mit Wasser befeuchtet und an der Luft liegen lässt, so dunkelt die Masse auf, und nimmt an Volumen zu, während sich unter sichtbarer Entwickelung von Wasserstoff graues Zinkoxyd bildet. Bei der Rothglühhitze zersetzt das Zink den Wasserdampf sehr kräftig. Nimmt man diesen Versuch in einem Porzellanrohre bei starker Glühhitze vor, so verbrennt der sich bildende Zinkdampf in Wasserdampf, während sich das Zinkoxyd in schönen Krystallen in dem Rohr absetzt; bei weniger hoher Temperatur findet man auch das Zink selbst damit bedeckt[1]). Wenn man käufliches Zink mit luftfreiem Wasser erhitzt, so findet eine sehr langsame Entwickelung von Wasserstoff etwas unter 100° C. statt, welche nach 1 bis 2 Stunden wieder abnimmt. Das zu dieser Beobachtung von A. Dick im Laboratorium des Verfassers gebrauchte Zink war vorher sorgfältig mit Schmirgelpapier gereinigt und der Wasserstoff in einem Glasrohr aufgefangen.

Zink und Bleioxyd. Als R. Smith fein gepulvertes Zink und Bleiglätte nach der Formel ZnO, 2PbO in einem wohl bedeckten Thontiegel $^3/_4$ Stunden lang einer strengen Rothglühhitze aussetzte, erhielt er am Boden des Tiegels einen König von weichem Blei und eine dunkelbraune, harzähnliche Schlacke, die in der Mitte unvollkommen geflossen war und Metallkörner enthielt. Die Menge des reducirten Bleies stimmt

---

[1]) Regnault, Annal. d. Mines [11.] T. III, p. 16.

ziemlich nahe mit der von Berthier unter gleichen Umständen erhaltenen überein.

Zink mit kohlensauren und schwefelsauren Alkalien. Durch Erhitzung einer Mischung von beiden zersetzt sich die Kohlensäure unter Bildung von Zink- und Kohlenoxyd. Gerade so verhält es sich mit der Schwefelsäure, nur dass dann neben dem reinen Zinkoxyd auch schwefelsaures Zink gebildet wird.

Zink und Kohlensäure. (S [1]). Wurde trockene Kohlensäure über Zink in einer harten Glasröhre bei der Rothglühhitze geleitet, so entwickelte sich reichlich Kohlenoxyd, welches an der Mündung des Rohrs mit blauer Flamme brannte, während sich an der oberen Wölbung des Rohrs kleine glänzende Krystalle von Zink ansetzten.

Reduction des Zinkoxyds durch Kohle und Kohlensäure. Das Zinkoxyd wird von beiden Agentien bei starker Rothglühhitze reducirt, während umgekehrt das Zink seinerseits bei dieser Temperatur die Kohlensäure zu Kohlenoxyd reducirt. Nur gegen letzteres Gas hat das Zink auch bei den höchsten Temperaturen keinerlei Einwirkung. Zur vollständigen Reduction des Zinkoxyds durch Kohle ist die feinste Zertheilung und innigste Mischung keineswegs eine nothwendige Voraussetzung, denn bei der Gewinnung des Zinks im Grossen geht man stets von zinkoxydhaltigen Materialien aus, und verwendet Holzkohlen, Koke, Steinkohlen etc. als reducirenden Zuschlag, und beide Materialien in ziemlich grobem Korn. Demungeachtet findet eine sehr vollständige Reduction statt, und es unterliegt keinem Zweifel, dass das Kohlenoxyd dabei eine Rolle spielt. Der mit der Kohle nicht in directer Berührung begriffene Theil des Oxyds wird von dem Kohlenoxydgas reducirt, indem sich dieses dadurch in Kohlensäure verwandelt, welche Kohlensäure durch die glühenden, kohlenhaltigen Stoffe sich sofort wieder rückwärts in Kohlenoxyd umsetzt. Denn wäre dies nicht, so würde nothwendig, zumal bei der gegebenen Temperatur, das metallische Zink auf die Kohlensäure einwirken, sich damit zu Zinkoxyd umsetzen, und die Reduction ins Stocken kommen. Das Kohlenoxyd bildet sich natürlich aus den kohlenhaltigen Zusätzen durch die in den Destillationsgefässen mit eingeschlossene Luft, und eine sehr beschränkte Quantität davon ist hinreichend, um während des ganzen Processes dauernd den Vermittler abzugeben, der den Kohlenstoff zu dem Zinkoxyd hinträgt. Es erklärt sich ebenso daraus, dass bei der Destillation neben Zinkdämpfen fortwährend Kohlenoxyd auftritt. Wenn irgendwo dennoch Zinkdampf mit der Kohlensäure sich zu Zinkoxyd umsetzt, so wird dieses bei seiner losen Beschaffenheit leicht wieder reducirt.

---

[1]) Dieser und alle folgenden mit (S.) bezeichneten Versuche sind von R. Smith im Laboratorium des Verfassers ausgeführt.

Reduction des Zinkoxyds durch Wasserstoff. A. Dick machte folgende Beobachtungen darüber im Laboratorium des Verfassers:

Man leitete einen Strom von Wasserstoff, zuerst um ihn völlig vom Wasser zu befreien, durch Schwefelsäure, dann nacheinander über Chlorcalcium und trockenes Aetzkali, dann durch ein rothglühendes, hartes Glasrohr über Zinkoxyd. Anfangs schien sich das Oxyd zu verflüchtigen, indem metallisches Zink nur in kleinen Mengen auftrat; als man aber den Wasserstoffstrom verstärkte, so stellte sich lebhafte Reduction ein. In dem gebildeten Zinkdampf war jedoch fortwährend Zinkoxyd als ein weisser Sublimat bemerklich, offenbar entstanden durch Einwirkung des bei der Reduction gebildeten Wassers. Das metallische Zink verdichtete sich in den kälteren Theilen des Rohres in Tropfen, und obwohl diese aus verhältnissmässig reinem Zink bestanden, so lösten sie sich doch unter Aufbrausen in verdünnter Schwefelsäure. Wie schon Deville[1]) beobachtete, findet unter diesen Umständen bei einem schwachen Strom von Wasserstoff im Endresultat keine Reduction statt, die Wirkung beschränkt sich lediglich darauf, dass das Zinkoxyd von einer Stelle des Rohrs durch unmittelbar aufeinander folgende Reduction und Oxydation auf eine andere übertragen wird, wobei es sich in wohl ausgebildeten Krystallen absetzt; nur bei einem starken Strom von Wasserstoff tritt bleibend metallisches Zink auf. Bei dieser Erscheinung dürfte die sogenannte Massenanziehung nicht so ganz wegfallen, wie Deville meint, der das in Rede stehende Verhalten ausschliesslich durch die Annahme verschiedener Temperaturen in der Art erklärt, dass ein rascher Gasstrom eine Abkühlung zur Folge habe, welche bei dem langsamen Strom nicht stattfinde, und dass sich das Spiel der Verwandtschaften nach Maassgabe der Temperaturen in dem einen und anderen Fall umkehre.

Schwefel und Zinkoxyd zersetzen sich gegenseitig in der Art, dass Schwefel-Zink und schweflige Säure gebildet wird.

Eisen reducirt das Zinkoxyd bei hoher Temperatur unter Entwickelung von Dämpfen von metallischem Zink.

Das Verhalten des Zinkoxyds zur Kieselerde. (S.) Bei den folgenden Versuchen hatte man die directe Bildung von kieselsaurem Zinkoxyd im Auge. Man erhitzte einige Mischung von Zinkoxyd mit einem sehr reinen und feinen australischen Quarzsand.

---

[1]) Annal. d. Chim. et de Phys. [3.] T. XLIII, p. 479.

Verhältniss der Mischung.	Menge des angewendeten Zinkoxyds	Sandes
1. ZnO, SiO_3	200 Grm.	+ 230
2. $2ZnO, SiO_3$	240 „	+ 138
3. $3ZnO, SiO_3$	240 „	+ 92
4. $3ZnO, 2SiO_3$	180 „	+ 138

1. Die Probe wurde 5 Stunden lang in einem Cornwalltiegel in der Muffel einer der Weissglühhitze nahen Temperatur ausgesetzt. Der Inhalt war gefrittet. Als man ihn zerrieb und unter denselben Bedingungen wie das erstemal glühte, so erhielt man ein stärker gefrittetes, aber doch ungeschmolzenes Product.

2. Bildete bei gleicher Behandlung wie Nr. 1 eine ebenfalls, aber schwächer gefrittete Masse.

3. Verhielt sich ebenso, der Grad der Frittung war zwischen dem von 1 und 2.

4. Gab unter denselben Umständen erhitzt wie Nr. 1, aber nur $3^1/_2$ Stunde lang, eine leicht gefrittete, zwischen den Fingern zerreibliche Masse von gelblichweisser Farbe.

Man glühte ein Stück aus dem mittleren Theile von jeder der drei vorhergehenden Proben 2 Stunden lang in der Muffel, in einem in einen Thontiegel eingesetzten dünnen Platintiegel bei strenger Weissglühhitze, wobei der Thontiegel erweichte und zusammenging. Dasselbe fand statt in dem Devill'schen Ofen, mit dem Unterschiede, dass das Platin, wahrscheinlich in Folge der Einwirkung von Zinkdämpfen durch die reducirenden Gase, in Fluss kam. Nach dem Weissglühen war die Probe Nr. 1 unverändert, Nr. 2 geschmolzen, aber etwas porös, undurchsichtig, an den Kanten durchscheinend, auf dem Bruche glasglänzend weiss, mit einem leichten Stich ins Gelbe; Nr. 3 ähnlich wie Nr. 2, aber mehr durchscheinend, und von grünlich gelber Farbe.

Sämmtliche drei Proben gelatinirten mit Salzsäure, es war also in jedem Falle Zinksilicat gebildet worden. Dass sich das Zinkoxyd in der Glasfabrikation gebrauchen lässt, ist bekannt, und insbesondere durch die Versuche, die man damit in Frankreich angestellt, und durch die in der grossen Ausstellung zu London 1851 producirten Glassorten aus Zink, Erden und Alkalien dargethan.

Unter denselben Umständen, wie diese drei Proben schmolz das natürliche kieselsaure Zink zu einer undurchsichtigen steinartigen Masse mit graugrüner Farbe.

Verhalten des kieselsauren Zinks zur Kohle. (S.)

1. 20 Grm. künstlichen kieselsauren Zinks in obiger Weise nach der Formel Nr. 2 (s. o.) dargestellt, wurde fein zerrieben, und mit 5 Grm. Holzkohle vermischt. Diese Mischung brachte man in einen kleinen, be-

deckten mit Kohle gefütterten Tiegel, den man in einen zweiten Graphittiegel einsetzte, und füllte den Zwischenraum zwischen beiden Tiegeln mit Anthracitpulver aus. Durch Glühen in der Weissglühhitze 1 Stunde lang erhielt man eine leichte, zerreibliche, poröse Masse von gleichem Volumen wie die Mischung, welche jedoch nicht mit Salzsäure gelatinirte. Als man diese Masse mit kohlensaurem Kali und Natron aufschloss, liess sich keine Spur von Zink darin nachweisen, nur etwas Eisen und Kohlenstoff. Nach der Voraussetzung einer vollständigen Reduction des Zinks sollte der Rückstand 5,54 Grm. wiegen, er wog jedoch in Wirklichkeit 6,3 Grm., ein Unterschied, welcher wahrscheinlich auf Rechnung von jenem Rückhalt an Eisenoxyd und Kohle zu setzen ist.

2. Man behandelte ganz in derselben Weise und in demselben Gewichtsverhältnisse natürliches kieselsaures Zinkoxyd mit Kohle. Der Glührückstand wog 6,5 Grm., ein Gewicht, welches durch Glühen an der Luft, also durch Verbrennen eines kleinen Rückhalts von Kohle auf 5,1 zurückging. Auch diese Probe gelatinirte mit Salzsäure nicht, und erwies sich völlig frei von Zink. Eine Wiederholung dieses Versuchs führte genau zu demselben Resultate.

3. Man glühte 50 Grm. natürliches kieselsaures Zink unter gleichen Bedingungen wie vorher, aber ohne Beimischung von Kohle in dem blossen Kohlenfutter des Tiegels. Die Masse erschien nach dem Glühen porös, äusserlich etwas schlackenartig, wog 13,86 Grm. und erwies sich vollständig zinkfrei.

4. Als man wiederum unter den gleichen Umständen 130 Grm. natürliches, kieselsaures Zink, aber nicht gepulvert, sondern in erbsengrossen Stücken erhitzte, zeigten sich diese etwas zusammengebacken an den Kanten, wogen 44 Grm., waren aber zinkhaltig. Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass das Zinksilicat auch ohne Beimischung von Kohlen in fein zertheiltem Zustande von der Wand des Kohlentiegels aus reducirt wird.

Zinksilicat mit Kalk und Kohle. (S.) Natürliches Zinkoxyd aus den Vereinigten Staaten, welches nach einer der damit angestellten Analysen sich bis auf eine Spur von Eisen rein erwies, wurde mit gleichen Theilen Kalk und $^2/_5$ Holzkohlen gemischt, und im Kohlentiegel der höchsten Temperatur eines Eisenprobirofens ausgesetzt. Das Glühproduct gelatinirte mit Salzsäure unter Entwickelung von etwas Schwefelwasserstoff, enthielt jedoch kein Zink.

Zinkoxyd und Borsäure. (S.) Als man beide Körper in folgenden Verhältnissen

Verhältniss der Mischung	Menge des (der) angewendeten Zinkoxyds	Borsäure
1. ZnO, BO_3	200 +	175
2. $2ZnO, BO_3$	240 +	105
3. $3ZnO, BO_3$	240 +	70
4. $3ZnO, 2BO_3$	240 +	140

innig mischte, und in bedecktem Platintiegel $^1/_2$ Stunde lang in der Muffel der Rothglühhitze aussetzte, so kam die Mischung in Fluss, und konnte in eiserne Formen gegossen werden. Nr. 1 erstarrte darin zu einem farblosen, durchsichtigen, etwas opalescirenden Glas von nicht krystallinischem, muscheligem Bruch; Nr. 2 zu einer weissen, glasigen, krystallinischen, durchsichtigen Masse von perlmutterartigem Ansehen und grossblättrigem Bruch; Nr. 3 zu einer festen, glasartigen, blassgelben, in Massen undurchsichtigen, aber an den Kanten durchscheinenden Masse von ebenfalls perlmutterartigem, aber weniger grossblättrigem Bruch; Nr. 4 gab ein schönes, völlig durchsichtiges, farbloses Glas ohne alles krystallinische Gefüge.

Als man 240 Grm. Zink, 69 Grm. feinen Sand und $17^1/_2$ Grm. geschmolzene Borsäure (entsprechend 5,3 Proc. nach der Formel $3(3ZnO, SiO_3) + 3ZnO, BO_3$) mischte, und in bedecktem Platintiegel in der Muffel glühte, so erhielt man eine Fritte, die man unter denselben Bedingungen $^1/_2$ Stunde der Weissglühhitze aussetzte. Das Product war vollkommen geflossen und erstarrte zu einer weissen, durchsichtigen Masse von grossblättrigem, perlenartigem oder vielmehr diamantglänzendem Bruch.

Zinkoxyd und Thonerde. (S.) Durch Erhitzen einer innigen Mischung von Zinkoxyd und wasserfreien Thonerde, im Verhältnisse wie 1 Aequivalent zu 6, in einem im Thontiegel eingesetzten Platintiegel im Feuer des Deville'schen Ofens (wobei der Thontiegel stark erweichte) sinterte die Mischung zu einer dichten, grauen, steinigen Masse zusammen, welche Flintglas ritzte.

Zinkoxyd und Bleioxyd. Zinkoxyd, mit seinem 8fachen Gewicht Bleiglätte erhitzt, giebt ein dünnflüssiges, undurchsichtiges, blassgelbes, wie Bleiglätte krystallisirtes Product. Mit dem 6- oder 7fachen Gewicht Bleiglätte erhitzt, entsteht nur eine dickflüssige Masse [1]).

Zinkoxyd und fixe kohlensaure Alkalien geben, wenn das Zinkoxyd $^1/_5$ vom Gewicht der Mischung nicht überschreitet, bei einer hohen Temperatur (50° Wedgw.) eine vollkommen flüssige, homogene, krystallinische, durchsichtige und farblose Masse [2]).

Zinkoxyd und Cyankalium. (S.) Zinkoxyd mit einem starken Ueberschuss von Cyankalium in einer zugeschmolzenen Röhre von hartem Glas der höchsten Temperatur einer Löthrohrflamme ausgesetzt,

---

[1]) Berthier, T. I, p. 515. — [2]) Das. II, 567.

schmolz zu einer gelben Masse, ohne dass an dem ausgezogenen Ende der Glasröhre Zinkdämpfe entwichen.

Schwefelzink, ZnS. Aus auflöslichen Zinksalzen mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkalien niedergeschlagen, bildet das Schwefelzink ein amorphes, weisses Pulver, welches in verschlossenen Gefässen unter Angabe von Wasser eine blassgelbe Farbe annimmt. Einer strengen Weissglühhitze ausgesetzt, bei welcher Schmiedeeisen schmilzt, ballt es sich zusammen, und wird krystallinisch, ohne im praktischen Sinne des Worts schmelzbar zu sein. Wenn man in einem rothglühenden Tiegel eine Mischung von feinzertheiltem Zink und Schwefel einträgt, so verbinden sie sich unter Feuererscheinung, aber die Verbindung bleibt insofern unvollständig, als ein Theil des Metalls von dem Anfangs gebildeten, unschmelzbaren Schwefelzink eingehüllt wird. Eine Mischung von Zinkspänen und Zinnober, rasch einer starken Glühhitze ausgesetzt, verpufft wie brennbare Substanzen und Salpeter, indem sich Schwefelzink bildet und reducirtes Quecksilber verflüchtigt. Bei niederer Temperatur, also langsamer Erhitzung, sublimirt der grösste Theil des Zinnobers. Erhitzt man Zinkfeilicht oder granulirtes Zink mit einem höheren Schwefelkalium, so bildet sich, sobald das letztere zum Fluss kommt, Schwefelzink unter lebhaften Feuererscheinungen.

Zinkblende scheint bei sehr hohen Temperaturen nicht völlig beständig zu sein. Als man (S.) 200 Grm. Zinkblende von Laxey, völlig frei von Gangart, in einem kleinen Tiegel von Stourbridgethon $1^1/_2$ Stunden bei Kokesfeuer und sehr hoher Temperatur im Deville'schen Ofen erhitzte, so zeigte sie sich zwar nicht geschmolzen, aber fest zu einer Masse zusammengebacken, und hatte 9 Grm. an Gewicht verloren. Der obere Theil des Tiegels sowie der Deckel waren mit einem dunklen, krystallinischen, etwas metallglänzenden Anflug überzogen. Gefälltes Schwefelzink wurde in einem kleinen bedeckten Thontiegel eingefüllt, dieser in einen bedeckten Graphittiegel eingesetzt, und 1 Stunde lang bei der stärksten Hitze des Eisenprobirofens geglüht. An dem oberen Theil des inneren Tiegels, an der Deckelfuge, hatte sich ein Ring einer vollkommen krystallinischen, durchsichtigen Masse von schönbrauner Farbe abgesetzt, im Glanze vollkommen der Blende gleich. Die Masse im Tiegel selbst war etwas porös, vollkommen krystallinisch, von lichtbrauner Farbe und ebenfalls vom Glanze der Blende. Diese Masse hatte sich stark von den Wänden des Tiegels abgezogen, welche stark angegriffen und mit einem dunkelbraunen Glas überzogen waren. An der inneren Oberfläche des eisernen Tiegels sassen sehr kleine, glänzende, braune, durchsichtige Krystalle in Gestalt von scharfen, sechseitigen Prismen mit Endflächen, eine Form, welche dem Zinkoxyd und nicht dem Schwefelzink entspricht. Nach Breithaupt[1]) indessen sind beide, und mit ihnen das sogenannte

[1]) Berzelius' Jahresber. Bd. XX, S. 84.

Zinkoxysulphid isomorph, welches sich als Ofenbruch vorfindet. Bei einem anderen Versuch, wo man zerriebene Zinkblende in einem mit einer feuerfesten Platte bedeckten und lutirten Thontiegel erhitzte, erschien die untere Fläche der Deckplatte mit sehr zahlreichen, kleinen, glänzenden Krystallen angeflogen, mit wenigen dazwischen gesäeten, glänzenden dunkelbraunen glasigen Kügelchen. Die Bedingungen, unter denen sich jene sechsseitigen Prismen bilden, sind nicht genau festgestellt. Dass Zinkblende in den Hochöfen sublimirt, ist bereits bei einer anderen Gelegenheit angeführt worden.

Schwefelzink und andere Schwefelmetalle. Nach Berthier verbindet sich das Schwefelzink, obwohl nicht ganz leicht, mit den meisten anderen Schwefelmetallen; diese Verbindungen sind strengflüssig. Er fand, dass bei der Temperatur von 60° Wedgw. folgende Mischungen zwar etwas erweichen und zusammenbacken, aber nicht schmelzen:

	a.	b.	c.	d.
Schwefelzink . . .	1	1	1	1
Schwefeleisen . . .	1	—	1	—
Schwefelblei	—	1	1	—
Schwefelantimon . .	—	—	—	2

Schwefelzink ist, wie man sich aus dem über die Kupfergewinnung Gesagten erinnert, ein Bestandtheil sehr vieler Kupfersteine, die es etwas strengflüssiger macht, wie dies unter anderen bei den „*skumnas*“ von Atvidaberg der Fall war.

Schwefelzink bei Zutritt der Luft erhitzt. Erhitzt man feinzertheiltes Schwefelzink bei mässiger Rothglühhitze unter Luftzutritt, so entwickelt sich schweflige Säure unter Entstehung von Zinkoxyd und schwefelsaurem Zinkoxyd. Das letztere wird bei höherer Temperatur ebenfalls noch zersetzt, so dass zuletzt nur Zinkoxyd im Rückstand bleibt. In der starken Rothglühhitze zersetzt sich daher das schwefelsaure Zinkoxyd vollständig. Die Schwefelsäure wird grösstentheils in schweflige Säure und Sauerstoff zersetzt; nur wenig entwickelt sich unzersetzt als sichtbarer Rauch. Der Rückstand besteht aus Zinkoxyd, welches nur Spuren von Schwefelsäure enthält. Deville[1]) empfiehlt daher dieses Salz als ein Ersatzmittel des Braunsteins zur Entwickelung von Sauerstoff.

Gegenwärtig ist die Blende ein Hauptrohmaterial zur Gewinnung des Zinks, indem man sie so vollständig als möglich durch Rösten in Oxyd verwandelt. Sie bietet dabei manche Schwierigkeiten, aber auch den Vortheil, nicht leicht zu erweichende Klumpen zu bilden, so dass man gleich im Anfang mit höheren Hitzgraden vorgehen kann.

---

[1]) Annal. de Chim. et de Phys. [3.] T. LXI, p. 123.

Schwefelzink und Zinkoxyd in der Hitze. Nach Berthier zersetzen sich beide Körper nicht miteinander, und verbindet sich im Gegentheil das Oxyd mit den Schwefelmetallen in allen Verhältnissen zu Verbindungen, welche in strenger Hitze schmelzen. Kersten fand in Freiberg einen Ofenbruch, nach der Formel $ZnO + 4ZnS$ zusammengesetzt, von hellgelber Farbe, blätterig und diamantglänzend, darunter durchsichtige sechsseitige Prismen von $^3/_4$ Zoll Länge. Schon Berzelius[1]) bemerkt jedoch, dass von dem Ergebnisse der Analyse jene Formel nicht mit Sicherheit abgeleitet werden kann.

Bei nachfolgenden Versuchen (S.) wurden die Tiegel mit gepulverter, fest eingestampfter Zinkblende gefüllt, mit aufgekittetem Deckel versehen und $^1/_2$ Stunde lang einer strengen Hitze ausgesetzt. Die Zinkblende backt alsdann stark zusammen, so dass leicht Vertiefungen in ihrer Masse eingeschnitten werden können.

Man war genöthigt, in solchen mit Blende gefütterten Tiegeln zu arbeiten, weil die Thonmasse zu leicht von Zinkoxyd angegriffen wird.

1. Man brachte in eine solche Vertiefung 40 Grm. Zinkoxyd und füllte den übrigen Raum mit Blendepulver aus; der so hergerichtete Tiegel wurde in einen bedeckten Graphittiegel eingesenkt, und 1 Stunde lang der Weissglühhitze ausgesetzt. Nach dem Erkalten fand sich der vor dem Glühen mit Zinkoxyd angefüllte Raum gänzlich leer und an dem Boden nach abwärts vergrössert, während sich die Substanz des Thontiegels blau gefärbt hatte.

2. Man mischte 20 Grm. Zinkoxyd mit 72 Grm. Blende ($ZnO + 3ZnS$) und behandelte die Mischung wie vorher. Man fand nach dem Glühen in der Höhlung des mit Blende gefüllten Tiegels einen leichten, porösen, blendeähnlichen Rückstand im Gewicht von 60 Grm. Die Zersetzung, nach der Formel $2ZnO + 6ZnS = 3Zn + SO_2 + 5ZnS$, verlangt einen Rückstand von 60 Grm. Schwefelzink, also die gefundene Menge.

3. Ein Gemisch von 40 Grm. Zinkoxyd und 48 Grm. Schwefelzink ($ZnO + ZnS$) gab in gleicher Weise erhitzt einen 22 Grm. schweren Rückstand von der Beschaffenheit wie in Nro. 2; er sollte nach der Theorie, eine ähnliche Reaction wie dort vorausgesetzt, 24 Grm. wiegen.

4. Ein Gemisch von 40 Grm. Oxyd und 24 Grm. Blende ($ZnO + ZnS$) gab nach gleicher Behandlung wie vorhin einen Rückstand von 42 Grm., welchem Ammoniak nur eine Spur von Zinkoxyd entzog. Bei diesem Versuche befanden sich die Bestandtheile des Gemisches genau in dem Verhältnisse, dass der Schwefel des einen und der Sauerstoff des andern gerade zu schwefliger Säure aufgehen. Im Ganzen genommen also zeigen die beschriebenen Versuche, dass Schwefelzink und Zinkoxyd sich in höherer Temperatur gerade so zersetzen, wie dies bei den entsprechenden Kupferverbindungen der Fall ist. Nach jedem Versuche fand man die

[1]) Berzelius, Jahresber. Bd. X, S. 119.

innere Fläche des Deckels mit kleinen, glänzenden Krystallen von bald hell- bald dunkelbrauner Farbe bedeckt.

Schwefelzink und Kohlenstoff. (S). Beim Glühen des Schwefelzinks mit Kohle oder in Kohlen gefütterten Tiegeln verschwindet es vollkommen, oder hinterlässt höchstens, wenn es eisenhaltig war, einen Rückhalt von zinkfreiem Schwefeleisen.

Schwefelzink und andere Metalle. (S). Eisen. Bei heller Rothglühhitze wird die Blende von Eisen vollständig zersetzt, das Zink verflüchtigt sich unter Hinterlassung eines Rückstandes von Schwefeleisen. — Als man 96 Grm. gepulverte Blende mit 116 Grm. fein gekörntem Zinn (also gleiche Aequivalente) $^1/_2$ Stunde lang in einem Tiegel der hellen Rothglühhitze aussetzte, erhielt man einen mit Schwefelmetall bedeckten König. Der letztere war zinkhaltig, wog 14,5 Grm., war härter als Zinn, und liess sich unter dem Hammer nicht ohne Kantenrisse abplatten; der Bruch war krystallinisch körnig und nahezu von der Farbe des Zinns. Der Stein wog 11 Grm., er war hart, spröde, von feinkörnigem Bruch und eisengrauer Farbe. Dem Gewicht beider Producte nach muss sich viel verflüchtigt haben, sowohl Zink wie Zinn; ersteres wahrscheinlich als Schwefelverbindung. Der Tiegel war unzerfressen und hatte nichts durchgelassen. Bei der Wiederholung des Versuchs mit einer grösseren Quantität der Mischung in demselben Verhältniss und bei $^3/_4$ Stunden langem Glühen war das Resultat durchaus ein ähnliches. Eine Mischung von 144 Grm. Blende mit 120 Grm. Antimon (d. i. 3 Aequivalent zu 1) im Thontiegel bei der hellen Rothglühhitze $^1/_2$ Stunde lang geglüht, gab eine zusammengebackene, stark zusammenhängende Masse von 244 Grm. an Gewicht, so dass der Verlust nur 19 Grm. betrug. Auf dem Bruch erschien das Schmelzproduct als ein Gemisch von Blendetheilchen mit einem wohlgeflossenen, von dem Antimon nicht verschiedenen Metall. Es scheint also nicht, dass Antimon das Schwefelzinn zersetzt, wie auch die Wiederholung des Versuchs bestätigte. — Eine Mischung von 192 Grm. Blende mit 416 Grm. feinzertheiltem Blei wurde in einem Thontiegel $^3/_4$ Stunden lang der hellen Weissglühhitze ausgesetzt. Man erhielt eine unvollkommen geflossene bröcklige, harte, spröde, gross krystallinische, dunkelbleigraue Masse von Metallglanz. Sie war gänzlich frei von metallischem Blei. Dabei hatte der Inhalt die innere Fläche des Tiegels stark angegriffen. In Bezug auf das Verhalten des Kupfers zur Zinkblende wurden folgende zwei Versuche angestellt, wobei die nachstehende Mischung

	Verhältniss der Mischung	Menge der (des) angewendeten Blende von Laxey		feinzertheilten Kupfers
1.	ZnS, 2 Cu	48	+	64
2.	ZnS, 4 Cu	48	+	128

in gewöhnlichen Thontiegeln $^1/_2$ Stunde in Weissglühhitze behandelt wurde. Es entstand bei Nro. 1 ein Metallkönig, mit Schwefelmetall bedeckt; jener dem Kupfer in Farbe und jeder Beziehung gleichend, wog 15 Grm., dieses hatte das Ansehen des Schwefelkupfers und wog 67 Grm. Bei Nro. 2 erhielt man ebenfalls einen Metallkönig von 85 Grm., in Bruch und Farbe dem Messing gleich, und einen Stein vom Ansehen des Halbschwefelkupfers, 71 Grm. schwer. Es folgt daraus, dass das Schwefelzink von dem Kupfer zersetzt wird, wobei natürlicher Weise die beim Kupfer zurückbleibenden Quantitäten Zink sehr mit der Temperatur wechseln.

Der Wasserstoff hat auf das Schwefelzink nach Berthier's[1]) Beobachtungen keine Einwirkung.

In Bezug auf die Einwirkung des Wasserdampfes auf Schwefelzink beobachtete Regnault, dass, wenn man letzteres oder Blende in einem Glasrohre in einem Strome von Wasserdampf erhitzt, sich etwas Schwefelwasserstoff entwickelt, aber so wenig, dass die Blende selbst nach 2 Stunden ihr Ansehen so gut wie nicht geändert hatte. Als man aber eine strengere Hitze und zu diesem Zwecke eine Porzellanröhre anwendete, so erfolgte eine vollkommene Entschwefelung der Blende unter Absatz von seidenartigen Zinkoxydmassen.

Schwefelzink und Kohlensäure. (S). Als man über Blende in erbsengrossen Stücken in einem Porzellanrohre bei der Rothglühhitze Kohlensäure 2 Stunden lang streichen liess, und das Gas über Quecksilber aufsammelte, so wurde dies vollständig von Kali absorbirt, und hatte mithin keine Einwirkung stattgefunden.

Schwefelzink und Kupferoxydul. (S). Man glühte die folgenden Mischungen $^1/_2$ Stunde lang bei starker Rothglühhitze in Thontiegeln:

	Verhältniss der Mischung	Menge der (des) angewendeten Blende von Laxey		Kupferoxyduls
1.	ZnS, 2 CuO	120	+	200
2.	ZnS, 3 CuO	144	+	360

Das Product von Nro. 1 bestand aus einem Metallkönig, einer Schicht Schwefelmetall, bedeckt von einer ringförmigen Schicht einer schwarzbraunen glasigen Schlacke. Der Metallkönig hatte das Ansehen des Kupfers, einen matten Bruch und wog 70 Grm.; der Stein von weicher Beschaffenheit, blaugrauer Farbe, feinkörnigem Bruch, Mooskupfer enthaltend, löste sich leicht von der Tiegelwand, und wog 106 Grm. Das Resultat Nro. 2. war ähnlich, nur dass das Gewicht des Metalls 201 Grm. und das des Steins 30 Grm. betrug.

[1]) Annal. d. Mines. [3.] T. XI, p. 46.

Schwefelzink und Bleioxyd zersetzen sich gegenseitig, so dass die beiden Elemente der Zinkverbindung oxydirt werden, das eine zu Zinkoxyd, das andere zu schwefliger Säure. Nach Berthier[1]) bedarf es der 25fachen Gewichtsmenge des Zinkoxyds an Blei, wenn das gebildete Zinkoxyd sich vollkommen in Fluss auflösen soll. Bei diesem Verhältniss ist die erfolgende Schlacke glasig, harzbraun, in Olivenfarbe gehend, an den Kanten durchscheinend, und werden dabei 28 Proc. Blei reducirt.

Als Berthier eine Mischung von 24,08 Grm. Blende und 55,78 Grm. Bleiglätte (1 Aequivalent : 2) stark erhitzte, so erfolgten 29,2 Grm. schwarzgraues Hartblei, welches 1,8 Proc. Schwefel und 0,8 Proc. Zink nebst Eisen enthielt. Ueber dem Metallkönig befand sich eine eigenthümliche, aus Schwefel, Schwefelzink und Schwefelblei nebst den Oxyden dieser Metalle bestehende Masse.

Schwefelzink und Manganüberoxyd werden nach Berthier in der Weissglühhitze unter Entwickelung von schwefliger Säure zersetzt, wobei Zinkoxyd und Manganoxydul zurückbleiben. Im Laboratorium des Verfassers zur genaueren Feststellung dieser Reaction angestellte Versuche misslangen, weil die Tiegel nicht gehörig widerstanden.

Schwefelzink und Alkalisalze. Salpeter mit Schwefelzink erhitzt, verwandelt dieses bei energischer Einwirkung in Zinkoxyd, indem er selbst zu schwefelsaurem Salz wird. — Nach Berthier wirken kohlensaure Alkalien in der Rothglühhitze auf Schwefelzink unter Aufbrausen ein, ohne Entwickelung von metallischem Zink; man erhielt dabei ein wohlgeflossenes, homogenes, undurchsichtiges Schmelzproduct von hellbrauner Farbe. Schmilzt man gleiche Elemente von kohlensaurem Natron und Schwefelzink, so enthält das Product Zinkoxyd, schwefelsaures Zinkoxyd und Schwefelnatrium; da jedoch der Schwefel des letzteren mehr beträgt, als in dem einfachen Schwefelnatrium, so hat sich wahrscheinlich ein Theil des Zinks auf Kosten der Kohlensäure unter Bildung von Kohlenoxyd oxydirt.

Schwefelzink und Kalk. Nach Berthier[2]) findet allerdings in der Glühhitze zwischen beiden Körpern eine Zersetzung statt, aber nur in Gegenwart von Kohlenstoff, wobei die Menge des verflüchtigten Zinks von der Temperatur abhängt. Als er gleiche Aequivalente von beiden, d. h. 6,32 Grm. kohlensauren Kalk und 6,03 Grm. Schwefelzink bei einem sehr hohen Hitzgrade (150° Wedgw.) in kohlengefütterten Tiegeln glühte, so wurden mehr als $^5/_6$ des Zinks verflüchtigt, unter Hinterlassung eines schwammigen, zerreiblichen Rückstandes von krystallinischem Korn und gelblich weisser Farbe, welcher nur 4,6 Grm. wog und wenig Schwefelzink enthielt. Dieses Resultat erklärt indessen nicht die Nothwendigkeit der Gegenwart des Kohlenstoffs, welcher schwefelsaures Zink in der Hitze

[1]) Tr. d. Essays T. I, p. 403. [2]) Tr. d. Essays T. II, p. 570.

reducirt. Als man (S.) 35 Grm. sehr reine Blende (von 66 Proc. Zink) mit gleichen Theilen Kalk gemengt im Kalktiegel, der wiederum durch eine Zwischenlage von Kalk in einem Graphittiegel eingesetzt war, eine Stunde lang in der höchsten Hitze des Eisenprobirofens glühte, so erhielt man auf dem Boden des Tiegels eine hellbraune, sehr poröse, unvollkommen geschmolzene Masse, die sich von den Tiegelwänden abgezogen hatte, aber von unten fest an dem Kalk anhing. Sie wog 27 Grm., gab an heisses Wasser etwas lösliches Schwefelmetall ab und löste sich in Salzsäure unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, während die Säure etwas Zink aufnahm.

Zink und Kohlenstoff. Nach der gewöhnlichen Angabe enthält das käufliche Zink immer Kohlenstoff. Eliot und Storer haben diesen Punkt mit Genauigkeit untersucht; in manchen Zinksorten misslang es gänzlich, selbst eine Spur von Kohlenstoff nachzuweisen, während bei anderen Sorten der bei auflösenden Säuren bleibende Rückstand allerdings nur äusserst schwache Spuren von Kohlenstoff enthielt. Durch Erhitzen von Cyanzink in geschlossenen Gefässen soll allerdings eine Verbindung von Zink und Kohlenstoff gebildet werden.

Zink und Phosphor. Trägt man Phosphor in schmelzendes Zink ein, so verbinden sich beide Elemente. Wenn man nach H. Rose ein Gemisch von 2 Thln. Zink und 1 Thl. Phosphor in einer geschlossenen Glasretorte erhitzt, so erhält man ein metallglänzendes Sublimat von silberweisser Farbe und glasartigem Bruch. Von phosphorhaltigem Zink wird angegeben, dass es Farbe und Glanz des Bleies besitze, etwas dehnbar sei, beim Feilen den Geruch nach Phosphor entwickle und nahezu bei derselben Temperatur wie das Zink schmelze. Nach der Beobachtung des Verfassers tritt eine Verbindung beider Elemente aber ohne Feuererscheinung ein, wenn man eine innige Mischung aus gleichen Antheilen feinzertheiltem, amorphem Phosphor und zertheiltem Zink erhitzt, wobei eine dunkelgraue, zusammengebackene Masse entsteht, welche bei der Rothglühhitze nicht in Fluss kommt; sie entwickelt mit Salzsäure sich nicht freiwillig entzündendes Phosphorwasserstoffgas. Wenn man phosphorhaltiges Zink anhaucht, so entwickelt sich ein starker Geruch nach diesem Gas; erhitzt man es vor dem Löthrohre, so entzündet es sich mit Flamme und brennt fort wie Zunder. Phosphor scheint die Schmelzbarkeit des Zinks in auffallender Weise zu vermindern. Im Jahre 1848 nahm Parkes ein Patent, unter anderen auf Versetzen des Zinks und seiner Legirungen mit Phosphor, wodurch sich der Glanz des Zinks (wahrscheinlich wegen Beseitigung des Eisens durch Phosphor) sehr heben soll. Doch ist keine besondere praktische Anwendung dieses Verfahrens bekannt geworden.

Zink und Arsenik verbinden sich bei mässiger Hitze direct, doch weichen die Angaben über die Schmelzbarkeit des Products stark von

einander ab. Nach Berthier[1]) war die Legirung, wie man sie durch Erhitzen gleicher Theile beider Metalle in der Porzellanretorte erhält, eine graue, spröde Masse von körnigem Bruch, bei der Weissglühhitze schmelzend. Bei den eigenen Versuchen des Verfassers rieb dieser 132 Grm. Zink und 75 Grm. Arsenik (4 Aequivalent : 1) zusammen, und erhitzte sie in einer Glasröhre, wobei die Verbindung unter Erglühen eintrat. Es bildete sich eine zusammenhängende, nach dem Rohre geformte Masse, welche unter dem Hammer riss, und da, wo sie an dem Glase angelegen, eine glänzende Oberfläche zeigte. Ihr Bruch war ganz eigenthümlich, dunkelgrau von Farbe, kleinporig, von unregelmässigem Korn, dem Ansehen nach wie aus kleinen Theilen zusammengebacken ohne vollständige Schmelzung. Es gelang nicht, Theile dieser Masse im Thontiegel bei einer guten Rothglühhitze zu schmelzen; sie verflüchtigt sich aber bei hoher Rothglühhitze, wenn aus reinem Zink hergestellt, wahrscheinlich vollständig und ohne vorausgegangene Schmelzung. Bei einer Mischung von Zink mit 10 Proc. Arsenik in gleicher Weise behandelt, trat die Verbindung jedoch ohne sichtbares Erglühen ein und bildete sich ein dem vorigen sehr ähnliches Product, welches, obwohl ebensowenig geflossen, doch zäher war und unter dem Hammer sich abplattete, ohne stark zu reissen. — Geschmolzenes Zink nimmt den Arsenik leicht auf, und wird um so strengflüssiger, je mehr es davon aufnimmt. Phosphorhaltiges Zink entwickelt mit Salzsäure Schwefelwasserstoff, welcher bekanntlich eines der gefährlichsten Gifte ist.

Von den Zinkerzen.

Die Erze, welche für die gegenwärtige Zinkgewinnung am meisten Wichtigkeit besitzen, sind der edle Galmey, der Kieselgalmei und die Blende.

Der edle Galmey ist kohlensaures Zink, worin dieses letztere Metall jedoch meist durch Eisen, Mangan, Blei, Cadmium, Kupfer, Calcium, Magnesium mehr oder weniger vertreten ist; als reine Zinkverbindung würde er 52,02 Proc. Zink enthalten. Er kommt selten auf Gängen, meist auf Lagern und Stöcken vor, so in der Devonschen Formation zwischen Kalk und Schiefer (am Rhein und an der Maass), so im Muschelkalk (in Baden und in Schlesien), so endlich im Dolomit (Pennsylvanien in Amerika). Zu den bekannten Fundorten am Rhein, in Belgien, Schlesien und Kärnthen hat man neuerdings Gruben im nordwestlichen Spanien entdeckt, in Asturien, in der Nähe von Santander und Biscaja. — Der edle Galmey bricht in der Regel mit Eisenerzen, Kalkspath, Schwer-

[1]) Tr. d. Essays T. II, p. 572.

spath und dem nachher zu beschreibenden Kieselgalmei. Long[1]) fand in einem Galmei von Wiesloch in Baden:

Kohlensaures Zink	89,97
„ Cadmium	3,36
Kohlensauren Kalk	2,43
Kohlensaure Bittererde	0,32
Kohlensaures Eisenoxydul	0,57
Zinkoxyd	2,06
Wasser	0,35
Unlöslichen Rückstand	0,45
	99,51

Man sieht daraus, dass der gewöhnliche Begleiter des Zinks, das Cadmium, ungefähr 2 Proc. ausmacht. In den Analysen desselben Galmeis dagegen nach Riegel[2]) ist kein Cadmium aufgeführt. — Die früher ziemlich starke Förderung an diesem Zinkerz, die gegen Ende des vorigen Jahrhunderts in Derbyshire allein 1500 Tonnen betrug[3]), ist seit 1849 auf 285 Tonnen gesunken[4]).

Kieselgalmei oder Kieselzinkerz, ein gewässertes kieselsaures Zink, findet sich meist mit dem edlen Galmei zusammen, jedoch auch auf Erzgängen neben Bleierzen und Zinkblende. Er ist, der früher herrschenden Ansicht entgegen, nach welcher man ihn nutzlos über die Halde stürzte, zur Gewinnung des Zinks vollkommen tauglich. Nach einer Mittheilung von Brush wird neuerdings eine erhebliche Menge dieses Zinkerzes in den Vereinigten Staaten auf Zink verhüttet. Eine Probe des in Nordwales aus amerikanischem Kieselzinkerz gewonnenen Zinks war jedoch eisenhaltiger als die Beschaffenheit des Erzes erwarten liess, wahrscheinlich wegen Aufnahme von Eisen beim Umschmelzen etc.

Auch wasserfreies Kieselzinkerz kommt vor als sogenannter Williamit oder Hebetin mit 69 bis 71 Proc. Zinkoxyd.

Zinkblende. Im reinen Zustande, wo sie eine mineralogische Seltenheit ist, Einfach-Schwefelzink, mit einem Zinkgehalt von 67,03 Proc. Das specifische Gewicht einer Probe reiner Blende von New-Jersey in den Vereinigten Staaten war 4,063[5]). So, wie sie gewöhnlich bei der laufenden Förderung vorkommt, enthält die Blende andere Metalle, zunächst Cadmium, dann Eisen, auch Blei, Antimon und fast ohne Ausnahme Silber. Das Eisen beträgt von 1 Proc. bis zu mehr als 18 Proc.; Kupfer, wenn solches vorhanden nur Bruchtheile von Procenten Cadmium oft unter 1 zuweilen bis

---

[1]) Rammelsberg, Handb. d. Mineralchem. 1860, S. 1019. — [2]) Bischof, Lehrb. d. Chem. u. Phys. Geologie Bd. II, S. 1883. — [3]) Watson, Chem. Essay 1786, T. IV, p. 8. — [4]) Mineral Statistics of the Geol. Survey of Great Brit. 1860, p. 48. — [5]) Philosoph. Magaz. 1851, [4.] Bd. I, S. 23.

3 Proc.; Antimon fand Kuhlemann [1]) in schwarzer Blende von Clausthal zu 0,63 Proc., Silber bis zu 0,9 Proc.; Blende von Przibram enthielt bis 13 Loth, im Mittel 1 bis 3 Loth im Centner.

Die Blende findet sich im Gegensatze zu Galmei selten auf Lagern, in der Regel in Gängen, und meist mit anderen Schwefelmetallen (Kiesen). Dieses an vielen Orten Europas vorkommende Erz bildet gegenwärtig ein hochwichtiges Material der Zinkgewinnung, zu welcher es viel später als der Galmei zugezogen wurde.

Im Jahre 1859 wurden in Grossbritannien gegen 13000 Tonnen gefördert; auch Schweden ist reich daran, und die Gesellschaft der Vieille-Montagne hat Blendegruben in Angriff genommen. Ein weniger wichtiges Material, welches eine untergeordnete Rolle bei der Zinkgewinnung spielt, ist:

Das Rothzinkerz, ein von Mangan- und Eisenoxyd rothgefärbtes Zinkoxyd, kommt in Sussex im Staate New-Jersey, 50 Meilen von New-York in ungeheuren Lagerstätten vor, von denen im Jahre 1851 eine Probe von 160 Ctr. in einem einzigen Stück in London ausgestellt war. Das Vorkommen ist ein regelmässiges Lager von 9 Fuss Mächtigkeit auf Gneis und unter Kalk. Im Liegenden befindet sich ein 12 Fuss mächtiges Lager einer Masse aus kleinen, in Rothzinkerz eingekneteten Krystalle von Franklinit, einem aus Zinkoxyd, Eisenoxyd und Manganoxyd bestehendem Mineral. Mit Rothzinkerz werden die Zinkweiss-Hütten in der Nähe der Lagerstätte zu Newark betrieben, auch hat man auf das Vorkommen dieses Erzes in New-Jersey neuerdings eigene Zinkwerke begründet.

Der Mangangehalt des Rothzinkerzes schwankt nach den vorhandenen Analysen von Spuren bis zu 12 Procent. Es enthält Spuren von Arsenik und verwandelt sich an der Luft oberflächlich zu kohlensaurem Zink.

Vom Probiren der Zinkerze.

Die Erze, welche beim Probiren in Betracht kommen, sind der Galmei und die Blende, beide im rohen und gerösteten Zustande, das Rothzinkerz und das Kieselzinkerz.

1. Auf trockenem Wege.

Die einzige früher gekannte und geübte Probe bestand darin, dass man das Erz mit Kohle oder sonst reducirenden Zusätzen der Glühhitze unterwarf, und den dabei stattfindenden Verlust als Zink in Rechnung brachte. Bei ganz reinen Erzen ist dieser Weg nicht so ungenau, wenn sie sonst kein flüchtiges Metall enthalten. Zur Ausführung der Probe, wozu

[1]) Zeitschr. f gesammte Naturw. Bd. VIII, S. 499.

man noch hier und da Anlass findet, bedient man sich am besten eines mit Kohle gefütterten Tiegels, worin man das abgeröstete Erz $^1/_2$ Stunde lang glüht. Nachdem man den Rückstand aus dem Kohlentiegel genommen, glüht man ihn ein zweites Mal, um die anhängende Kohle zu zerstören, indem man jedesmal den Gewichtsverlust bestimmt, und von diesem Gewichtsverlust den Aschengehalt der zugesetzten Reductionskohle abrechnet. Der so corrigirte Gewichtsverlust repräsentirt den Gehalt des Erzes an Zinkoxyd. Es sei z. B. 50 Grm. Galmei in Arbeit genommen worden:

Gewicht der Probe nach der Röstung	33,50
Der geröstete Galmei nach dem Glühen mit Kohle im Kohlentiegel, nach Abzug der Kohlenasche . . .	10,30
Gewichtsverlust, entsprechend an Zinkoxyd	23,20
Davon ab an Sauerstoff	4,64
Bleiben für metallisches Zink	18,56

oder 37,12 Proc.

Wenn viel Eisen vorhanden ist und die Temperatur sehr hoch geht, so kann möglicher Weise das Resultat durch Reduction von Eisen unrichtig werden. Ein Gehalt an Blei (-glanz) verwandelt sich bei der Röstung in Bleioxyd und schwefelsaures Blei, welche beim Reductionsglühen wiederum in Schwefelblei und metallisches Blei übergehen, oder bei gleichzeitigem Vorhandensein von Eisen in metallisches Blei und Schwefeleisen. Enthält der Galmei kohlensaures Blei, so wird dies natürlich in Oxyd verwandelt, und ebenfalls reducirt. Bei der zum Reduciren des Zinks erforderlichen Zeit und Temperatur findet bereits eine beträchtliche Verflüchtigung von Blei statt. Unter allen diesen Umständen ist daher die Probe auf trockenem Wege durchaus unverlässig. Reine Zinkblende oder nur eisenhaltige Zinkblende kann durch Erhitzen des zerriebenen, und mit etwas Kohle gemischten Materials geprüft werden. Die reine Blende hinterlässt gar keinen, die eisenhaltige einen aus Schwefeleisen bestehenden Rückstand.

2. Auf nassem Wege.

Mit Schwefelnatrium.

Die directeste mit dem geringsten Zeitaufwand verbundene und für die hüttenmännische Praxis empfehlenswertheste Methode ist die von Schaffner, mit Schwefelnatrium, welche gegenwärtig auch am häufigsten angewendet wird, und eine Genauigkeit bis zu einigen Tausendtel des Zinkgehalts giebt. Wenn man nämlich zu einer eisenhaltigen, etwas ammoniakalischen Auflösung von Zink eine Lösung von Schwefelnatrium hinzusetzt, so werden Zink und Eisen nicht gleichzeitig, sondern zuerst das Zink als ein weisser Niederschlag, und erst nach seiner vollständigen Ausfällung auch das Eisen als schwarzes Schwefeleisen gefällt.

Aus der Quantität Schwefelnatriumlösung von bekannter Stärke, welche bis zum Eintritt der schwarzen Färbung des in der Flüssigkeit schwebenden Eisenoxyds verbraucht wird, lässt sich sofort der Zinkgehalt berechnen.

Herstellung der Lösung. Man bedarf zur Ausführung dieser Maass-Analysen einer Lösung von Eisenchlorid und von Schwefelnatrium. Die ersten verschafft man sich am besten durch Auflösung von 35 Grm. Klavierdraht in Königswasser und Verdünnung zu einer Pinte Flüssigkeit. Zur Normallösung verwendet man krystallisirtes Einfach-Schwefelnatrium (NaS, 9HO), wovon man 1400 Grm. in 4 Pinten Wasser auflöst. Die Auflösung soll farblos sein, entweder an sich klar, oder, wenn sich etwas schwarzer Bodensatz zeigt, was hier und da vorkommt, filtrirt und in Flaschen aus bleifreiem Glas aufbewahrt werden. Diese Auflösung hat die schlimme Eigenschaft, sich allmälig zu zersetzen, und muss ihr Gehalt alle 3 bis 4 Tage frisch ermittelt werden; so entsprach in einem gegebenen Falle eine frische Lösung 10,03 Grm. Zink, nach 15 Tagen nur noch 9,31 Grm. Zink. Statt des krystallisirten Einfach-Schwefelnatriums kann man auch eine Auflösung von 2000 Grm. Aetznatron in einer Pinte Wasser nehmen, in zwei gleiche Theile theilen, den einen mit Schwefelwasserstoff übersättigen, und zu der anderen unveränderten Hälfte wieder hinzufügen. Bei der Bestimmung des Gehaltes der Normallösung verfährt man am besten, wie folgt: Man nimmt kleine Stückchen von reinem Zink, etwa 5 bis 10 Grm. schwer, und löst diese in mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzter Salzsäure auf, nachdem man sie vorher genau abgewogen. Diese Auflösung wird verdünnt, mit etwa 50 Grm. der verdünnten Eisenlösung, dann mit Ammoniak in Ueberfluss vermischt, und die Zinklösung aus dem getheilten Maassglase langsam tropfenweise zugefügt, bis das Eisenoxyd anfängt sich zu schwärzen. Es ist rathsam, zwei oder drei solcher Gehaltsbestimmungen nebeneinander zu machen, und das Mittel daraus zu nehmen.

Ausführung der Proben. Man erhitzt 10 bis 50 Grm. Erz in Schwefel- oder Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure, wobei man einen zu starken Ueberschuss von Säure vermeidet. Nach vollendeter Aufschliessung verdünnt man die Auflösung mit etwas Wasser, fügt Ammoniak und kohlensaures Ammoniak in Ueberschuss zu, digerirt 20 bis 30 Minuten in mässiger Wärme, filtrirt und wäscht den Rückstand auf dem Filter mit warmem, amoniakhaltigem Wasser nach. Zu dem klaren Filtrat, welches etwa $^3/_4$ Pinten betragen soll, fügt man 50 Grm. Eisenchloridlösung, die man vorher mit Ammoniak übersättigte. Nach dem Abkühlen der nunmehr fertigen Lösung lässt man die Normallösung aus der Messröhre langsam und vorsichtig zu, bis die anfänglich weisse Farbe des Niederschlags anfängt ins Graue zu gehen. Der Verbrauch an Normallösung giebt alsdann, proportional der vorausgegangenen Gehaltsbestimmung der Schwefelnatriumlösung, den Zinkgehalt an.

Es ist bei dieser Probe von einiger Wichtigkeit, dass das Eisenoxyd in fein zertheiltem, flockigem Zustande in der Flüssigkeit schwimmt, und daher besser, die Eisenchloridlösung vor ihrem Zusatz zur Zinklösung mit Ammoniak zu sättigen, weil die Eisenlösung, direct zugesetzt, mehr ein Coagulum statt eines in Flocken zertheilten Niederschlags bildet. Manche ziehen es vor, das Eisen nicht in Gestalt von Flocken, sondern gelöst in der Zinkflüssigkeit zu haben, indem sie etwas weinsaures Alkali hinzufügen. An Genauigkeit gewinnt die Probe dadurch nicht.

Während des Eintröpfelns der Schwefelnatriumlösung ist es nothwendig, die Zinklösung ununterbrochen umzurühren, weil sonst durch örtliche Uebersättigung leicht Eisenoxyd geschwärzt werden kann, ohne dass der ganze Zinkgehalt der Lösung vollständig ausgefällt ist. Am besten lässt sich der Uebergang der rothbraunen Farbe des Eisenoxyds in die schwarze des Schwefeleisens bei durchfallendem Lichte beobachten. Wenn das Eisenoxyd anfängt einen grauen Ton anzunehmen, so lässt man die Normallösung nur noch in einzelnen langsam aufeinanderfolgenden Tropfen zufliessen, bis die volle Reaction eingetreten.

Ueberhaupt lässt die sonst treffliche Probe mit Schwefelnatrium, wie sie Schaffner angegeben, in Bezug auf die Beurtheilung des Abschlusses der Reaction Manches zu wünschen übrig, indem sich die Schwärzung der in dem Niederschlag von Schwefelzink schwimmenden Eisenflocken zu sehr der sicheren Beobachtung entzieht. Barreswil[1]) schlug daher vor, statt des Zusatzes von gefälltem Eisenoxyd einen mit Eisenchlorid getränkten Scherben von Porzellanbiscuit auf den Boden des Becherglases in die Zinkflüssigkeit zu legen. Ein solcher Scherben sollte nach Mohr vorher mit Ammoniak behandelt werden. Streng[2]) empfiehlt statt dessen einen zuerst in Eisenchloridlösung, dann in Ammoniak getränkten Papierstreifen, der mit einem Stückchen durchgesteckten Platindraht beschwert, wie der Biscuitscherben beim Rühren oder Umschwenken stets am Boden des Gefässes liegen bleibt und so leicht im Auge zu behalten ist. Der Papierstreifen zeigt beim kleinsten Ueberschuss von Schwefelnatrium einen missfarbigen grünlichen Ton. Lässt man die Flüssigkeit alsdann auch nur eine Minute stehn, so wird dieser Ton schwarz oder dunkelgrün, wenn wirklich ein bleibender Ueberschuss an Schwefelnatrium vorhanden war. Groll[3]) bedient sich zur Erkennung des Abschlusses der Reaction des Nickelchlorürs. Man nimmt mit einem Glasstab einen Tropfen der Zinklösung aus dem Glas, breitet ihn auf einer Porzellanplatte aus und lässt in die Mitte desselben einen Tropfen Nickelchlorür fallen. So lange in der Lösung des aufgeschlossenen Erzes noch irgend ungefälltes Zink vorhanden, bleibt der Rand des Nickelchlorürtropfens blau oder grün, wird aber sofort grauschwarz, sobald ein Ueberschuss an Schwefelnatrium vorhanden. Streng räth, zuerst die zur Fäl-

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. 147, S. 112. — [2]) Berg- u. hüttenm. Zeitung 1859. Nr. 16. — [3]) Fresenius, Zeitschrift für analyt. Chemie 1862, S. 21.

lung des Zinks erforderliche Menge Schwefelnatriumlösung durch einen Vorversuch zu ermitteln und nach dem Ergebniss einen zweiten Versuch zur definitiven Feststellung derselben zu machen. Mohr[1]) benutzt zur Erkennung der vollständigen Fällung des Zinks mit Schwefelnatrium das Nitroprussidnatrium, bekanntlich ein empfindliches Reagens auf Schwefelalkalien, mit welchen es eine pfirsichblüth- bis purpurrothe Färbung erzeugt. Man soll einen mit verdünnter Nitroprussid-Natriumlösung getränkten, oberflächlich abgetrockneten Streifen Filtrirpapier auf einer Porzellanplatte ausbreiten, mit einem Stücke reinen Filtrirpapier bedecken und auf dieses mit einem vorher in die Zinklösung getauchten Glasstab drücken. Durch den Druck befeuchtet sich das untere Papier mit der durch das obere gehörig ausgebreiteten Zinklösung und zeigt im Fall des Ueberschusses an Schwefelnatrium die rothe Färbung. Zur Bestimmung der Stärke der Schwefelnatriumlösung schlägt Mohr das schwefelsaure Zink-Kalium als ein gutkrystallisirendes Salz von bestimmter Zusammensetzung (SO_3ZnO, SO_3KO, 6HO) vor.

Ein kleiner Fehler kann bei der Schaffner'schen Probe dadurch veranlasst werden, dass bei der Digestion mit Ammoniak das Zink nicht absolut vollständig aufgelöst wird; dieser Fehler ist ohne Einfluss, und wird dadurch compensirt, dass man die letzten Tropfen Schwefelnatriumlösung — welche ja nicht zur Fällung von Schwefelzink, sondern zur Bildung von Schwefeleisen gedient haben — nicht in Abrechnung bringt.

Einfluss der fremden Metalle. Eisen, die gewöhnlichste Beimengung der Zinkerze ist an sich selbstredend ohne Nachtheil, kann jedoch leicht durch seine Menge unbequem werden, weil es gerathen ist, in der mit Schwefelnatrium zu fällenden Auflösung stets einen annähernd gleichen Eisengehalt vor sich zu haben. Wenn daher Eisen in erheblicher Menge vorhanden ist, so ist es besser, dasselbe aus der ammoniakalischen Lösung abzufiltriren. Da ferner das Eisenoxyd gern Zinkoxyd mit niedereisst, so ist es rathsam, es nach dem Abfiltriren ein zweites Mal mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak zu digeriren. Mangan, zuweilen im Galmei, regelmässig im rothen Zinkerz enthalten, wird durch das kohlensaure Ammoniak vollständig abgeschieden, wenn man der ammoniakalischen Lösung einige Tropfen Brom zusetzt.

Kupfer kommt zuweilen in den Erzen als kohlensaures Kupfer oder als Schwefelkupfer vor. Wenn es sich um kleine Mengen handelt, so genügt es, der noch heissen ammoniakalischen Lösung einige Tropfen Schwefelnatriumlösung bis zum Verschwinden der blauen Farbe zuzusetzen, worauf man rasch filtrirt, und verfährt wie gewöhnlich. Ist der Kupfergehalt beträchtlicher, so schliesst man das Erz mit Schwefelsäure auf, fällt das Kupfer mit metallischem Eisen aus, erhitzt die vom Kupfer geschiedene Lösung mit etwas Salpetersäure, um alles Eisen in Oxyd zu

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. 148, S. 115.

verwandeln, und verfährt dann wie bei eisenhaltigem Erz. — Blei. Im Galmei als kohlensaures Blei, in der Blende als Bleiglanz zuweilen vorhanden. Das Blei ist ohne Einflüsse auf die Genauigkeit des Versuchs, weil es entweder als schwefelsaures Blei beim Aufschliessen, oder als kohlensaures Blei beim Digeriren mit kohlensaurem Ammoniak zurückbleibt, und folglich in der zu prüfenden Lösung nicht mehr vorhanden ist. — Silber dürfte nur sehr ausnahmsweise in einer zu beachtenden Menge in dem Erz vorkommen. Sollte dies der Fall sein, so wird es bei der Aufschliessung mit Salzsäure als Chlorsilber gefällt, muss aber natürlich vor der Hinzufügung des Ammoniaks filtrirt werden. — Cadmium verhält sich bei der Probe ganz dem Zink gleich, so dass der Zinkgehalt um den Gehalt an Cadmium vergrössert erscheint, ein Zuwachs, der jedoch fast immer vernachlässigt werden kann, um so mehr, als ja auch in der Praxis das Cadmium dem gewonnenen Zink beigemengt bleibt.

Probe mit doppelt-chromsaurem Kali.

Eine Auflösung von Eisenchlorid wird von frisch gefälltem Schwefelzink unter Ausscheidung von Schwefel zu Eisenchlorür nach folgender Formel reducirt:

$$Fe_2Cl_3 + ZnS = ZnCl + S + 2FeCl.$$

Die Menge des gebildeten Eisenchlorürs wird mittelst einer Normallösung von doppelt-chromsaurem (oder übermangansaurem) Kali, wie bei der Eisenprobe auf nassem Wege bestimmt.

Vorbereitung der Lösung. Zur Herstellung der Lösung von doppelt-chromsaurem Kali löst man 525 Grm. krystallisirtes Salz in 4 Pinten Wasser; 200 Raumtheile dieser Lösung entsprechen etwa 17,2 Grm. Eisen, und mithin etwa 10 Grm. Zink. Mit der Lösung des chromsauren Salzes braucht man eine Lösung von Cyaneisenkalium, aus 2 Grm. krystallisirtem Salz in 8 Unzen Wasser.

Um den Gehalt der Lösung des chromsauren Kalis festzustellen, löst man mit einem Kolben ein vorher bestimmtes Gewicht (5 bis 10 Grm.) Eisen in heisser, verdünnter Salzsäure auf, verdünnt mit $^1/_2$ Pinte Wasser, und fügt so lange doppelt-chromsaures Kali zu, bis ein Tropfen der Eisenlösung mit einem Glasstab auf einer Porzellanplatte herausgenommen, von der Cyaneisenkaliumlösung nicht mehr blau gefärbt wird.

Ausführung der Proben. Man verwandelt die abgewogene Menge des zu prüfenden Erzes nach Anweisung der bei der Probe mit Schwefelnatrium gegebenen Vorschrift in eine ammoniakalische Lösung, und schlägt aus derselben in der Wärme das Zink mit einem gelinden Ueberschuss von Schwefelnatrium nieder, sammelt den Niederschlag auf

dem Filter, und wäscht ihn mit warmem, ammoniakalischem Wasser aus. Den ausgewaschenen Niederschlag digerirt man bei mässiger Wärme in einem bedeckten Becherglas mit einem Ueberschuss einer schwach sauren Lösung von Eisenchlorid, fügt darauf etwas Schwefelsäure zu, und lässt das Glas in der Wärme stehen, bis sich der ausgeschiedene Schwefel zusammenballt. Man filtrirt alsdann die darüberstehende Lösung, wäscht das Filter gut aus und bestimmt dann ihren Gehalt an Eisenchlorür auf folgende Weise mittelst chromsaurem Kali:

Nachdem man das Filtrat erforderlichen Falls auf etwa $^3/_4$ Pinten verdünnt und etwas Salzsäure zugefügt hat, lässt man allmälig die Normallösung von doppelt-chromsaurem Kali zufliessen, so lange, bis ein mit dem Glasstab genommener Tropfen mit rothem Cyaneisenkalium auf der Porzellanplatte sich nicht mehr blau färbt. Aus der bis zum Aufhören dieser Reaction aus der Messröhre verbrauchten Normallösung berechnet sich nun der Eisen-, und aus dem Eisen- der Zinkgehalt. Sind z. B. bei einer Probe von 20 Grm. Zinkerz 180 Maasstheile Normallösung erforderlich gewesen, so hat man, da 100 Abtheilungen 2,905 Zink entsprechen,

$$100 : 2{,}905 = 180 : x = 5{,}23 = 26{,}15 \text{ Proc.}$$

Die Resultate dieser Probe sind befriedigend, aber sie ist, wie man sieht, weit umständlicher, als die Massanalyse mit Schwefelnatrium.

Mohr[1]) schlägt zur Bestimmung des Zinks ein jodometrisches Verfahren vor, welches sich darauf gründet, dass aus einer verdünnten, mit Salzsäure und Jodkalium versetzten Lösung von Ferridcyankalium eine neutrale Zinklösung allen Ferridcyanwasserstoff als Ferridcyanzink unter Ausscheidung von Jod fällt, welches dann mit Hülfe von unterschwefligsaurem Natron und Stärkelösung massanalytisch bestimmt werden kann und als Maass des Zinkgehalts dient.

Probe mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak.

Gerade so, wie man den Zinkgehalt aus dem Erze indirect durch Verflüchtigung des Zinkoxyds in der Glühhitze mit Kohle aus der Differenz bestimmt, ebenso kann dieses auch nach Emil Schmidt mittelst der in der Ueberschrift genannten Agentien geschehen. Das meiste was dort gesagt ist, insbesondere wegen der Reinheit der Erze, gilt auch hier. Man nimmt 30 bis 50 Grm. gepulvertes Erz, bestimmt das Gewicht desselben, röstet es gut ab, und digerirt es in einem Becherglas etwa 20 Minuten lang mit Amoniak und kohlensaurem Ammoniak, worauf man filtrirt, den Rückstand sorgfältig auswäscht, trocknet, glüht und wägt. Der Gewichtsunterschied zwischen diesem Rückstand und dem

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. 148, S. 118.

gerösteten Erz entspricht dem Gehalt an Zinkoxyd. Ein grösserer Gehalt an Eisenoxyd ist bei dieser Methode dadurch von Nachtheil, dass dieses Oxyd sehr geneigt ist, bei der Auflösung in Ammoniak Zinkoxyd zurückzuhalten. In diesem Falle ist es vorzuziehen, das Erz vor dem Zusatze von Ammoniak mit Salzsäure aufzuschliessen, das dabei gefällte Eisenoxyd mit dem in der Säure unlöslichen Rückstand zu vereinigen und das Gewicht beider von dem Gewicht des angewandten Erzes abzuziehen. Der Unterschied ist der Gehalt des Erzes an Zinkoxyd. Bei kieselzinkerzhaltigem Galmei wird das Zinkoxyd natürlich ohne Unterschied aufgelöst, ob es an Kieselerde gebunden war oder nicht. Bei der directen Behandlung mit Ammoniak ohne vorhergegangenes Aufschliessen wird das Kieselzinkerz bei nicht zu lange fortgesetzter Digestion nur wenig angegriffen, so dass man auf diesem Wege annähernd ermitteln kann, wieviel Zinkoxyd an Kieselerde gebunden ist.

Mohr[1]) erhielt nach der Schmidt'schen Probe aus einem Galmei von 51,67 Proc. Zink, nach einer halbstündigen Digestion nur 27,2 bis 30 Proc., ja nach einer den ganzen Tag dauernden Digestion nur 28,3 Proc. Zink. Sie scheint daher unzuverlässig zu sein und steht jedenfalls den massanalytischen, besonders der Schaffner'schen Probe weit nach.

3. Vergleichung der verschiedenen Probir-Methoden.

Die nachstehende Vergleichung zeigt, dass die Methoden Resultate liefern, die sehr gut unter sich und auch ziemlich gut mit denen der gewöhnlichen Analyse übereinstimmen.

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. 1848, S. 117.

Nr.	Art und Beschaffenheit der Erze	Zinkgehalt, pro Ctr. nach der gewöhnlichen Analyse	Massanalyse mit Schwefelnatrium	Probe durch Ausziehen mit NH_3 und $CO_2N_3H_3$
		I	II	III
1	Zinkblende von Laxey, Insel Man, fast rein	—	66,54	66,3
2	Blende mit Schwefeleisen und Schwefelmangan	49,38	49,78	49,5
3	Dieselbe Blende	—	49,30	50,4
4	Blende mit kohlensauren Erden, Kalk etc.	54,93	55,25	—
5	Blende mit Spatheisenstein, kohlensaurem Kalk etc.	39,44	39,33 39,56	—
6	Gerösteter Galmei mit Kieselzinkerz	—	53,61 53,71	—
7	Gerösteter Galmei, kupferhaltig	—	53,38 53,61	53,1
8	Derselbe	—	53,21 53,35	—

Die Proben I. Nr. 4 und 5 sind von C. Tookey, II. Nr. 3 und II. Nr. 8 von einem Ungenannten, die übrigen von R. Smith.

Dazu ist Folgendes zu bemerken:

Bei Nr. 2 ist die Zahl der ersten Columne so erhalten, dass man nach der Trennung von Eisen und Mangan das Zink zuerst als Schwefelzink fällte, wieder in Säure löste, aus dieser Lösung wieder als kohlensaures Zinkoxyd fällte, und nach dem Glühen als Zinkoxyd wog.

Bei Nr. 3 wurde das Erz bei der Bestimmung der dritten Columne zuvor mit Schwefelsäure aufgeschlossen.

Bei Nr. 4 ist das Zink in der ersten Columne als Oxyd gewogen.

Bei Nr. 5 erhielt man die Zahl der ersten Columne dadurch, dass man die ammoniakalische Lösung zur Trockne eindampfte, mit kohlensaurem Natron fällte und als Oxyd wog.

Bei Nr. 7 schied man zum Behufe der Massanalyse das Kupfer aus dem Erz, und zwar aus der heissen, ammoniakalischen Lösung mit Schwefelnatrium und darauf folgender Bestimmung des Zinks mit der Normallösung, wie gewöhnlich.

Gewinnung des Zinks aus seinen Erzen.

Allgemeines.

In ihren allgemeinsten Umrissen betrachtet, umfasst die Gewinnung des Zinks stets zwei Stufen. Die erste Stufe der Zinkarbeit, die Röstung, besteht darin, dass man den Zinkgehalt der Erze in Oxyd verwandelt, so weit es nicht etwa von Natur als solches vorhanden. In der zweiten Stufe der Destillation wird das Oxyd des vorbereiteten und zerkleinerten Erzes durch Erhitzen mit kohlenstoffhaltigen Materialien zu metallischem Zink reducirt und dieses gesammelt. — In der Regel ist das zu verhüttende Zinkerz entweder Galmei oder Blende, da das Kieselzinkerz nur als Begleiter des ersteren in Frage kommt und das Rothzinkerz erst ganz neuerdings in Amerika aufgefunden und zur Zinkgewinnung zugezogen worden.

Beim Galmei bezweckt die Vorbereitung zunächst eine Abscheidung der mit dem Zinkoxyd verbundenen Kohlensäure und des Wassers, welche den beim chemischen Verhalten der Zinkverbindungen vorgetragenen Grundsätzen gemäss, bei der Temperatur der Zinköfen das metallische Zink wieder oxydiren würden. Wie man sieht, ist diese Röstung des Galmeis, welche nur sehr mässige Glühhitze voraussetzt, ganz dem Brennen des Kalks analog und wird auch häufig in denselben Schachtöfen vorgenommen, wie das Kalkbrennen in continuirlichem Betrieb, sei es indem man abwechselnde Schichten von Galmei und Brennstoff (am besten magere Steinkohlen und Kokes) aufgiebt und das gargebrannte Erz von unten zieht (so am Altenberg); — sei es mittelst seitlich angebrachter Feuerungen, so dass nur die Flamme durch das Erz streicht (so im südlichen Spanien). Es versteht sich von selbst, dass diese Art zu brennen lediglich bei Galmei in groben Stücken wie Kalkstein anwendbar ist, welche den nöthigen Durchgang für den Zug lassen. Das Brennen in Schachtöfen ist durch die grosse Production und Ausnutzung des Brennstoffs die vortheilhafteste. Wo man aber mit zerkleinertem Erz zu thun hat, ist man genöthigt, die Röstung in gewöhnlichen Flammöfen vorzunehmen, wo das Erz auf einer wagrechten Sohle ausgebreitet liegt, über welche die Flamme wegstreicht. Die Flammöfen sind entweder mit einer eigenen besonderen Feuerung versehen, oder so mit den Destilliröfen verbunden, dass sie mit den abgehenden Flammen derselben ohne eigenes Feuer betrieben werden. Man hat Flammöfen mit einer einzigen Sohle, aber auch mit zwei übereinanderliegenden Sohlen, so dass das Erz auf der oberen angefangen, auf der unteren gargemacht wird und stets zwei Beschickungen zugleich im Ofen liegen.

Der Galmei verliert beträchtlich an Gewicht, wenigstens $^1/_4$ bis $^1/_2$, oft bis die Hälfte. Ein wichtiger Nebenzweck dabei ist die Auflockerung des Erzes, welche die darauffolgende Reduction mächtig fördert.

Weit schwieriger als das Brennen des Galmei ist die Röstung der Zinkblende, wobei das Schwefelzink unter dem Einfluss der Hitze und des Sauerstoffs der Luft in Zinkoxyd unter Entwickelung von schwefliger Säure umgewandelt wird. Die Schwierigkeit liegt theils in der dichten Beschaffenheit der Blende, welche sie dem Sauerstoff schwerer zugänglich macht, theils darin, dass sich anfangs schwefelsaures Zink bildet, welches nur bei strenger Hitze zersetzt wird, theils auch in den Beimengungen, welche mit der Blende brechen. Diese Schwierigkeiten machen das Rösten der Blende kostspielig und eine vollständige Abscheidung des Schwefels ganz unmöglich. Auf den Werken der Altenberger Gesellschaft zu Borbeck und Oberhausen z. B. braucht man zum Rösten des Galmei 13 bis 15 Kilog. Kohle, der Blende 128 Kilog. Kohle, auf 100 Kilog. daraus gewonnenen Zink. Selbst bei der gelungensten Röstung bleiben noch 1 bis 2 Proc. Schwefel zurück, welche besonders darum so nachtheilig sind, weil sie bei der Destillation mit dem Eisen des Erzes Schwefeleisen bilden, welches die Destillirgefässe stark angreift. Im Allgemeinen bildet sich um so mehr schwefelsaures Zink, bei je niedrigerer Temperatur man röstet, eine gute Röstung ist also durch grossen Aufwand an Brennstoff bedingt. Die Gegenwart von anderen Schwefelmetallen, Schwefeleisen, Schwefelblei etc. vermehrt die Neigung zur Bildung von schwefelsaurem Zink; eben so hält eine Beimengung von Thon und besonders von Kalk Schwefelsäure zurück. Fördernd ist dagegen die Eigenschaft mancher Blenden, einmal entzündet fortzubrennen, oder wie bei anderen, im Feuer zu verknistern.

Aus den genannten Gründen sind zum Rösten der Blende Schachtöfen nicht geeignet, man röstet sie allgemein, möglichst gleichmässig zerkleinert in Flammöfen, wobei sie etwa $^1/_6$ ihres Gewichts verliert. In einigen wenigen Fällen bedient man sich geschlossener Muffelöfen, um die schweflige Säure zu Nebenzwecken zu verwerthen, so zur Gewinnung von schwefelsaurem Kupfer in Stadtbergen, von Schwefelsäure in Stollberg und Przibram, selbst unter Anwendung von Gebläseluft in Linz. Die Muffeln geben zu einer vollkommenen Röstung nicht die gehörige Hitze, es müssen daher die Erze, wie sie aus der Muffel kommen, immer noch in einem Flammofen nachgeröstet werden.

In Bezug auf die Reduction des Zinks aus dem gerösteten Erz, sowohl was Einrichtung der Oefen als Ausführung betrifft, sind folgende Umstände massgebend. Die Reduction des Zinks findet erst bei der Weissglühhitze statt, also bei einer Temperatur, die über seinem Siedepunkt liegt. Das Zink tritt daher bei der Reduction stets als Dampf auf. Die Reduction des Zinks kann daher nur in geschlossenen Gefässen geschehen, welche es möglich machen, den entwickelten Zinkdampf zu sammeln, zu tropfbarem Zink zu verdichten und abzuleiten. Das Zink wird daher immer auf dem Wege der Destillation gewonnen und zwar so, dass in einem gemeinschaftlichem Ofen stets eine grössere Anzahl verhältnissmässig kleinerer Destillationsgefässe aufgestellt werden, weil bei grösseren Ge-

fässen die Hitze nicht gehörig bis in die Mitte durchdringen würde. Die Abkühlung in den Vorlagen muss von der Art sein, dass zwar alles Zink, aber möglichst nur zu tropfbarem (nicht festem) Zink verdichtet wird, damit das Metall stetig und ohne Verstopfungen zu verursachen abfliesst. Durch die Nothwendigkeit geschlossener Gefässe, welche hier füglich nur von feuerfestem Thon sein können, ist die Zinkgewinnung mit einem erheblichen Aufwand von Thon und von Brennstoff (fast überall Steinkohle, selten Holz oder Torf) verbunden. Die Wahl des Orts und der Destillationsmethode hängt daher zumeist von diesen beiden Factoren ab.

Als Reductionsmaterial wendet man Steinkohle an, am besten ein Gemenge von backender mit magerer Kohle oder mit Kokes. Die backende Kohle hat den Vortheil, dass sie im Beginn der Erhitzung das Erz mit empyreumatischen Stoffen einprägnirt, die die Reduction begünstigt, aber sie gefährdet auch durch ihre Eigenschaft zu backen die Lockerheit des Ganzen, daher der Zusatz von magerer Kohle im Ueberschuss und gröberem Korn, etwa Haselnuss gross. Bei Kieselzinkerz, obwohl es schon an sich durch die Kohle reducirt wird, setzt man am besten 15 bis 25 Proc. Kalk zu.

Durch die Einwirkung der kohlehaltigen Zuschläge auf das Zinkoxyd entwickelt sich Kohlenoxyd, auch Kohlensäure; ferner kommen die Gase der Ofenfeuerung, welche ausserdem noch Wasserdämpfe und unverbrannte Luft enthalten, durch die porösen Wände der Destillationsgefässe einigermaassen mit der Beschickung in Berührung. Durch die Kohlensäure und den Wasserdampf kann der Zinkdampf leicht, ehe er bis zu einem gewissen Grad abgekühlt ist, wieder oxydirt werden. Es ist daher geboten, die Zinkdämpfe so rasch wie möglich abzuleiten und zu verdichten. In den Vorlagen, in welche die atmosphärische Luft Zutritt hat, kann abermals Zink verbrennen, wenn es an der richtigen Abkühlung fehlt; die Vorlagen müssen daher so gelegt werden, dass sich ihre Temperatur reguliren lässt, und dürfen nicht zu weit sein, dass sie nicht zu viel Luft fassen. Eine Absperrung der Vorlage mit Wasser, um die Luft abzuhalten, ist unthunlich, weil sie einen Druck erzeugt, unter welchem zu viel Zinkdampf durch die Wände der Gefässe, Ritzen und Sprünge verloren ginge.

Die Rückbildung von Zinkoxyd kann aus den genannten Gründen nie vermieden werden, eben so wenig als die Bildung von festem, staubförmigem Zink, letzteres besonders im Anfang der Destillation. Beide zusammen setzen sich als sogenannter „Zinkrauch“ an. An den Fugen der Vorlagen zunächst den Gefässen und an Rissen der Gefässe bemerkt man daher fast immer Flammen von brennendem Zink; man beobachtet sie, um den Gang und Schluss der Destillation so wie das etwaige Reissen der Retorte zu beurtheilen.

Die verschiedenen Methoden der Zinkgewinnung unterscheiden sich zumeist durch die Form der zur Destillation des Zinks gebrauchten feuerfesten Gefässe, durch welche wiederum die Form und Einrichtung der

Oefen bedingt ist. Bei der belgischen Methode sind es liegende Röhren und stehende Flammöfen, d. h. Flammöfen mit aufrechtem Luftzug; bei der nunmehr ausser Gebrauch gekommenen kärnthnischen Methode umgekehrt stehende Röhren in liegenden Flammöfen; bei der englischen Methode sind es Tiegel oder Häfen, bei der schlesischen viereckige schmale Kasten oder Muffeln, welche bei beiden letzteren Methoden in Oefen erhitzt werden, die ganz den Glasöfen mit Pipen (Tonnen) und Bänken analog sind. In der That sind beide Methoden aus der Anwendung der Glasöfen auf die Destillation der Zinkgewinnung hervorgegangen (der erste Versuch mit der schlesischen Methode ist 1798 von Ruberg auf den Wessola Glashütten ausgeführt worden). Sie weichen noch darin von einander ab, dass bei der englischen die Ableitung und Verdichtung des Zinks durch den Boden des Tiegels nach unten (per descensum, wie man das früher nannte), bei den schlesischen von oben durch eine Oeffnung in der Stirnwand der Muffel erfolgt. Eben so wenig wie die Glasöfen haben die englischen und die älteren schlesischen Zinköfen einen Kamin; wie dort aus den Arbeitsöffnungen, so nimmt hier die Flamme aus eigenen im Deckengewölbe angebrachten Füchsen ihren Austritt aus dem Ofen. Da wo man magere Steinkohlen als Heizmaterial verwendet, wie in Oberschlesien, hat man die Oefen ohne Kamin beibehalten, weil solche Kohlen ohnehin eine kurze Flamme geben, die sich bei Anwendung von Kaminen noch mehr verkürzt. Wo man dagegen fette Kohlen mit langer Flamme verwenden kann, wie in England und Westphalen, hat man den schlesischen Oefen Kamine gegeben. Man erreicht damit den Vortheil, manche Nebennutzungen anbringen oder es überhaupt zu besseren Ausnutzungen verwenden zu können, indem man die Flammen zwischen den Muffeln abwärts in Canäle unter der Sohle leitet (sogenannte belgisch-schlesische Oefen) auch bald kleinere, bald grössere Muffeln oder am besten Muffeln in grösserer Zahl aufstellt, als gewöhnlich. Auch sind Versuche gemacht worden, mit Oefen, worin zwei Reihen Retorten über einander stehen.

Es ist zweckmässig, bei der Beschickung eine Art von Gattirung der Erze vorzunehmen, indem man, soweit sich Gelegenheit findet, kieselgalmeihaltige und kalkhaltige Erze mischt, so dass der Kieselerdegehalt der einen vom Kalkgehalt der anderen gebunden wird, welcher letztere sonst die Thongefässe sehr angreift.

Bei der englischen und bei der gewöhnlichen schlesischen Methode tropft das Zink aus den Vorlagen, so wie es sich verdichtet, ab und wird als feste Masse, Tropfzink, erhalten, die durch Umschmelzen gereinigt werden muss.

Bei der belgischen Methode und einigen Abänderungen der schlesischen Muffelvorlagen sammelt sich das verdichtete Zink in flüssigem Zustand in kropfartigen Erweiterungen, aus denen es von Zeit zu Zeit herausgekratzt und in untergehaltenen Becken gesammelt und ohne Umschmelzen in die Blockformen gegossen werden kann.

Die schlesische Methode.

1. Nach englischem Betrieb.

Die nachstehende Beschreibung der englischen Behandlung der schlesischen Methode der Zinkgewinnung auf den Hütten von Dillwyn und Comp. in Llansamlet bei Swansea verdankt der Verfasser der Güte von W. Penrose.

Man verarbeitet auf den Hütten zu Llansamlet eine silberhaltige Blende, deren Silbergehalt durch einen eingeschobenen Process zu Gute gemacht wird.

Retorten und Vorstösse. Die Form, Grösse und Einrichtung der Retorten ist in den Figuren, 104, 105 und 106 wiedergegeben, und

Fig. 104. Fig. 105. Fig. 106.

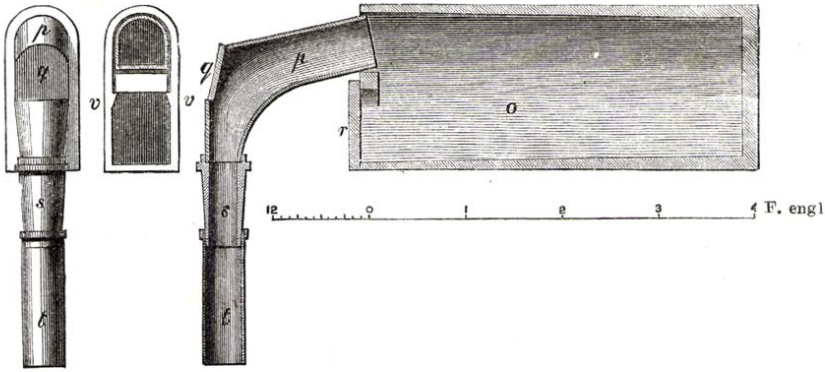


Fig. 104 im Längenschnitt, Fig. 105 im Querdurchschnitt, Fig. 106 in der Ansicht der Mündung und des Destillationsrohres. Wie man sieht, nimmt die Muffelwand *o* nach hinten, d. h. nach dem geschlossenen Ende, welches dem Feuer am meisten ausgesetzt ist, an Stärke zu. An jeder Seite der Mündung der Muffeln ist inwendig ein Vorsprung *v v*. Diese Muffeln mit ihrem Zubehör werden aus denselben Materialien und unter gleichen Vorsichtsmaassregeln, wie die Häfen bei dem englischen Process hergestellt. Der Chamottzusatz wird durch ein Sieb mit 20 Maschen auf den □″ geschlagen; die daraus bereitete Masse mehrere Stunden durchgearbeitet und einige Tage liegen gelassen. Die Formen und die beim Formen erforderlichen Werkzeuge sind in Fig. 107 bis Fig. 113 (a. f. S.) abgebildet. Fig. 107 ist der seitliche Aufriss, Fig. 108 ein Grundriss der eigentlichen Retortenform. Sie ist der Länge wie der Quere nach in zwei Hälften getheilt, und besteht mithin aus 4 Theilen; diese werden mittelst

Zapfen und entsprechenden Löchern zusammengefügt, jene mittelst umgelegter mit Flantschen und Schrauben versehenen Reifen zusammengehalten. Der untere Theil der einen Längshälfte steht auf einem viereckigen Bretterboden, *b* Fig. 107, auf; der sie nach unten schliesst und zum Formen der

Fig. 107. Fig. 108. Fig. 110.

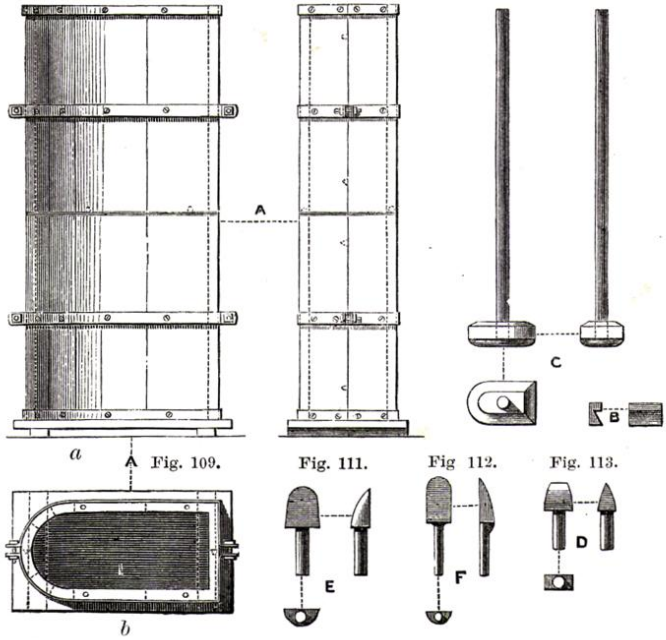


Fig. 109. Fig. 111. Fig 112. Fig. 113.

Rückwand dient. Fig. 110 bis 113 sind die beim Formen gebrauchten verschiedenen Werkzeuge von Holz. Man verfährt nun beim Formen der Muffel, wie folgt: Man stellt zunächst die Bodenhälfte der Muffel aufrecht vor sich auf den Bretterboden wie in Fig. 107 *b*, feuchtet die innere Fläche an, stäubt sie mit Chamotte aus, um das Anhängen zu verhindern, legt einen Klumpen Thonmasse ein, und breitet sie mit dem Stössel, Fig. 110 *C*, zu dem Boden aus; alsdann baut man die Wand mit länglich runden, gerollten Stücken Thonmasse ringsum allmälig und zwar Anfangs im Rauhen auf. Erst wenn man so den Rand der ersten Formhälfte erreicht hat, arbeitet man die innere Fläche sauber nach und ebnet sie. Alsdann setzt man die zweite (obere) Hälfte der Form auf und baut die Seitenwand weiter, wie vorher. Man formt nun mit dem kleinen Model, Fig. 110 *B*, ein Stück Thonmasse, welches dann entzwei geschnitten die beiden Vorsprünge der Muffel bildet, und setzt auch diese an. Nach Verlauf von drei Tagen hat die Muffel soweit angezogen, dass man die vier Formtheile entfernen und die noch feuchte Muffel auf dem Bretterboden zum Austrocknen bei Seite setzen kann, welches 10 bis 12 Wochen erfordert. Das Gewicht der

trockenen Muffel beträgt $1^3/_4$ Ctr. Die Muffeln können eben so wenig wie Glashäfen, wenn eine Auswechslung während der Destillation nöthig ist, kalt eingesetzt werden. Sie müssen vielmehr zuvor angewärmt, d. h. glühend gemacht werden. Dies geschieht in einem Temperofen, dessen Einrichtung aus Fig. 114 bis 117 deutlich wird. Die Feuerung ist über-

Fig. 114.

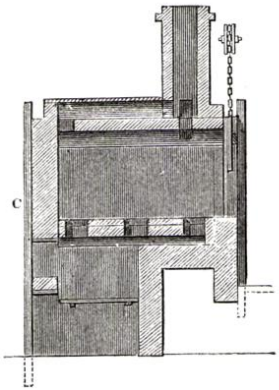


Fig. 116.

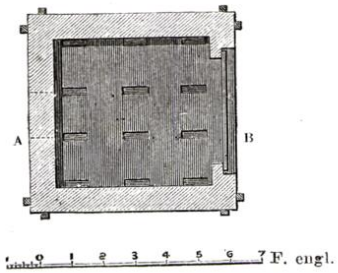


Fig. 115.

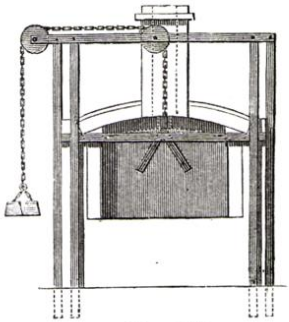
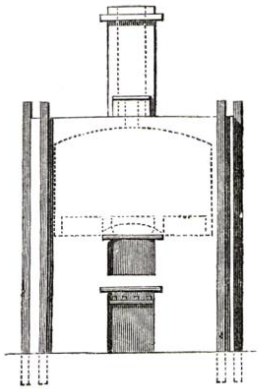


Fig. 117.

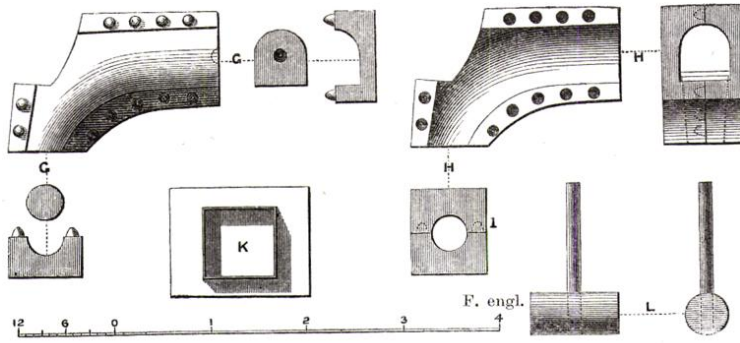


wölbt und steht durch zwölf Oeffnungen über diesem Gewölbe mit dem Glühraum in Verbindung, worin die anzuwärmenden Retorten aufgestellt sind. Dieser Glühraum ist mittelst einer eisernen mit feuerfesten Steinen ausgemauerten Thür verschliessbar, die sich an Gegengewichten über Rollen bewegt. — Die Dauer der Retorten im Destillirofen ist sehr von dem Hitzgrade abhängig, den sie auszuhalten haben; man kann für die heissesten Ofentheilen 7 Wochen und für die weniger heissen 10 und 12 Wochen rechnen.

Vorlagen und Vorstösse. In die vordere Wand jeder einzelnen Retorte mündet und zwar von oben ein knieförmig gebogenes Rohr ein, in Form und Einrichtung der Fig. 104 bis 106. An dem Scheitel der

Biegung p dieses Rohrs ist eine für gewöhnlich mit einer flachen, aufgekitteten Thonplatte q verschlossene Oeffnung angebracht. Man verfertigt diese Vorstösse aus einer Mischung von zwei Masstheilen gemahlenen Brocken von feuerfestem Stein und ein Masstheil frischem Pfeifenthon in Gypsformen von der Einrichtung Fig. 118 u. 119. Man legt den Thon zu-

Fig. 118. Fig. 119.



erst mit dem Schwamm in jede Formhälfte besonders ein, worauf man die Formhälften zusammenfügt (was durch die Warzen und correspondirenden Vertiefungen der Formflantschen eben so leicht, wie genau geschehen kann) und arbeitet die Fugen mit dem Schwamm nach. Die Thonplatte zum Verschliessen der Oeffnungen in den Vorlagen wird mittelst des Hammers in den Eisenrahmen K, Fig. 118, geschlagen. An das untere Ende der thönernen Vorlage wird ein gusseisernes Rohr s und an dieses wiederum ein eisenblechernes Rohrstück t, Fig. 104, angestossen.

Der Muffelofen. Der Ofen, worin aus den beschriebenen Muffeln das Zink destillirt wird, Fig. 120 bis 125 ist viereckig, der Höhe nach in zwei Abtheilungen durch die Sohle oder Bänke getheilt, auf welcher die Muffeln bei der Destillation stehen. Diese sind in zwei Reihen an zwei gegenüberstehenden Seiten des Ofens, aufgestellt; zwischen beiden Reihen hat die Sohle einen lang gestreckten Einschnitt, in dessen Vertiefung sich die sehr lang gestreckte Feuerung befindet. Sie stösst mit dem einen Ende an die dritte Seite des Ofens, von welcher aus geschürt wird; an der vierten gegenüberstehenden Seite endlich ist der Kamin. Der Destillationsraum, worin die Muffeln sich befinden, ist oben mit einem flachen Gewölbe c, Fig. 120, überspannt. An den beiden gegenüberstehenden mit Retorten besetzten Seiten des Ofens bildet die Ofenwand je sechs überwölbte Nischen, deren Gewölbe i,i bis ins Deckengewölbe zurückreichen und auf den Zwischenmauern der Pfeiler h,h aufruhen. Jeder dieser Nischen, in welcher je zwei Retorten kommen, entsprechen die unter der Hüttensohle befindlichen Abtheilungen a,a mit breiteren Pfeilern oder Zwischenwänden, auf welchen die Eisenplatte $l\,l$ aufgelagert ist; diese hat jedoch weniger Breite, als die Nischen Tiefe (Fig. 121), so dass nach hinten ein Zwischenraum freibleibt, durch welchen

Fig. 120.

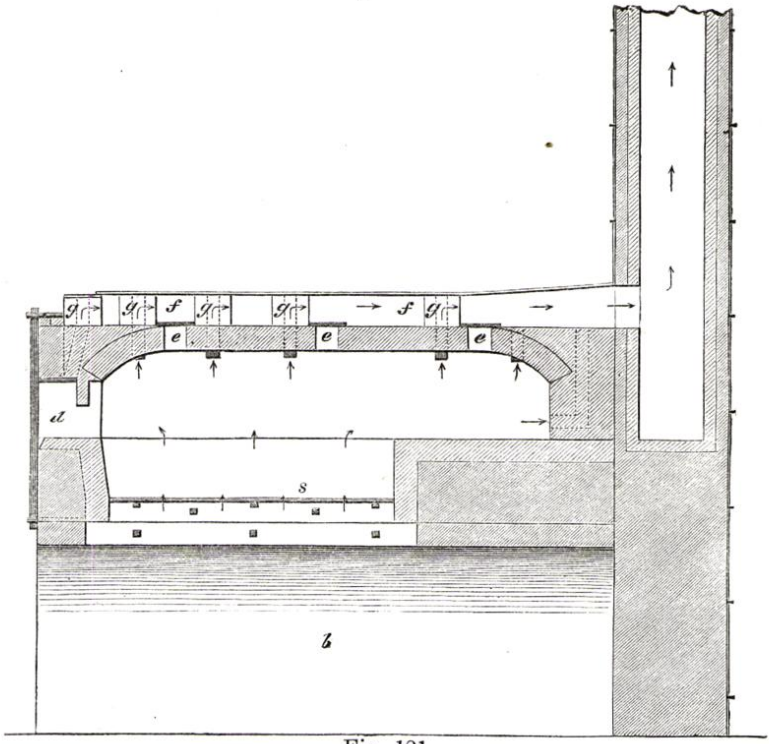
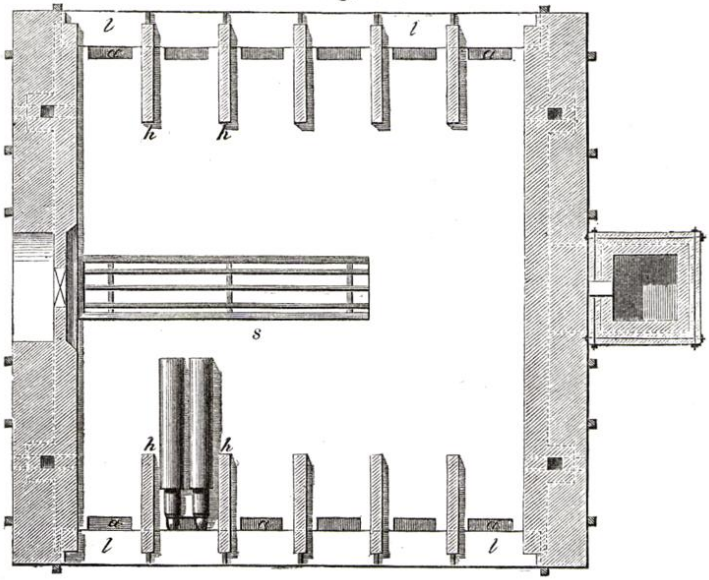
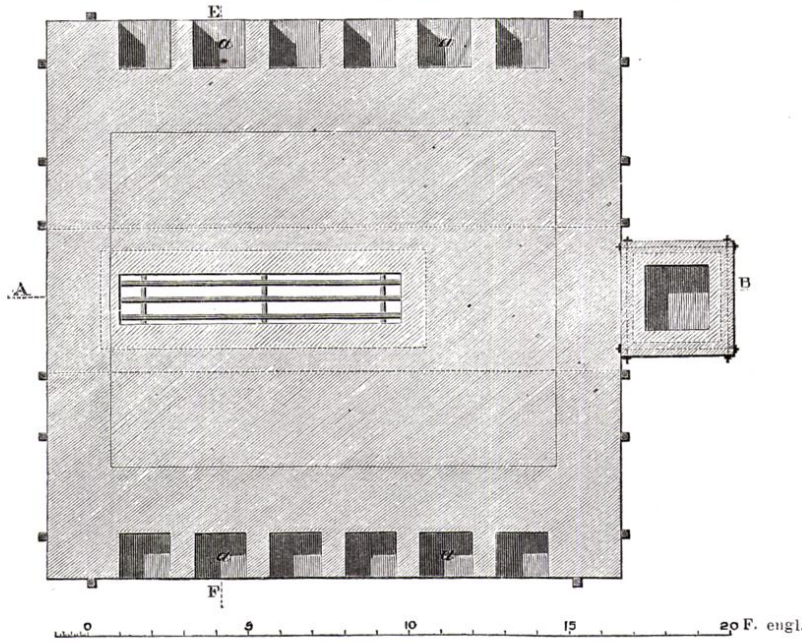


Fig. 121.



die Vorstösse der Muffel nach unten hindurchgehen. Die von dem Rost der Feuerung *n n* aufsteigende Flamme theilt sich nach beiden Seiten,

Fig. 122.



wo die Muffeln sich befinden; um jedoch eine möglichst gleiche Vertheilung über alle 24 Retorten zu erzielen, geht die Flamme nicht direct, sondern indirect, durch eine Anzahl Füchse *ccc* und *gg* in den Kamin, welche mit

Fig. 123.

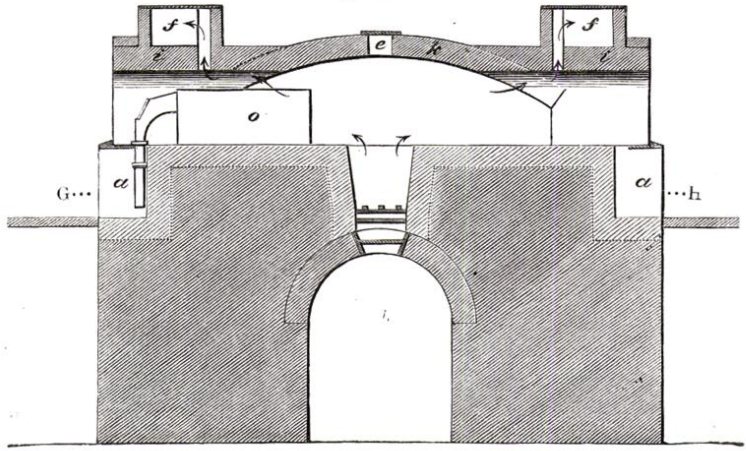


Fig. 124.

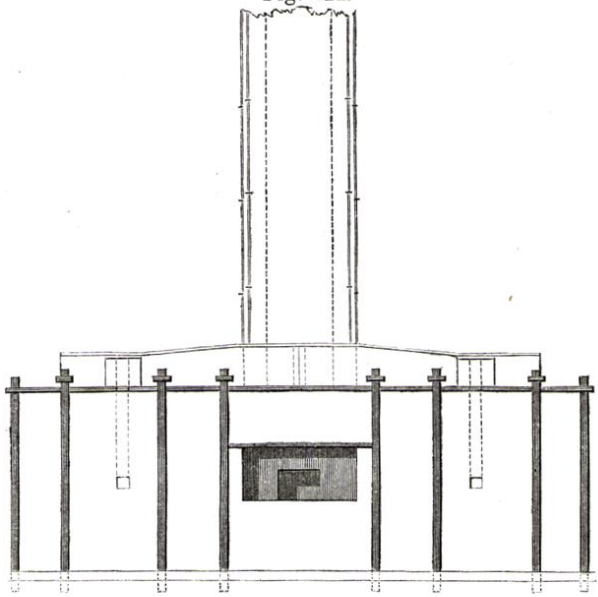
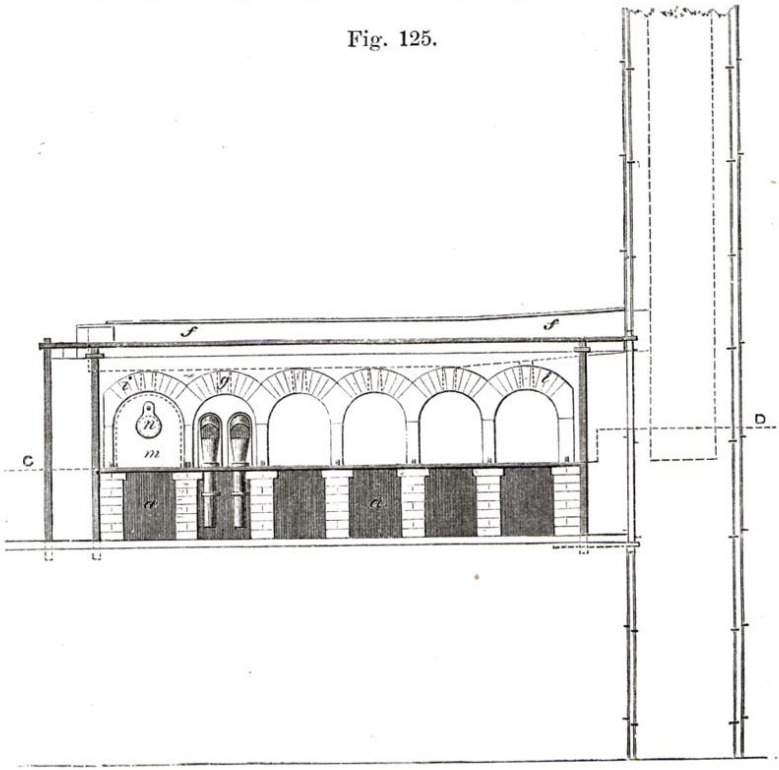


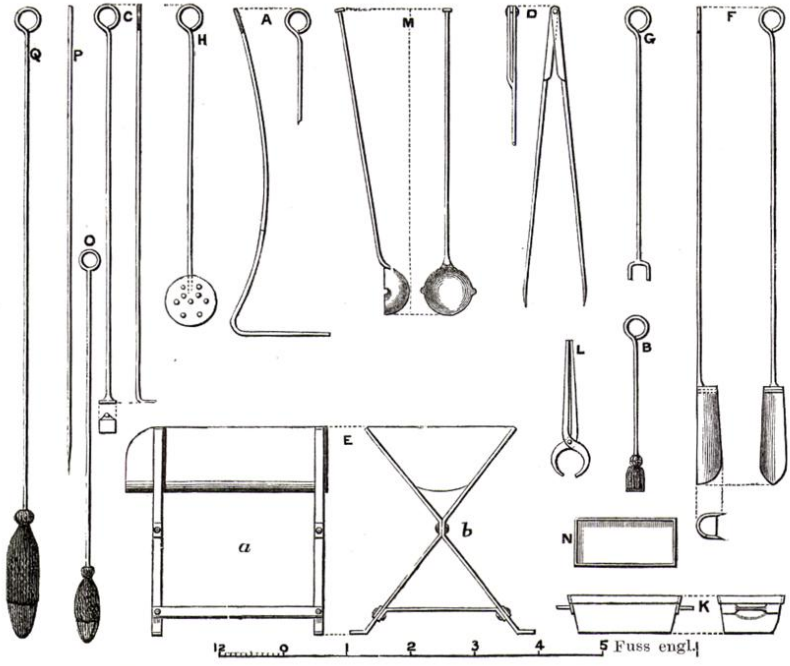
Fig. 125.



ihm durch die auf dem Ofengewölbe aufliegenden Canäle *fff* in Verbindung stehen. Durch bewegliche auf den Füchsen *ee* liegende Platten hat man es in seiner Gewalt, der Flamme den Durchgang nach der einen oder nach der anderen Seite, nach hinten oder vorn je nach Bedürfniss zu erleichtern oder zu erschweren und so eine nach allen Seiten gleichmässige Wirkung zu erhalten. Nach dem Einsetzen der Retorten werden die Nischen unter den Bögen *i* vermauert und die Mauer sorgfältig und dicht mit Thon bestrichen, weil jeder durch die Ritzen gehende kalte Luftstrom der dahinter stehenden Muffel zu gefährlich werden würde. Während der Destillation verwahrt man die Nischen in der Flucht der Pfeiler durch eine Art Vorsatzthüre von Eisenblech, *m* Fig. 125, um die Temperatur der Vorlagen soweit zusammenzuhalten, dass sie sich nicht durch verdichteten Zink verstopfen. Das mit einem Schieber *n* verschliessbare Schauloch dieser Vorsatzthüren dient zur Beurtheilung des Feuers und zur Besichtigung der Muffeln.

Werkzeuge. Bei der Arbeit sind verschiedene grössere und kleinere Werkzeuge nothwendig von der aus der Abbildung Fig. 126 er-

Fig. 126.



sichtlichen Form. *A* Haken und Stab zum Reinigen der Vorstösse. *B* kleine Wischer. *C* Scharre oder Kratzeisen von drei verschiedenen Grössen, 6 F., 5 1/5 F. und 10 F.; *D* schmiedeeiserne Zange. *E* eisenblecherner Trog

zum Beschicken der Retorten in Ansicht (*a*) und Durchschnitt (*b*), der von einer Muffel zur andern getragen wird. *F* eine Schaufel, womit man das Beschickungsmaterial aus diesem Trog in die Muffeln einträgt. *G* Gabel zum Abheben und Aufsetzen der Vorstellplatten vor die Oeffnung der Muffel, durch welche die Beschickung eingetragen wird. *H* gelochte Eisenplatte mit Griff zum Abschäumen beim Umschmelzen des Zinks. *K* eisenblecherner Kasten zur Aufnahme der vom Zink abgeschäumten Unreinigkeiten. *L* Zange. *M* Schöpflöffel zum Ausgiessen des umgeschmolzenen Zinks in die Zainformen *N* von Gusseisen, $^1/_2$ Zoll stark in den Wänden und $^3/_4$ Zoll tief. (Die daraus gegossenen Zaine wiegen 30 Pfd.) *O* eine Art Wischer oder Pfropf zum Schliessen der Vorstösse; *Q* ähnliches, aber längeres Werkzeug, um etwaige Sprünge in den Muffeln mit Thon zuzustreichen. *P* zugespitzte Eisenstange zum Reinigen der Muffel.

Das Zinkerz ist eine eisen-, blei-, silber- und etwas kadmiumhaltige Blende, die man unter hochkantig laufenden Mühlsteinen mahlt und zum Behuf der Röstung durch ein um seine Achse drehbares Cylindersieb (225 Maschen auf den Quadratzoll) gehen lässt.

Die Sohle des Röstofens ist der Länge nach in zwei Abtheilungen getheilt, von denen die hintere an den Kamin stossende 5 Zoll höher liegt als die vordere, an das Feuerrohr anstossende; jene ist 15, diese 12 Fuss lang, bei einer Breite von 9 Fuss und einer Höhe der Feuerbrücke von 2 Fuss 4 Zoll. Der Scheitel des Deckengewölbes ist 3 Fuss über der oberen Sohle. Der Ofen empfängt ausser dem gewöhnlichen Zug durch den Rost, auch noch einen secundären Luftstrom zum Behuf einer kräftigeren Oxydation durch in der Feuerbrücke angebrachte, mit der äussern Luft in Verbindung stehende Oeffnungen. Ueber jeder Sohlenabtheilung befindet sich eine Oeffnung im Deckengewölbe von etwa 6 Zoll im Quadrat mit daraufgesetztem Rumpf zum Einbringen der Beschickung, welche ungefähr $^1/_2$ Tonne Erz hält. Diese Löcher sind für gewöhnlich mittelst eines Schiebers geschlossen, der nur während des Eintragens geöffnet wird. Die jedesmalige Beschickung beträgt 1 Tonne, man breitet sie gleichmässig zuerst über die obere Abtheilung der Sohle und röstet sie bei der dunklen Rothglühhitze (welche grossentheils schon durch die, durch die Oxydation der Blende entwickelte, Wärme erhalten wird), indem man alle 10 Minuten sorgfältig umrührt. Nach 11 Stunden schafft man diese Beschickung auf die zweite tiefer gelegene Abtheilung, wo sie weitere 11 Stunden aber bei der hellen Rothglühhitze geröstet wird. Wenn die Entwickelung von schwefliger Säure aufhört, so ist die Röstung beendigt, und man krückt die gargeröstete Blende durch eine zu dem Zwecke angebrachte Oeffnung in der Sohle in ein unter dem Ofen befindliches Gewölbe hinab zum Erkalten. So oft eine halbgeröstete Beschickung von der oberen Sohle auf die untere geschafft ist, ersetzt man die Beschickung der ersteren durch eine frische, so dass stets zwei Beschickungen gleichzeitig im Ofen übereinander liegen, eine im ersten und eine

im letzten Stadium der Röstung. Um den Gewichtsverlust der Blende beim Rösten festzustellen, hat man das Gewicht der Beschickung vor und nach der Operation im Röstofen einen ganzen Monat lang bestimmt, und mit dem entsprechenden Gehalt an Zink verglichen. Es ergab sich im Durchschnitt von 32 Tagen ein Gewichtsverlust der Blende beim Rösten von 19,5 Proc. Da nun die rohe Blende 37 Proc. Zink enthielt, so sollte dieser Gehalt (vollkommene Umwandlung des ZnS in ZnO und Unveränderlichkeit der Gangart im Feuer vorausgesetzt) bei der gerösteten Blende 46,1 Proc. betragen; er betrug in Wirklichkeit nur 43,4 Proc.; es findet mithin danach bei dem Röstprocess ein Abgang von 2,7 Proc. Zink statt. Dieser Verlust erklärt sich daraus, dass durch die Ofengase stets Erzstaub und Zinkrauch fortgeführt wird, welcher letztere aus den Verbindungen der Schwefelsäure, des Schwefels und des Sauerstoffs mit Zink, Blei und Eisen etc. besteht. Das Gewicht dieses Gestübbes, welches man in besonderen Kammern sammelt, durch welche jene Gase auf ihrem Wege nach dem Kamin streichen, deckt übrigens nur $^1/_2$ Proc. von jenem Abgang, so dass schliesslich immer noch 2 Proc. definitiv zu Verlust gehen.

Die bis dahin beschriebene ziemlich umständliche Behandlung und Zerkleinerung des Erzes beim Rösten würde durch die blosse Zinkgewinnung sicherlich nicht lohnen, und ist in der That ihrer wahren Bedeutung nach nur eine gleichzeitige Vorarbeit für die Entsilberung der Blende, welche zwischen der Röstung und Destillation erfolgt. — Bei diesem schlesischen Process werden zuweilen Röstöfen mit zwei als zwei Stockwerke übereinanderliegenden Sohlen angewendet, die man mit dem abgängigen Feuer aus dem Destillirofen heizt.

Die Destillation. Nach der Entsilberung der gerösteten Blende und Trocknung des gerösteten Rückstandes schreitet man zur Beschickung der Muffeln. Die Beschickung für 24 Muffeln besteht aus 1568 Pfund Entsilberungsrückstand, 150 Pfund Gekrätz vom vorhergehenden Schmelzen, dann 5 Ctr. backende Steinkohlen und 2 Ctr. Kokeabgänge (Cinders) aus dem Aschenfall der Oefen, alles gut gemengt. Würde diese Beschickung gleichmässig in alle Muffeln vertheilt, so erhielte jede (Kohle abgerechnet) 71 Pfund Mischung. Man pflegt jedoch im Gegentheil aus nahe liegenden Gründen die Muffel an den heissesten Stellen des Ofens stärker, die übrigen in den kälteren Theilen schwächer, und im Allgemeinen jede Muffel so zu beschicken, dass sie in 24 Stunden abgetrieben sein kann. Es ist am besten, die Vertheilung dem Ermessen der Arbeiter zu überlassen, welche den Gang des Ofens und seine Veränderungen am besten kennen.

Die Arbeit beginnt um 6 Uhr früh Morgens mit dem Entleeren der abgetriebenen Muffeln, und zwar in der Art, dass man zunächst die Vorsatzplatte unter dem Vorstoss löst und durch die freie Oeffnung den Inhalt der Retorte mit Hülfe einer Kratze in einen untergesetzten Schubkarren entfernt, worauf man den Vorstoss durch die Oeffnung an der Kniebeuge derselben von etwa anhängendem Zink reinigt, welches man in

den Ofen hinabstösst. Ist die Muffel auf diese Weise gehörig und sorgfältig von den Rückständen der vorigen Destillation gereinigt, so trägt man sofort aus dem bereit stehenden Trog, Fig. 126 *a* Seite 524, und der Schaufel *F* frische Beschickung ein, und schliesst die Oeffnung durch Einsetzen der Vorstellplatte mit frischem Thon. Es sind für diese Arbeit des Entleerens jederzeit zwei Mann erforderlich, welche regelmässig von Nische zu Nische vorschreitend, ein Muffelpaar nach dem andern vornehmen, wozu sie 3 bis 4 Stunden brauchen.

Jedesmal vor dem Umleeren der Retorte lässt man durch langsames Schüren den Ofen auf einen gewissen Grad abkühlen, sobald aber die frische Beschickung eingetragen und die Retorten geschlossen sind, verstärkt man das Feuer aufs Neue, so dass der Ofen gegen 4 Uhr Nachmittags wieder auf die Weissglühhitze kommt. Etwa 1 Stunde vor diesem Zeitpunkt beginnt etwas Zink überzugehen, und 1 Stunde nach demselben kommt die Destillation in lebhaften Gang, welchen sie die Nacht durch beibehält, bis etwa 4 Uhr Morgens, worauf sie sich allmälig verlangsamt, und um 6 Uhr, also 24 Stunden nach der Beschickung, zu Ende geht. Das zuerst Uebergehende ist Kohlenoxyd mit etwas Feuchtigkeit und Zink, halb im metallischen und halb im oxydirten Zustande (Zinkstaub), welche letztere beiden mehr und mehr an Menge zunehmen, bis mit steigender Temperatur der Vorlage allmälig tropfbares Zink erscheint und die Destillation in eigentlichen Gang kommt. Sobald die Retorten gehörig beschickt und die Zugänge geschlossen sind, ist ein Mann zur Bedienung des Ofens vollständig hinreichend. Er hat sein Augenmerk zunächst auf die Erhaltung einer hohen und gleichmässigen Hitze zu richten, dann aber auch die Vorlagen aufmerksam zu überwachen: denn werden sie zu heiss, so fängt das Zink an sich zu entzünden, und müssen die Vorstellthüren weggenommen werden, bis sie wieder hinreichend abgekühlt sind; haben sie durch irgend einen Zufall zuviel Wärme verloren, so erstarrt das Zink darin und bedroht sie mit Verstopfungen, und man muss mit dem glühend gemachten Eisen, Fig. 126, Luft schaffen. Der Fall zu starker Abkühlung der Vorlagen tritt jedoch selten und nur dann ein, wenn (durch Verstopfung der nach dem Kamin gehenden Füchse etc.) der Ofen überhaupt zu kalt geht.

Wenn die Muffeln Risse bekommen, so dass Zink daraus entweicht, was man durch die Thür der Feuerung am besten sehen kann, so steigt ein Mann auf das Deckengewölbe des Ofens und führt einen in aufgeweichten Thon eingetauchten Wischer *Q*, Fig. 126, durch die Oeffnungen *e*, Fig. 123, ein, um den Riss zu verstreichen. Dieser Zwischenfall ereignet sich in der Regel mehrmals in derselben Nacht und ist eine Hauptquelle des Verlustes an Zink, indem er zuweilen bis zu 15 Proc. steigen kann.

Eine weitere Sache von Wichtigkeit ist, wie oben angedeutet, das Offenhalten der verschiedenen nach dem Kamin führenden Füchse, denn, sobald sie sich verlegen, so nimmt der Zug und mit dem Zug die Hitze

der betreffenden Stelle in dem Ofen ab, es bleibt in Folge unvollständiger Destillation Zink in dem Erz der Muffel zurück.

Umschmelzen des Zinks. Zu dem Zeitpunkt, wo alle Retorten frisch beschickt und geschlossen sind, und ehe die Destillation der frischen Beschickung in Gang kommt, hat man Zeit, das rohe Zink der vorigen Destillation zu sammeln und in einem eisernen Kessel *a*, Fig. 127 u. 128

Fig. 127.

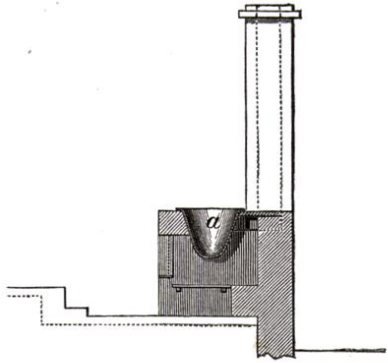
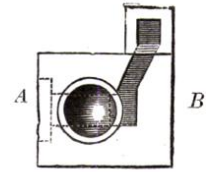


Fig. 128.



umzuschmelzen, welcher etwa 8 Ctr. fasst. Nach $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden ist das Metall vollständig im Fluss und hat sich die Unreinigkeit, welche hauptsächlich aus Zinkoxyd mit etwas metallischem Zink besteht, an der Oberfläche ausgeschieden; es wird mit dem Abschäumer *H*, Fig. 126, abgenommen und als Gekrätz der nächsten Beschickung der Muffeln zugefügt. Das abgeschäumte Metall ist von den gewöhnlichen Unreinigkeiten soweit befreit, enthält aber noch 2 bis 3 Proc. Blei, welche beseitigt werden müssen, wenn das Zink anders verkäuflich sein soll. Es kann dies bis zum gewissen Grade auf folgende Weise geschehen. Lässt man das Zink nämlich bis ganz nahe zu seinem Schmelzpunkt abkühlen und so eine Zeit lang ruhig stehen, so scheidet sich das Blei aus und setzt sich an dem Boden des Kessels ab, so dass es fast ganz in die letzten Zinkblöcke kommt. Diese letzten bleihaltigen Blöcke werden daher ausgehalten und zum Behufe einer gleichen Behandlung nochmals für sich umgeschmolzen.

Ausbeute und Verbrauch. Die Krätze und Abgänge, welche bei jeder vorhergehenden Destillation abfallen und bei der nächsten wieder zu gute gemacht werden, können als ein bloss durchlaufender Posten bei der Berechnung der Ausbeute füglich ausser Ansatz gelassen werden. Man hat daher lediglich mit der eigentlichen Beschickung an gerösteter Blende zu thun. Nach dem einmonatlichen Durchschnitt wurden täglich 1568 Pfund davon destillirt und lieferten eine Ausbeute von 566 Pfund Zink, entsprechend 36,1 Proc. Da nun der probemässige Gehalt jener

Blende 43,4 Proc. beträgt, so sind mithin 7,3 Proc. Zink der gerösteten Blende, oder 16,8 Proc. ihres Zinkgehaltes zu Verlust gegangen. Zu diesem Verlust kommen noch die oben für die Röstung berechneten $1^1/_2$ Proc., so dass sein Gesammtbetrag sich nahezu auf 9 Proc. beziehungsweise auf mehr als 18 Proc. beläuft. Der grösste Theil dieses Verlustes kommt auf Rechnung desjenigen Zinks, welches in Folge der ungleichen Vertheilung der Hitze in den Rückständen der Muffeln zurückbleibt; denn man weiss, dass bei dem Entleeren der Retorten der zuerst herausgenommene Theil des Rückstandes bei den Vorlagen, also an den kältesten Theilen der Muffel, einen sehr erheblichen Gehalt an Zink besitzt, der allerdings nach dem entgegengesetzten Ende der Muffel zu mehr und mehr bis zur völligen Erschöpfung der Blende abnimmt.

Der Verbrauch an Brennstoff in 24 Stunden wird auf 5 Ctr. engl. Mischungs- oder Reductionskohlen und $52^1/_2$ Ctr. Feuerungskohle angeschlagen; davon sind 28 Ctr. backende und der Rest anthracitartige Kohlen. Es berechnet sich daher im Ganzen ein Verbrauch von $11^1/_2$ Ctr. auf 1 Ctr. Zink. Wie die Erfahrung lehrt, ist die zur Destillation erforderliche Temperatur, oder, was dasselbe ist, der dazu erforderliche Aufwand an Brennstoff, absolut genommen um so niedriger, je reichhaltiger die Erze. Andererseits beträgt der Arbeitslohn per Centner Zink natürlich um so weniger, je grösser die Production.

Auf der in Rede stehenden Hütte betragen die Löhne 2 sh. 8 d. ($27^1/_2$ Sgr.) p. Ctr. und würden natürlicher Weise, wenn die Production 10 statt 5 Ctr. wäre, nur die Hälfte ausmachen. Aus allen genannten Ursachen zusammengenommen, nehmen daher die Herstellungskosten in starkem Schritt mit der Reichhaltigkeit des Materials an Zink ab.

Die Campagne des Zinkofens ist in der Regel 13 Monate, nach dieser Zeit lässt man das Feuer ausgehen, um die Ausbesserung vorzunehmen, wobei man den Ofen stets durchaus mit neuen Muffeln besetzt. Die frischen Muffeln werden für das erste Mal nur mit einer sehr schwachen Beschickung versehen, deren Zinkgehalt fast ganz von den Wänden absorbirt wird. Erst am 7ten Tage empfangen sie die volle Beschickung und geben die volle Ausbeute. — Alle 4 Jahre bedarf der Ofen eine gründliche Reparatur und muss vom Rost aus niedergerissen und neu aufgebaut werden.

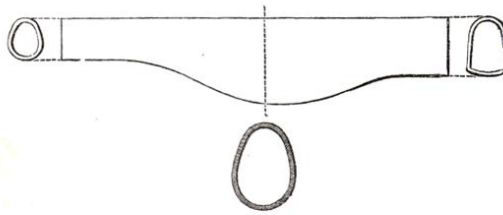
2. Schlesische Methode in Deutschland und Verbesserungen derselben.

Die **Ausübung** der schlesischen Methode in Deutschland weicht in manchen Stücken von der Art ab, wie man sie in England betreibt.

Was die Muffeln betrifft, so zieht man es in Schlesien vor, sie aus freier Hand zu fertigen, weil man die aus Formen gemachten Muffeln weni-

ger haltbar, insbesondere da zum Reissen geneigt gefunden haben will, wo die einzelnen Thonwülste aufeinander gesetzt sind. Dieser Fehler, wo er vorkommt, liegt natürlich nicht in der Anwendung von Formen an sich, sondern nur in der schlechten Ausführung der Arbeit, denn es ist nicht abzusehen, warum nicht eine vollkommene Bindung stattfinden soll, wenn man nach der Regel verfährt, und die zu verbindenden Flächen der Thonstärke anfrischt und aufrauht. Beim Formen aus der Hand beginnt der Arbeiter damit, dass er einen massiven Körper etwas stärker als den Boden herstellt und aushöhlt, so dass ein Anfang zu den Wänden der Muffel entsteht. Auf diese Anfange der Wand baut er nun die Länge der Muffel weiter, indem er zu dem Ende aus wohlgeschlagener Thonmasse Platten von der erforderlichen Dicke formt, daraus Stücke von entsprechender Grösse schneidet und beim Aufsetzen für eine richtige haltbare Verbindung der Fugen sorgt. In der Weise kann man jedoch nur bis zu einer gewissen Grenze fortfahren, weil sonst der noch weiche untere Theil unter der Last des oberen Theils nachgeben würde, um daher dem erstern mehr Tragkraft zu geben, lässt man ihn einige Tage abtrocknen, aber so, dass man die Ränder während dessen mit feuchten Tüchern bedeckt, um sie bindend zu erhalten. Zuletzt ebnet und bessert man die Muffel nach durch Schlagen mit einem hölzernen Hammer von Innen, indem man aussen ein starkes Brett anlegt, ehe sie zum vollständigen Austrocknen hingestellt wird. Eine Muffel braucht 15 Tage, ehe sie zum Gebrauche fertig wird. — In Schlesien arbeitet man bald mit grösseren bald mit kleineren Muffeln, in der Regel giebt man ihnen bei einer lichten Weite von 6 Zoll eine Höhe, die sich nach dem Stehen des Thons im Feuer richtet, von 18 bis 20 Zoll im Mittel und eine Länge von etwa 5 Fuss. Die Muffeln, die an den Enden der Reihe zu stehen kommen, sind jedoch immer länger als die in der Mitte. In Stolberg bei Aachen sind die Vorlagen von der Form Fig. 129, etwa 2 Fuss lang, gebräuchlich, welche ebenso, wie die oben beschriebenen knieförmigen in die Stirnwand der Muffel mit dem einen Ende eingesetzt werden. An das entgegengesetzte Ende befestigt man ein Gefäss von Eisenblech, ungefähr von der Form, wie sie bei der belgischen Methode gebraucht werden.

Fig. 129.



Auch die eisernen Kessel zum Umschmelzen des Tropfzinks, welche so stark angegriffen werden, dass sie schon nach 3 bis 4 Wochen unter entsprechender Verunreinigung des Zinks durchfressen sind, hat man vielfach durch Kessel aus feuerfestem Thon mit Vortheil ersetzt.

Die Campagne der schlesischen Oefen wechselt von etwa 20 Monaten bis auf 1, $1^1/_2$ selbst nahezu 2 Jahren.

Auf den schlesischen Hütten beim Betrieb mit magerer Steinkohle ist die übliche Zahl von Muffel für einen Ofen in der Regel nicht über 20 Stück. Auf den neuerbauten Silesia-Hütten hat man Oefen mit steigender Zahl von Muffeln bis zu 30 Stück versucht und folgende Ergebnisse erhalten:

Anzahl der Muffeln in einem Ofen.	Verarbeitetes Erz. Quintal.	Verbrauch an magerer Steinkohle. Quintal.	Ausbringen an Zink. Quintal.	Ausbringen an Zink in Proc.	Verbrauch an Kohle auf 1 Quint. Zink.
20 Stück	53,55	138,70	10,30	19,23	13,42
24 „	60,70	152,00	10,85	17,49	14,00
30 „	67,83	178,60	11,48	16,89	15,55

Danach nimmt zwar die absolute Production an Zink über 20 Muffeln hinaus zu, aber die relative bei steigendem Brennstoffverbrauch ab. Eine Vermehrung der Muffeln über 20 ist daher bei dem Betrieb mit magerer Kohle, wie er in Schlesien statthat, nicht rathsam.

Anders bei dem Betriebe mit fetter Steinkohle von langer Flamme, wie aus folgender Zusammenstellung von Thum in Bezug auf den Betrieb der schlesischen Oefen in Vieille Montagne im Durchschnitt von 1 Betriebstag hervorgeht.

Nro.	Beschickung.		Ausbringen an Zink		Brennstoff-Verbrauch.
	Galmei.	Reductionskohle.	absolut.	in Procenten.	
	Kilogr.	Kilogr.	Kilogr.		Kilogr.
1.	686	175	272	36,65	1903
2.	580	150	227	39,20	1808
3.	780	200	312	40,00	2047
4.	920	230	349	38,00	2143

Nro.	Verbrauch auf 100 Kilogr. Zink an			
	Muffeln.	Vorlagen.	Arbeitslohn.	Steinkohle.
	Stück.	Stück.	Francs.	Kilogr.
1.	0,35	2,3	—	6,99
2.	0,40	2,0	4,98	7,96
3.	0,37	2,3	3,62	6,56
4.	0,41	2,4	3,26	6,14

Nr. 1 ist der tägliche Verbrauch im Mittel aus dem Betriebe vom Juli 1857; Nr. 2 ebenso bei einem Ofen mit 24; Nr. 3 ebenso mit 32 kleineren, und Nr. 4 mit 32 grösseren Retorten.

Als durchschnittliche Gestehungskosten von 100 Kilogramm Zink berechnet sich:

Arbeitslohn	4,16 Frcs.
Kohle (9,6 Francs die 1000 Kilogr.)	7,33 „
Muffeln	0,62 „
Sonstiges feuerfestes Material . .	0,50 „
Guss- und Schmiedeeisen	0,05 „
Zusammen:	12,66 Frcs.

Wie man sieht, ist sowohl der Brennstoffverbrauch als auch der Arbeitslohn zu Gunsten der grossen Oefen. Nach jener Zusammenstellung ergiebt sich bei den grossen Oefen der Vieille Montagne (im Gegensatze zu den Erfahrungen bei den gewöhnlichen schlesischen Oefen, vergl. S. 524) ein Vortheil der grösseren Oefen gegen die kleineren, sowohl hinsichtlich des Brennstoffvortheils als auch des Arbeitslohns. Der Grund davon liegt darin, dass die Oefen, auf welche sich die Thum'schen Daten beziehen, nach der im Eingang dieses Abschnittes erwähnten sogenannten belgisch-schlesischen Art construirt sind. Diese Construction ist zunächst auf den Hütten der Altenberger Gesellschaft in Belgien und Westphalen, nachher auf den Stollberger und anderen Hütten eingeführt worden. Bei diesen belgisch-schlesischen Oefen geht beiden Längsseiten entlang unter jeder Reihe von Muffeln ein überwölbter Canal, der mithin in den beiden massiven Mauerkörpern zwischen der Feuerung und den Aussenwänden des Ofens liegt. Dieser Canal steht nach oben durch zweierlei in Reihen geordnete Oeffnungen oder Füchse mit dem Muffelraum in Verbindung. Die Füchse der einen Reihe liegen je zwischen den zu einer Nische gehörigen Retortenpaaren, die der anderen Reihe je hinter jedem Nischenpfeiler der Nischen (vgl. Fig. 126, *o*); die Enden dieser überwölbten Canäle stehen mit dem Kamin in Verbindung. Während bei den älteren schlesischen Oefen die Erhitzung der Retorten mehr von oben also von einer Seite geschieht, wo man ihrer gerade am wenigsten bedarf, so werden sie bei der belgisch-schlesischen Art unter weit grösserer Wirksamkeit und Ausnutzung des Feuers mehr von unten geheizt. Bei diesen Oefen, aber auch bei vielen älteren schlesischen Oefen sind die Bänke, worauf die Retorten stehen, von der Feuerung ab nach aussen etwas geneigt. Man bezweckt bei dieser Einrichtung (ähnlich wie mit der geneigten Lage der Röhren im belgischen Ofen) eine grössere Schonung der Muffeln, indem man dadurch sich etwa bildende Schlacke nöthigt, sich von den heisseren inneren Theilen der Muffel nach dem kälteren äusseren Theile hinzuziehen. Man will aber auch damit andererseits einem sehr nachtheiligen Einfluss der ungleichen Wirkung des Feuers auf die Bank begegnen. Insofern nämlich die innere, der Feuerung zugekehrte Seite derselben dem unmittel-

baren Anprall des Feuers also auch einer weit stärkeren Hitze ausgesetzt ist, als die äussere, so erleidet sie auch eine entsprechend stärkere Schwindung. Eine ursprünglich wagrecht angelegte Bank nimmt daher allmälig eine Neigung nach innen an, welche dem Angriff der Schlacken auf die mit der Rückwand bis dicht ans Feuer reichenden Muffeln ebenso förderlich, als beim Entleeren derselben hinderlich ist.

Das Entleeren der abgetriebenen Muffel geschieht durch Oeffnungen in der Vorderwand, von wo die ausgezogenen Rückstände in die nach Aussen zugänglichen Gewölbe unter den Ofen fallen.

Gestehungskosten. Man pflegt die Arbeiten stets nach Maassgabe des Ausbringens zu bezahlen. Ihr Verdienst berechnet sich unter dieser Voraussetzung für den Vorarbeiter durchschnittlich auf 2,57 Frcs., für seine Gehilfen auf 2,14 Frcs. täglich, während die Taglöhner beim Retortenmachen und Heizen 1,55 Frcs. erhalten. Zur Bedienung jedes Ofens gehört ein Vorarbeiter mit je zwei Gehilfen. Die Retortenmacher stehen auf Stückzahlung und erhalten, wenn sie zugleich die Masse mischen, 0,96 Frcs., wenn nicht, 0,64 Frcs.

Die Beschickung für jeden Ofen in 24 Stunden ist 7 bis 8 Quintal, und das Ausbringen 1,06 bis 1,16 Quintal, d. i. 15 bis 16 Procent. Das Ausbringen hängt theils von der Geschicklichkeit der Arbeiter, aber auch sehr von der Beschaffenheit des Ofens ab, und vermindert sich erfahrungsmässig gegen Ende der Ofencampagne. Das Quintal von dem verhütteten Galmei stellt sich im Durchschnitte der verschiedenen Sorten an der Grube auf 1,82 Frcs., wozu noch 0,35 Frcs. Fracht hinzukommen.

Im Jahre 1857 betrug der Verbrauch an Brennstoff das Doppelte vom Jahre 1838, nämlich 20 Quintal auf 1 Quintal ausgebrachtes Zink, ein Unterschied, welcher sich aus der inzwischen eingetretenen Verminderung des Gehalts der Erze erklärt, wie denn auch das Ausbringen entsprechend im Verhältniss von 5 auf 2 sank. — Der Preis der Kohle ist 7,50 bis 8,57 Frcs. die 1000 Kilogr.

Der Verbrauch an Muffeln berechnet sich auf $3^1/_2$ Stück für 1000 Kilogramm Zink; die Gestehungskosten einer Retorte auf 6,74 Frcs., die eines Doppelofen nach der jetzigen Construction durchschnittlich auf 3600 Frcs., auf den Lydognia-Hütten und überhaupt auf den älteren Werken jedoch billiger.

Auf diesen, vom preussischen Staate betriebenen Lydognia-Hütten wurden im Jahre 1857 8950 Quintal Zink in Blöcken erzeugt, wobei die Gestehungskosten sich stellten wie folgt:

Arbeitslohn	62,645	Frcs.
Verschiedene Materialien, als Muffeln, Schmelzkessel, Thon, Steine, Eisenwerkzeuge etc.	33,076	„
Galmei	240,476	„
Brennstoff	127,960	„
Generalunkosten	26,710	„
Zusammen:	490,867	Frcs.

Es berechnen sich mithin die Gestehungskosten von 1 Quintal Zink auf 54,84 Frcs. Dies ist jedoch keine völlig reine Zahl, insofern die preussische Regierung $^1/_{20}$ von der ganzen schlesischen Galmei-Production erhebt, wovon der grössere Theil auf den Lydognia-Hütten verarbeitet wird. Auch ist der Preis der Kohle (von der Königsgrube) nach dem ziemlich hohen Marktpreis von 1857 verrechnet.

Julien [1]) giebt folgende Aufstellung über die Gestehungskosten der Hütten der schlesischen Gesellschaft, woraus hervorgeht:

Jahrgang.	Zinkproduction, Quintal.		
	Im Ganzen.	Täglich per Ofen.	Von 100 Thln. Galmei.
1857	74,707	1,15	14,93
1858 (I. Semester)	41,175	1,11	14,01

Dazu den Verbrauch an Muffeln und Schmelzkesseln per Quintal Zink:

	1857	1858 (I. Semester)
Muffeln	0,35	0,37
Schmelzkessel . .	0,04	0,05

und die Gestehungskosten per Quintal Zink:

	1857.	1858. (I. Semester)
	Francs.	Francs.
Arbeit	6,17	6,15
Brennstoff	11,18	12,10
Galmei, an der Grube	10,46	10,43
Fracht darauf	2,00	2,18
Feuerfestes Material	1,80	1,83
Guss- und Stabeisen	0,34	0.32
Unterhaltung	1,36	1,04
Generalunkosten	1,25	1,31
	34,56	35,36

[1]) *Sur la Métallurgie du Zinc dans la Haute-Silesie*, *Ann. des Mines* 1859 [5.] T. XVI, p. 477 ff., woraus die meisten der obigen Angaben entnommen sind. — Vergl. auch Kleemann, Zinkgewinnung in Oberschlesien 1860.

Auch hier erklärt sich die übrigens geringe Steigerung der Gestehungskosten von 0,80 Frcs. im Jahre 1858 in einer Verminderung des Gehalts der verhütteten Erze.

Der Unterschied der Gestehungskosten auf den Hütten der schlesischen Gesellschaft (34,56 bis 35,36 Frcs.) und den Lydognia-Hütten (54,84 Frcs.) ist grossentheils scheinbar, weil die ersteren eigene Gruben besitzen, und den Galmei zu den Selbstkosten, die Lydognia-Hütten dagegen zu dem Marktpreis verrechnen; ferner berechnen diese letzteren die Kohle zu 7,3 Frcs., die schlesischen Hütten zu 5,61 Frcs. die 1000 Kilogr.; endlich ist bei den Lydognia-Hütten der Galmei (obwohl reicher und 16,92 Proc. Zink gebend) mit 26,71 Frcs., bei der schlesischen Gesellschaft nur mit 12,46 Frcs. angesetzt. Rechnet man diese Differenzen ab, so bleiben für die Lydognia-Hütten für das Quintal Zink 37,31 Frcs., also 2,75 Frcs. mehr als auf den schlesischen Hütten, wovon 0,82 Frcs. Arbeitslohn, 0,19 Frcs. auf Unterhaltung und 1,74 Frcs. auf Generalunkosten kommen.

Die belgische Methode.

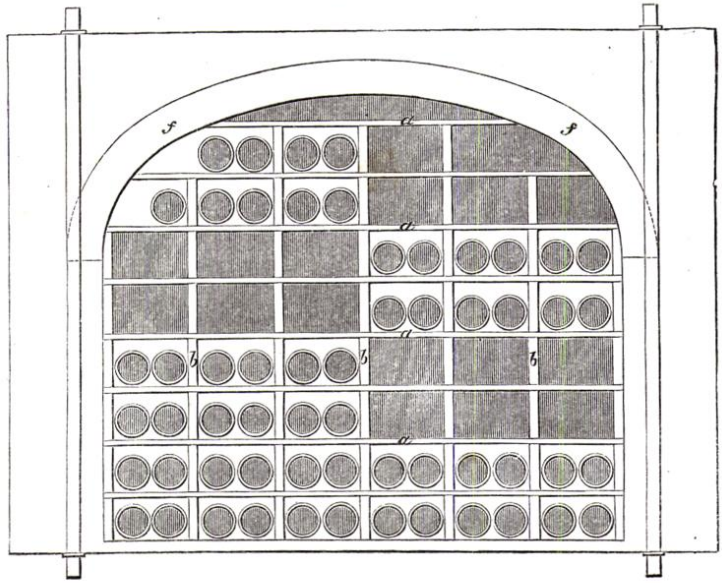
Die belgische Methode ist zuerst in der Gegend von Lüttich im Beginn dieses Jahrhunderts aufgekommen, wo man auch schliesslich den in der Nähe in Menge vorkommenden Galmei verwendete. Die ursprüngliche Construction der dortigen Zinköfen ist bis auf wenige Abänderungen bis auf den heutigen Tag dieselbe geblieben. Im Jahre 1848 waren auf den ausgedehnten Zinkwerken von Vivian in Swansea englische, schlesische und belgische Oefen im Gebrauch, aber nur die ersteren in Gang. Die Abbildungen der nachstehenden Beschreibung Fig. 130 bis 134 (a. f. S.) sind den Werkzeichnungen einer der grössten belgischen Hütten entnommen; der Beschreibung selbst sind im Wesentlichen die Mittheilungen von Thum[1]) zu Grunde gelegt. Das Eigenthümliche der belgischen Methode besteht darin, dass die Reduction und Destillation des Zinks nicht in Häfen oder Muffeln, sondern in etwas geneigt liegenden an einem Ende geschlossenen, am gegenüberstehenden offenen Ende mit Vorstoss und Vorlage versehenen Röhren vorgenommen wird.

Destillationsröhre und Zubehör. Die Röhren zum Destilliren *e*, *e*, *o*, Fig. 131, sind cylindrisch und aus demselben Material und in der nämlichen Weise hergestellt, wie die Muffeln bei der schlesischen Methode. Diejenigen, welche in die heisseren Stellen des Ofens zu liegen kommen, werden stärker im Scherben angefertigt, als die für die kälteren Theile bestimmten. Sie sind, wie die Vorlagen und Vorstösse, deren

[1]) Ueber den Zinkhüttenbetrieb der Altenberger Gesellschaft von Ingen. W. Thum; Berg- und Hütten-Zeitung 1859 bis 1860.

Form aus der Abbildung *i*, *i* und *l*, *l*, Fig. 131, ersichtlich ist, von kreisförmigem Querschnitt. Die Oefen sind stehende, im Verhältniss zu ihrer

Fig. 130.



Tiefe und Breite hohe Flammöfen mit aufrechtem Luftzug, in deren Glühraum die Retorten reihenweise übereinanderliegen, so zwar, dass je das vordere und hintere Ende aufruht, und die ganze Mitte für die Einwirkung der Flamme freibleibt. Die Auflagen für die Röhren in der Hinterwand des Ofens bilden die Leisten oder Gesimse *d d*, welche um einige Zoll aus dem Mauerleib vorspringen. Die Auflage in der Vorderwand bilden eiserne Platten *a a a*, an welche mittelst Falz Thonplatten *c*, *c* auf die doppelte Breite nach dem Innern des Ofens zu angestossen sind. Zwischen diese Platten, welche wie die Bretter eines Büchergestells übereinanderliegen, kommen hochkantige, feuerfeste Steine oder Platten *b b* in der Richtung der Durchschnittsebene der Fig. 131 zu stehen, wodurch eine Reihe von rechtwinkligen Fächern zur Aufnahme von je zwei Röhren gebildet werden. In jeder Röhrenreihe ist die hintere Auflage der Röhren etwas höher als die vordere; dadurch gewinnen die Röhren eine Neigung nach vorn; diese Neigung gewährt den Vortheil, dass die während der Destillation sich etwa bildenden Schlacken, welche die glühenden Röhren sehr angreifen, von den heisseren nach den kälteren Theilen abfliessen. Wie man aus der Abbildung ersieht, besteht die unterste Reihe aus besonderen dickwandigen Röhren, welche jedoch bei der Destillation leer bleiben, und lediglich dazu bestimmt sind, den ersten Anprall des Feuers zu brechen. Die Vorlagen *i* werden so dicht, wie möglich, in die

Mündung der Röhren eingekittet und in ihrer Lage durch die Untersätze *k* unterstützt. Das Feuer geht von dem Roste *b* senkrecht durch den

Fig. 131.

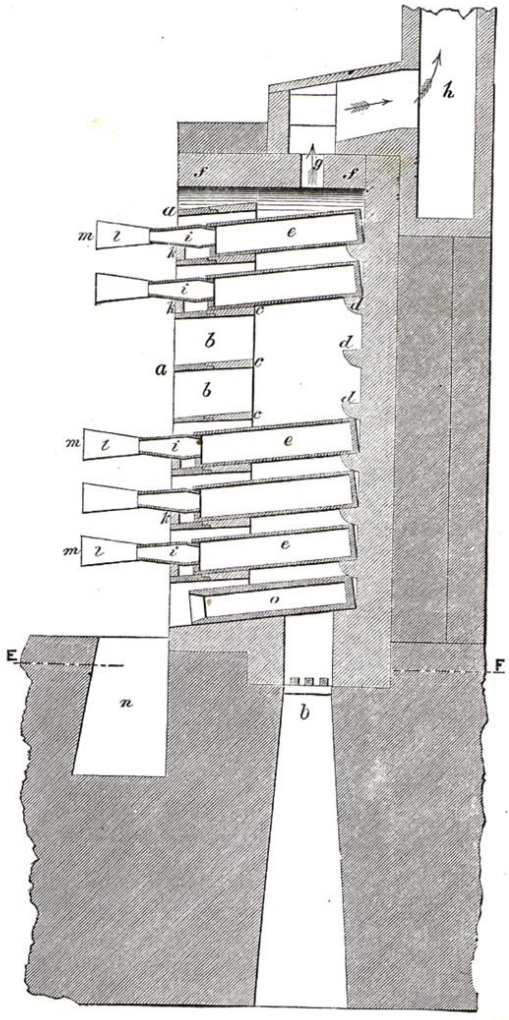
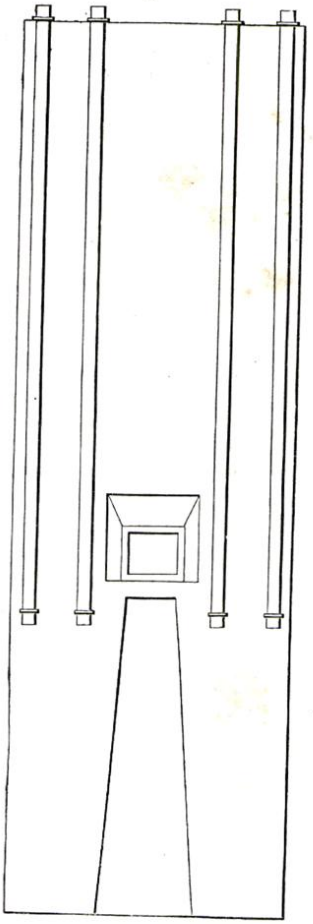


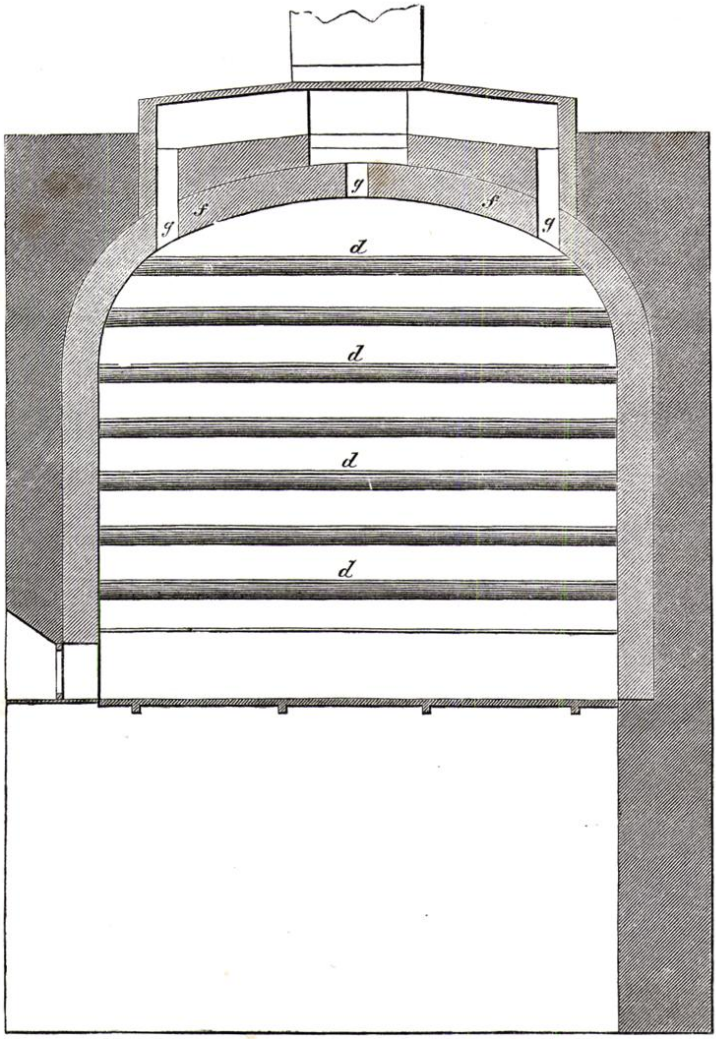
Fig. 132.



Röhrenraum, also zwischen den Röhren, hindurch, und sammelt sich unter dem Gewölbe *ff*, wo es durch die Oeffnungen *gg* in den zum Kamin führenden Fuchs abzieht. Die Vertiefung *n*, welche in den Grundmauern des Ofens längs der Vorderwand hinzieht, dient beim Entleeren der abgetriebenen Röhren zum Hineinwerfen der Rückstände. Die Fig. 132 giebt den Aufriss des Ofens der Feuerung gegenüber, um die Verstrebung desselben

mit Eisenstangen zu zeigen, Fig. 134 einen horizontalen Durchschnitt über der Feuerung. Der abgebildete Ofen weicht in Dimensionen

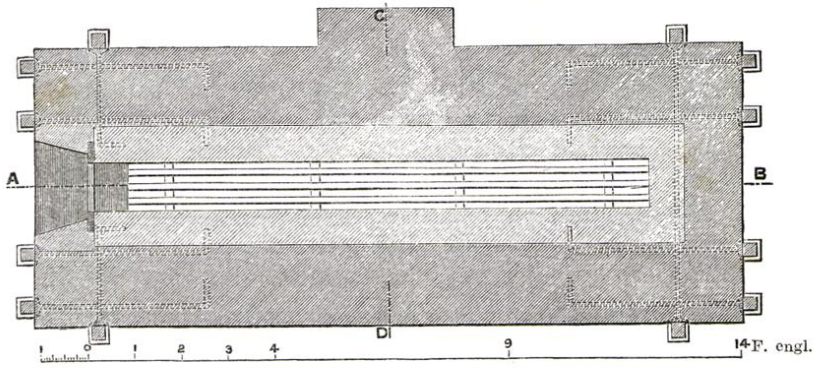
Fig. 133.



und Verhältnissen sehr ab von dem zu Moresnet, wie ihn Thum beschrieben. Der erstere enthält 78 Röhren (die unterste Reihe abgerechnet) und hat bei einer Breite von 11 Fuss und 4 Fuss Tiefe eine Höhe von $9^1/_2$ Fuss, von der Hüttensohle bis zum Gewölbscheitel gerechnet; während der von Thum beschriebene Ofen bei 8 Fuss Breite, $6^1/_2$ Fuss Tiefe und $10^1/_2$ Fuss Höhe, ohne die leeren Retorten 61 Stück fasst. Die

Retorten des abgebildeten Ofens sind $3^1/_2$ Fuss lang, und haben 8 Zoll im äusseren Durchmesser; die Röhren des Ofens von Moresnet sind bei demselben Durchmesser $3^1/_4$ Fuss lang. Ausserdem sind in Moresnet die

Fig. 134.



drei obersten Abtheilungsplatten, worauf die Röhren ruhen, ganz von Eisen, und die Vorstösse nebst eisenblechernen Vorlagen von etwas abweichender Form.

Wie bemerkt, ist das zu Moresnet angewendete Erz Galmei, welchen man in runden Oefen, ähnlich den zum Kalkbrennen üblichen, röstet oder brennt. Sie besitzen bei der Gicht 2,20, an dem weitesten Theil — d. h. in 2,14 Meter Tiefe — einen Durchmesser von 2,05 Meter und an der Basis 1,7 Meter. Die Höhe des Ofenschachtes ist 5,36 Meter bis zur Spitze der kegelförmigen Sohle, welche sich auf 1,05 Meter über die Grundfläche erhebt. Um den Fuss herum sind vier Oeffnungen zum Ziehen der gebrannten Erze. Auch die Art der Beschickung ist ähnlich wie bei den ununterbrochen arbeitenden Kalköfen, nämlich in abwechselnden Lagen von dem in Stücke von etwa 0,15 Meter Dicke zerschlagenen Erz, und einer nicht backenden Steinkohle. Man brennt in 24 Stunden, während welcher Zeit 4- bis 6mal gezogen wird, 25,000 Kilogr. Erz bei einem Aufwande von 3 bis 4 Proc. Kohle. Die kleineren Erzabgänge und Abfälle, welche den Gang des beschriebenen Schachtofens verlegen würden, röstet man im Flammofen. Zu Moresnet röstet man in Oefen mit zwei übereinanderliegenden Sohlen und zwar theilweise in grösseren Oefen mit besonderer Feuerung, theilweise in kleineren Oefen, die man über die Destilliröfen stellt und mit dem abgehenden Feuer desselben betreibt. Diese Oefen mit doppelter Sohle gleichen den S. 513 beschriebenen; die Sohle ist stumpf elliptisch, und misst nach der längeren Achse 5,0 Meter, nach der kleineren 2,2 Meter. Man schaufelt das Erz zuerst auf die Decke des Ofens, von da auf die oberste, und von dieser auf die unterste Sohle nach je 6 Stunden. Es lassen sich in 24 Stunden 8024 Gramm Galmei durchsetzen.

Nach dem Rösten wird der Galmei zwischen Quetschwalzen zerkleinert, von 1,6 Meter Durchmesser, 0,35 Meter Länge und einem Gewicht

von 2300 Kilogramm. Man bereitet damit bei einem Aufwande von 3 Pferdekräften in 12 Stunden 15,000 bis 18,000 Kilogramm Galmei auf.

Zu Moresnet werden die Röhren von Hand geformt, 18 bis 20 Stück von einem Mann in zwölfstündigem Arbeitstag, und kommen auf 2 Frcs. bis $2^1/_2$ Frcs. zu stehen. Anders verfährt man auf den Hütten der Gesellschaft der Vieille montagne zu Angleur und St. Leonard in Belgien. Man stampft eine cylindrische, aus zwei mit Haken verbundenen Längshälften bestehende Form voll Thonmasse, und bohrt das Lumen mit einer eigens dazu aufgestellten Maschine aus dem so geformten massiven Cylinder aus; zwei dieser Maschinen liefern in 12 Stunden 260 Stück Röhren, welche gebrannt und für den Ofen fertig 16 Frcs. zu stehen kommen. Ferner liefert 1 Mann in derselben Zeit 100 bis 110 Thonvorstösse, von welchen sich das Stück auf 0,14 bis 0,16 Frcs. berechnet.

Der zerkleinerte Galmei, welcher etwa die Hälfte seines Gewichts Zink enthalten soll, wird mit Wasser befeuchtet und mit der Reductionskohle — welche am besten aus nicht backenden Kohlenabgängen mit etwa dem halben Gewicht Cinders oder Kokestaub bestehen und möglichst schwefelfrei sein müssen — gemischt. Man beginnt damit, die Röhren nach beendigter Destillation von dem Galmeirückstand und den etwa anhängenden Schlacken zu reinigen, indem man die Vorstösse wegnimmt, diese Abgänge mit einer Scharre herauskrazt und in die Grube *n* fallen lässt, von wo sie dann mit Schiebkarren fortgeschafft werden. Alsdann trägt man die Beschickung ein, schiebt den Vorstoss *i* vor, setzt den Untersatz *k* ein und verstreicht die Fugen mit Thon. Bei den oberen Retortenreihen stehen die Arbeiter zum Behuf dieser Verrichtungen auf einer tragbaren Bank mit Stufen. Sobald die ersten Zinkdämpfe erscheinen, fügt man auch die gusseisernen Vorlagen *l m* an, worauf die Destillation ihren Gang geht. Nach etwa 6 Stunden hat sich der Vorstoss soweit mit Zink gefüllt, dass man ihn ausleeren muss, was ein zweites Mal vor Beendigung der Destillation wiederholt wird. Gerissene Retorten müssen alsbald ausgewechselt werden, zu welchem Zwecke man einen Temperofen mit einem Vorrath von glühenden Röhren zur Hand hat.

Bei der Beschickung ist jedesmal Rücksicht auf den Zinkgehalt und die Reinheit des Galmeis sowie auf die Temperatur der Region des Ofens zu nehmen, in welche die Retorten zu liegen kommen, so zwar, dass man die reichhaltigsten Erze (insbesondere auch die gesammelten zinkoxydhaltigen Ansätze und Abgänge), welche einer weniger hohen Temperatur bedürfen, und die mit Erden und Eisenoxyd verunreinigten, welche geneigt sind, in strenger Hitze die Röhre anzugreifen, in diejenigen Retorten giebt, welche am wenigstens Hitze empfangen; ebenso erhalten diese eine schwächere Beschickung, nur etwa 6 bis 7 Kilogr., die der strengeren Hitze ausgesetzten Retorten eine stärkere von 12 bis $12^1/_2$ Kilogr.

Ein Theil des Zinks tritt als weisses Oxyd auf, welches theilweise in die Luft geht, theilweise aber in die Vorlagen als Krusten sich ansetzt, aus denen es von Zeit zu Zeit losgelöst werden muss; man pflegt daher,

um sich diese Arbeit zu erleichtern, die innere Fläche der Vorstösse mit Kalkmilch anzustreichen.

Zu Moresnet destillirt man in einem Ofen der beschriebenen Einrichtung in 24 Stunden 1200 Kilogr. Erz (von durchschnittlich 50 Proc. Gehalt) woraus 450 bis 470 Kilogr. Zink erfolgen, einschliesslich des in dem Zinkrauch enthaltenen, welches auf besondere Weise zu Gute gemacht wird. Die Ausbeute an Zink berechnet sich daher auf 38 bis 39 Proc.

Thun giebt folgende tabellarische Uebersicht über die Leistung der Oefen in Moresnet für 24 Stunden, nach den Ergebnissen des Betriebs aus den ersten 4 Monaten des Jahrs 1857:

Beschickung		Production an		Ausbeute an Zink: Proc.	Verbrauch an Brennstoff und sonstigen Materialien			
Galmei	Reductionskohle	Zink	Zinkrauch		Steinkohle	Röhren	Vorlagen	Eisen zu Roststäben
Kilogr.	Kilogr.	Kilogr.	Kilogr.		Kilogr.	Stück	Stück	Kilogr.
1035	549	371	37	39,0	1479	3,8	11,5	0,3

Wenn man die 549 Kilogr. Reductionsmaterial gänzlich als Kohle in Ansatz bringt, so berechnet sich ein Verbrauch von $5^1/_2$ Kilogr. Kohle auf 1 Kilogr. Zink. Dabei ist jedoch die für das Brennen der Erze und der Röhren aufgegangene Kohle nicht mit gerechnet. Auf den grossen englischen Zinkwerken gab man den Brennstoffverbrauch bei den Oefen der belgischen Art und Einrichtung im Jahre 1859 auf das $6^1/_4$fache des producirten Zinks (100 Tonnen englisch in der Woche) an, welche Angabe jedoch etwas zu hoch gegriffen scheint.

Man arbeitete zu gleicher Zeit nach der schlesischen Methode und nach der belgischen. Nach dieser kam die Tonne Zink auf 17 Pfd. St. ($= 113^1/_3$ Thlr.) und nach jener auf 18 Pfd. St. ($= 120$ Thlr.) zu stehen. Nach oben verarbeitet man zu Moresnet Erz von 50 Proc. Zinkgehalt mit einem Abgang von 11 bis 12 Proc., ein Abgang, der jedoch keineswegs reiner Verlust ist, indem man die Hälfte aus den Abfällen und dem Gekrätz wieder bekommt. Der unvermeidliche Verlust geht daher nicht über 5 bis 6 Procent, und erklärt sich theils aus der unvollständigen Reduction, also unvollständiger Austreibung des Zinks, theils durch Entweichen von Zinkdampf beim Reissen der Röhre, theils endlich durch unvollständige Verdichtung und Entweichen des Zinkdampfs aus den Vorlagen. Nach Thum würde der ständige Verlust durch Verflüchtigung $1^1/_4$ Proc. betragen, wenn man annimmt, dass jede Röhre im Durchschnitt 10 Kilogr. Beschickung empfängt und täglich drei Retorten ausgewechselt werden müssen.

Zur Bedienung jedes Ofens sind vier Mann — zwei Arbeiter und zwei Handlanger — erforderlich, je zwei bei der Arbeit, und je zwei zum

Ablösen. Um die Arbeiter möglichst an der Ueberwachung der Destillation und an dem guten Gang zu interessiren, erhalten sie neben dem ständigen Lohn eine von der Zinkausbeute abhängige Prämie, wovon die eine Hälfte bei dem Monatsschluss, die andere Hälfte nach 15 Monaten zahlbar ist.

Destillation des Zinks nach der englischen Methode.

In England destillirt man die Zinkerze in grossen Töpfen oder Häfen aus feuerfestem Thon, am Boden mit einem Loch versehen, zur Einfügung eines Rohrs, welches die Dämpfe zu dem senkrecht darunter gelegenen Verdichtungsraum leitet. Es liegt also hier eine Destillation per descensum vor. Der nachfolgenden Beschreibung des englischen Processes liegt die Verhüttung der Zinkblende bei Swansea (1848) und bei Neath (1859) zu Grunde; die Abbildungen sind nach den unmittelbaren Aufnahmen des Verfassers.

Rösten der Blende. Soweit die Erze nicht in hinreichend zertheiltem Zustand angeliefert werden, so hat dieses auf der Hütte durch Quetschwalzen und Siebe (5 bis 6 Maschen auf den Quadratzoll) zu geschehen. Das zerkleinerte Erz wird alsdann zur Entfernung der erdigen Beimengung gewaschen, und in einem Flammofen der gewöhnlichen Form und flachen Sohle abgeröstet, wobei man in 24 Stunden bei einem Aufwand von 2 Tonnen Kohle 16 Ctr. Erz unter fleissigem Umrühren durchsetzt. Der Gewichtsverlust, den die Erze dabei erleiden, wechselt natürlich sehr mit ihrer Beschaffenheit, beträgt aber durchschnittlich etwa 20 Proc. Bei Swansea bedient man sich zum Rösten auch einer Art von Calciniröfen, welche mit der von den Schmelzöfen abziehenden Flamme geheizt werden; diese Oefen sind mit zwei 10 Fuss langen und 6 Fuss breiten, übereinander liegenden Sohlen versehen. Das Erz kommt zuerst auf die obere Sohle, und durch ein Loch derselben von da auf die untere Sohle. Man beginnt damit eine Beschickung von 5 Ctr. Erz auf die obere Sohle auszubreiten, 12 Stunden lang bei der Rothglühhitze zu rösten, dann durch ein zu diesem Zwecke angebrachtes Loch auf die untere Sohle zu stürzen, um dort die Röstung in weiteren 12 Stunden zu beendigen. Da das Feuer aus dem Destillationsofen zuerst über die untere Sohle und von da über die obere geht, so ist die Temperatur in der zweiten Hälfte der Röstung viel höher, als in der ersten.

Die Destillir-Apparate. — Die Abbildung Fig. 135 und Fig. 136 giebt einen senkrechten Durchschnitt des kreisrunden Destillirhafens. Die Oeffnung in der Decke des Hafens dient zum Eintragen der Beschickung, und ihr Rand ist abgeflacht, um eine Auflage für den Deckel zu gewinnen. Im Boden befindet sich eine zweite Oeffnung von

etwas geringerem Durchmesser zur Aufnahme des Ableitungsrohrs für die Dämpfe. Dieses Rohr besteht aus zwei Theilen von $^1/_{16}$ Zoll starkem Eisenblech, einem oberen *a* und einem unteren längeren *b*. Diese Röhren werden einfach durch Zusammenbiegen und Falzen der Ränder hergestellt. Das kürzere Rohr *a* ist konisch, an dem untern Ende enger. Ein schmiedeiserner Ring *d* dient zur Verstärkung des oberen weiteren Randes als Flantsche, am unteren dünneren Ende ist ein zweiter schmiedeeiserner Ring *c* angebracht, von einer Weite, die nicht erlaubt, ihn weiter als in der Zeichnung angedeutet, hinauf zu schieben. Bei dem Aufstellen des Apparats legt sich *a* mit seiner Flantsche *c* (Fig. 137 a. f. S.) dicht an den Boden des Hafens an, und wird an dieser Stelle durch die Eisenstäbe *c c* festgehalten, welche durch die in der Ofenmauer eingelassenen Oesen *d d* hindurchgehen, wo sie mittelst Stellschrauben festgeklemmt werden. Das untere längere Rohrstück ist ebenfalls, und zwar schwach konisch, so dass es sich nach unten erweitert. Bei dem Stoss beider Röhrenhälften wird die lange *b*, wie in Fig. 136, auf das untere Ende der kürzeren *a* mit einer drehenden Bewegung angeschoben, welche hinreicht, um es an seiner Stelle zu halten; der Ring *e* dient dabei zum bequemeren Anfassen. Auf diese Art ist es leicht, dieses Rohr, auch wenn es lose wird, wieder fest zu machen. In einem kleinen Abstande un-

Fig. 135.

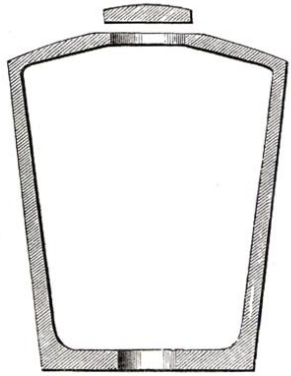


Fig. 136.

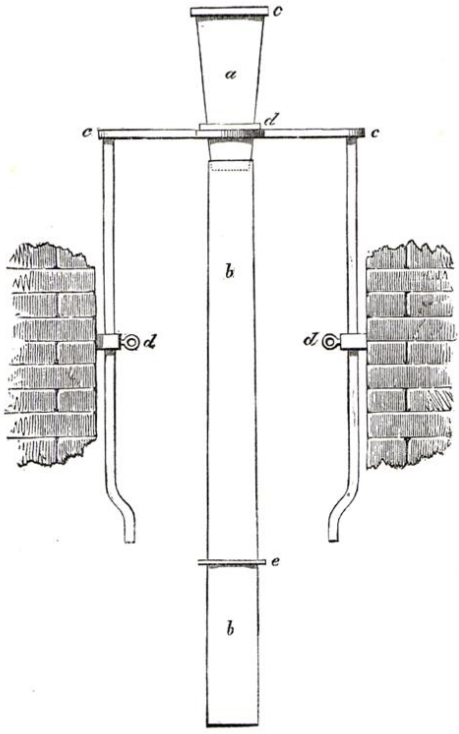
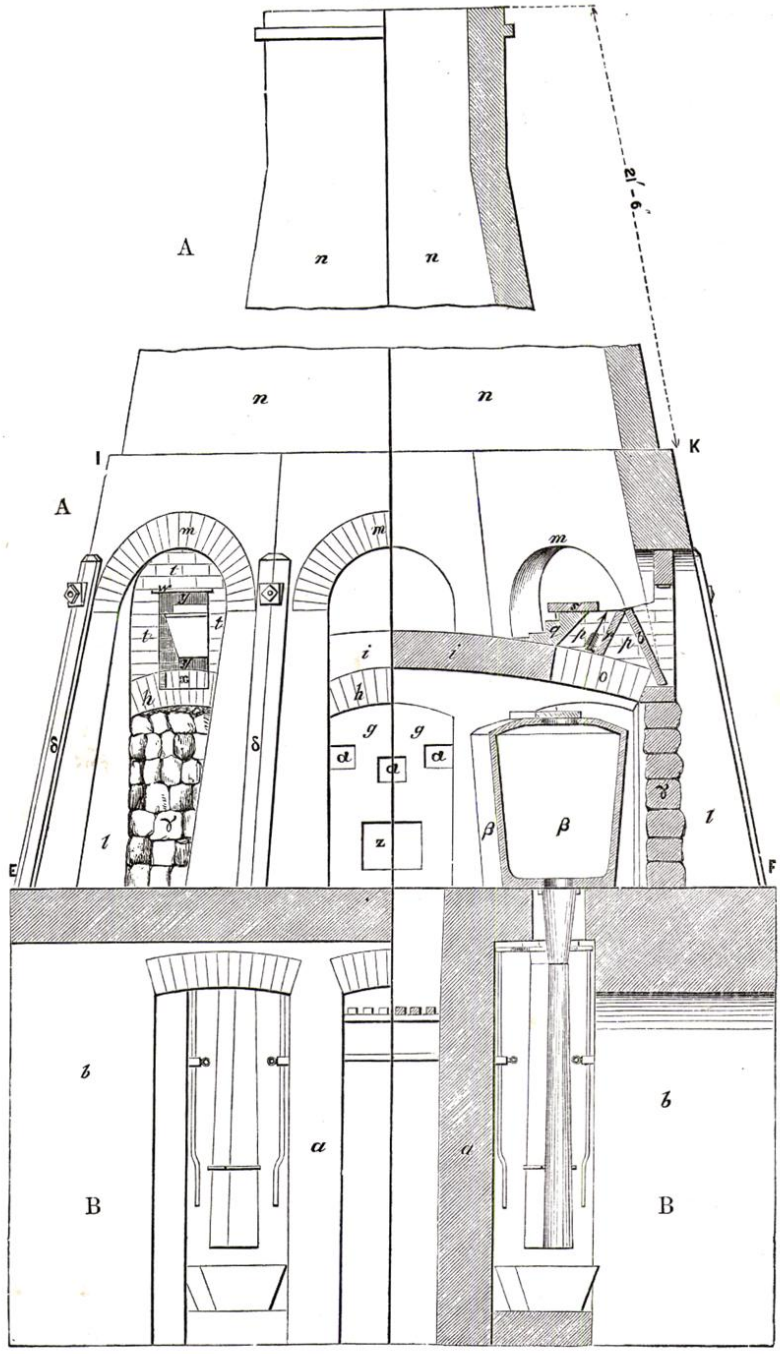


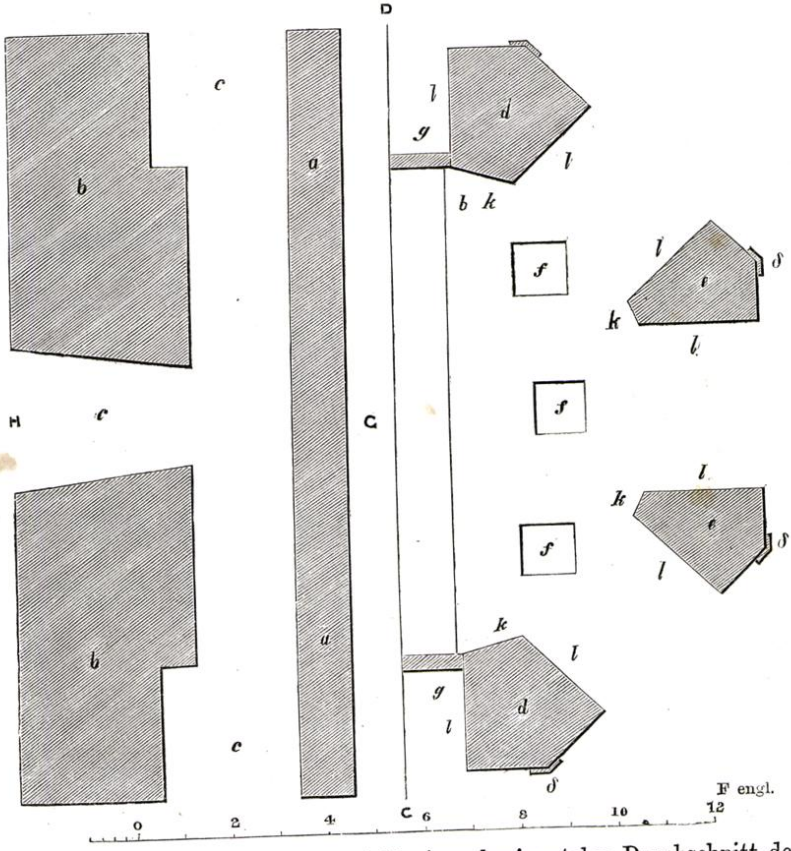
Fig. 137.



ter der Mündung des Rohres *b* befindet sich ein Gefäss von Eisenblech zur Aufnahme des herabtropfenden Zinks.

Der achteckige Destillirofen besteht aus zwei Stockwerken, dem oberen *A*, Fig. 137 zur Aufnahme der Häfen, und einem unteren *B*, worin sich die Verdichtungs-Apparate befinden. Der Ofen selbst besitzt ganz und gar die Einrichtung der Glasöfen, und so wie dort die Glashäfen stehen auch hier die Zinkhäfen in zwei gegenüber stehenden Reihen

Fig. 138.



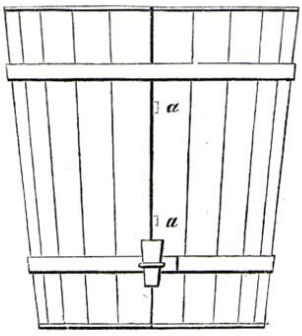
auf den Bänken. Die Fig. 138 giebt einen horizontalen Durchschnitt der beiden Hälften des Ofens nach verschiedenen Höhen; und zwar ist die Hälfte links von der Linie *CD* ein Durchschnitt des untern Stocks, auf der rechten Seite dieser Linie ein solcher nach *EF* Fig. 137. Da der Ofen symmetrisch ist, so geben die Hälften ein genügendes Bild des Ganzen. Das Fundament des unteren Theils des Ofens bildet ein Quadrat von 16 F. Seite *b b* sind senkrechte Mauerkörper von Backstein; mit

freien gewölbten Räumen *ccc*, worin sich die Verdichtungs-Apparate befinden, so dass sie immer zugänglich sind. Von der Sohle des oberen Stockwerks erheben sich 8 Pfeiler, wovon die Figur 138 vier, nämlich *dd* und *ee* zeigt; die Feuerung geht nach der Richtung des Durchmessers durch den Ofen, den sie in zwei gleiche Hälften theilt. Auf beiden Seiten der Feuerung laufen die Bänke entlang, jede Bank ist mit drei Löchern *f*, *f*, *f* versehen, mittelst welcher sie mit dem unteren Raum communicirt. Die Häfen werden so auf die Bank aufgestellt, dass die Oeffnung der Häfen und der Bank aufeinanderpassen. An dieser Stelle ist die Sohle von Eisenstangen getragen, welche von der Mauer *aa* nach der gegenüber stehenden *bb*, Fig. 138 gehen. Die Fig. 137 giebt auf der linken Seite der Mittellinie den Ofen im Aufriss, auf der rechten Seite im Durchschnitt, nach einer Ebene, welche zugleich durch den Mittelpunkt der Feuerung und senkrecht auf ihre Längenerstreckung geht. Die Pfeiler *dd*, *ee* neigen sich einwärts, bis sie in der Höhe der Ebene *IK* sich mittelst der Bogen *mm* zu einem jener kegelförmigen, am oberen Ende walzenförmig ausgehenden Ofenhülle vereinigen, welche in England „*howels*“ genannt werden und als Kamin zur Ableitung der Verbrennungsproducte dienen. Im Inneren laufen diese Pfeiler bis zu den Widerlagern des Gewölbes *m* senkrecht, und nehmen erst von da an an der Neigung des Ofenhalses Theil. Von den acht so gebildeten Bogen sind die zunächst bei der Feuerung etwas enger, die übrigen etwas weiter. Etwas unterhalb der Widerlager der Bogen *m* ist der innere Raum der oberen Ofenabtheilung mit einem flachen Gewölbe *ii* überspannt, dessen Scheitel sich nur 9 Zoll über die Kämpfer erhebt. Die an den Enden oder schmalen Seiten der Feuerung befindlichen überwölbten Räume *gg* sind mittelst senkrechter Backsteinwände geschlossen, in welchen sich je eine grössere Oeffnung *z* und drei kleinere Oeffnungen *ααα* befinden, welche letzteren mit Registersteinen geschlossen werden. Die untere Oeffnung *z* wird nicht mit einem Stein, sondern mit einer Schaufel voll Kohlen geschlossen, welche man davor legt; die oberen kleineren Oeffnungen dienen zum Auskitten von Sprüngen in den Häfen, wenn solche an der dem Feuer zugekehrten Seite vorkommen. Die beschriebenen überwölbten Räume *g* unter den Gewölben *h* sind eigentlich die Thüren zum Einbringen der Häfen, und deswegen mit beweglichen Mauern aus groben Steinstücken versehen, bei welchen man zu dem gleichen Zweck, wie oben, d. h. zum Ausbessern der Häfen, verschliessbare Oeffnungen anbringt. In dem Gewölbe *ii* im gleichen Abstand von den Pfeilern *ee* befindet sich eine viereckige Oeffnung *o*, an welcher, auf dem Gewölbe aufruhend, die Maueransätze *p* und *q* sitzen; quer über diese Oeffnung ist in schräger Lage eine schiefe Platte *r* gestellt, welche mit jenen Maueransätzen einen kurzen Fuchs bildet, der durch Verrücken der flach aufliegenden Platte *s* verengert oder erweitert werden kann. Der Raum zwischen den Gewölben *h* und *m* ist mit den Ziegeln *tt* ausgemauert, aber so, dass die oberen Zeilen auf dem Eisenstab *w* aufruhen, und eine rechteckige Oeffnung

y zur Beschickung der Häfen $\beta\beta$ bleibt. Eine Thonplatte v, die sich gegen r einwärts lehnt, und deren unteres Ende in einem Falz des Gewölbes h bei x aufruht, kann so gestellt werden, dass die durch o nach dem Ofenhals gehende Flamme nach Belieben vor und hinter ihr entweichen kann. Die Construction der vier mittleren Pfeiler ee ist die gleiche, so dass im Ganzen sechs Oeffnungen o in dem Deckengewölbe, jedes etwas über und vor dem Hafen vorhanden sind. Die Pfeiler sind von aussen mit starkem Winkeleisen $\delta\delta$ gefasst, welche unten in den Mauerleib eingelassen, von oben mittelst durchgehender Bolzen verbunden sind. Diese Bolzen, sowie die Gewölbsteine der Bogen h sind in dem Durchschnitte, um keine Verwirrung zu veranlassen, weggelassen.

Herstellung der Häfen. Sie werden auf den Hütten selbst angefertigt, und zwar nach folgender Vorschrift: Beste Sorte Stourbridgethon 7 Ctr., zweite Sorte 5 Ctr., Brocken von Glashäfen 3 Ctr., Brocken von alten Zinkhäfen 6 Ctr., zusammen 21 Ctr., welche 3 Häfen geben. Die Brocken müssen durch Abpicken der Oberfläche mit dem Hammer von allen glasigen und unreinen Theilen befreit und grob gepocht werden, worauf man sie mit dem zerkleinerten Thon und Wasser zu Massen von erforderlicher Stärke anmacht. Man formt die Häfen ganz so, wie die für den Glashüttenbetrieb, in Bottichen ohne Böden, welche in zwei Hälften auseinander genommen werden können, Fig. 139. Die beiden Hälften sind mit Zapfen und Löchern aneinander gepasst, und werden so aneinander befestigt, dass man zuerst einen weiteren Reif auf das weitere Ende auftreibt, und dann um das untere einen zweitheiligen, mit Keil und Schliesse versehenen Reif legt. In dieser Form legt man den Thon allmälig stückweise von Zoll zu Zoll ringsum ein. Der Boden des Hafens wird mit einem Holzstempel geschlagen, der Deckel mit der Vorrichtung Fig. 140 gemacht. Er besteht aus einem aufrechten Holzstab a, $2^1/_8''$ breit und $1^1/_4''$ dick, der in einem hölzernen Fuss eingelassen ist. Auf diesem Stab gleitet die an ihrem Rand mit einer starken Ausladung versehene Holzscheibe b. Auf diese Ausladung (Falz) legen sich die Brettchen e im Kreis herum an, so zwar, dass die breiten Seiten auf den Rand des Hafens, die schmalen Seiten je auf den Rand der Holzscheibe d zu liegen kommen; die Scheibe kann durch die eisernen Bügel cc, welchen eine Reihe von eingebohrten Löchern in dem Holzstabe a entspricht, hoch und niedrig gestellt, und an Ort und Stelle gehalten werden. Diese Vorrichtung, welche einige Aehnlichkeit mit dem Gerüste eines Regenschirms besitzt, bildet zusammengenommen eine Art von Dach. Ist der Hafendeckel

Fig. 139.



oder das Hafengewölbe darin geformt, und hat es hinreichend angezogen, so löst man die Bügel c, lässt die Scheibe d fallen, und zieht die Brettchen e, e, e einzeln ab. Nachdem man das Mundloch des Hafens etwas nachgebessert und die Holzform abgenommen, bohrt man mit einem dreizinkigen Instrument das Loch in den Boden und überstreicht die Oberfläche mit (salzhaltigem) Seeschlamm (wodurch im Feuer eine Glasur gebildet wird) und lässt den Topf langsam austrocknen, was für den Gebrauch nicht voll-

Fig. 141.

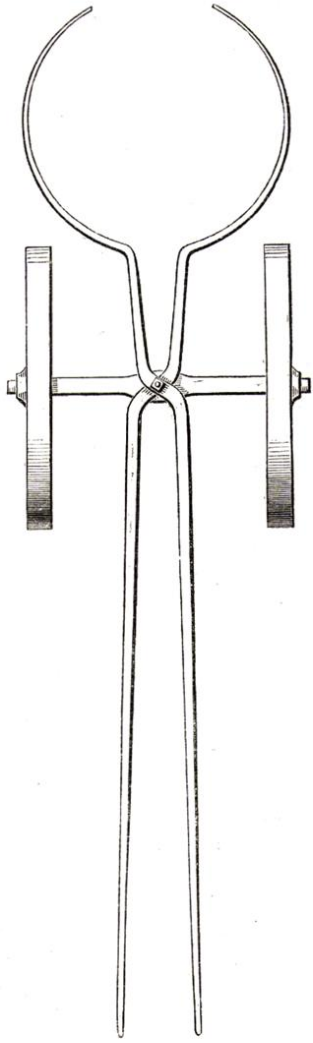
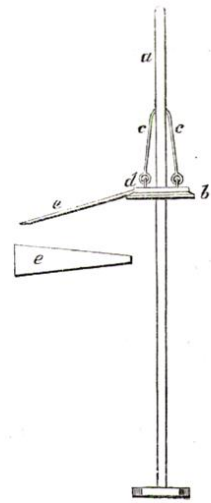


Fig. 140.



kommen genug geschehen kann. Soll ein neuer Ofen mit Häfen besetzt werden, so fährt man, ehe der Ofen geheizt wird, die Häfen in einem muldenartigen Karren an. Hierauf bringt man den Hafen in den Ofen auf seinen vorher mit etwas Chamotte bestreuten Stand, schliesst die Oeffnung zum Einführen mit der beweglichen Mauer $\gamma\gamma$, Fig. 137, und setzt das Feuer in Gang. Anders hat man zu verfahren, wenn Häfen während der Arbeit reissen, und ausgewechselt werden müssen. In diesem Falle wird der Hafen in einem besonderen Ofen (ganz wie bei dem sogenannten Tempern der Glashäfen) rothglühend gemacht, und heiss mit der eisernen Wagenzange Fig. 141 in den Ofen eingefahren.

Die Destillation. Mit dem Beginn der Arbeit überzieht man die eisernblechernen Röhren mit Thon, indem man sie in Schlicker eintaucht, und befestigt sie an Ort und Stelle. Die Beschickung für die sechs Häfen zusammengenommen ist 20 Ctr. gerösteter Blende, welche 6 bis 8 Ctr. Zink giebt. Diese Beschickung wird mit einem Hohlmass zusammengemessen und in der Art eingetragen, dass man in jeden Hafen zuerst einige Stück Holz quer über die Bodenöffnung legt, darüber ein Mass grober Kokes, dann ein Mass kleiner Kokes, und über diese endlich je 4 Mass Blende und Kokes in abwechselnden Schichten aufgiebt, so also, dass zusammengenommen in dem Hafen 6 Mass grober Kokes, 1 Mass feiner Kokes und 4 Mass Blende kommen. Kohle und Erz brauchen nicht gemischt zu werden. Ist die Beschickung eingetragen, wobei man Acht zu geben hat, dass die schwere Blende sich nicht von der Kohle scheidet und mehr nach unten setzt, so setzt man den Deckel auf den Hafen und verstreicht ihn. Wenn die Hitze anfängt einzuwirken, so entwickelt sich aus den kurzen Röhren ein Gas, welches anfangs mit dunkler bräunlicher Flamme brennt, die allmälig lichter und lichter wird und zuletzt eine weissblaue Farbe annimmt, ein Anzeichen, dass es Zeit ist die langen Röhren anzustossen, zu welchem Ende man das Ende der engeren mit etwas Thon bestreicht. Alsbald fängt das Zink an sich zu verdichten und fällt tropfenweise in die Untersätze. Zuweilen kommen Verstopfungen der Röhren vor, und zwar gewöhnlich bei dem Stoss. In diesem Falle suchen sich die Arbeiter dadurch zu helfen, dass sie das längere Rohr abnehmen und das verstopfende Metall entweder mit der Zange wegnehmen, oder mit dem glühenden Eisen abschmelzen. Das sich aus den Töpfen entwickelnde Gas besteht vorzugsweise aus Kohlenoxyd mit etwas Zinkdampf und entzündet sich an der Mündung des langen Rohrs. Zuweilen bildet sich bei dem Auslöschen der Flammen eine explosible Verbindung, welche mit einem dumpfen Knall Feuer fängt, der in den Gewölben des Ofens wiederhallt. Beim regelmässigen Gange der Destillation brennt am Ende des langen Rohres eine Flamme, welche blau ist, wie brennendes Kohlenoxyd. Wenn sich dagegen, was hier und da geschieht, eine der langen Röhren loslöst und herabfällt, so tritt die Flamme aus dem kleinen Rohre aus und hat alsdann die Farbe des brennenden Zinkdampfes. Um eine Beschickung von 20 Ctr. gerösteter Blende abzutreiben, braucht man 67 Stunden Zeit, d. h. man destillirt 5mal in 14 Tagen und gewinnt im Durchschnitt 8 Ctr. Zink; je nach der Beschaffenheit der Erze und dem Gange des Ofens. Man kann daher auf einen Ofen von 6 Häfen wöchentlich 1 Tonne Zink rechnen.

Man heizt mit einer Mischung von back- und anthracitartigen Kohlen, ganz wie bei dem Kupferprocess in Wales, auf einem „clinker-bed“ (vergl. S. 101). Der Bedarf an Kohle auf 1 Tonne Zink auf der Morriston-Hütte schwankt von 22 bis 27 Tonnen, auf den Mines-Royal-Hütten um 24 Tonnen.

Nach der Versicherung erfahrener Hüttenleute nimmt der Kohlenver-

brauch keineswegs mit dem Zinkgehalt der Erze ab oder zu: im Gegentheil erfordern arme Erze gerade am meisten Kohlen. Was die Arbeitskräfte anbelangt, so sind im Ganzen drei Arbeiter zur Bedienung jedes Ofens nöthig, welche ihr Augenmerk zumeist darauf zu richten haben, dass die Hitze des Ofens anfangs regelmässig steigt und dann möglichst gleichmässig bleibt; sie können sich nicht oft genug von dem Stand der Häfen versichern, um die etwa entstandenen Risse sogleich mit Thon zuzustreichen, weil sonst durch das Entweichen von Zinkdämpfen bedeutende Verluste entstehen. Wenn die Destillation zu Ende geht, fällt das Zink nur noch sehr sparsam in einzelnen Tropfen aus den Röhren nieder; in diesem Zeitpunkt ist zwar die Beschickung keineswegs an Zink erschöpft, aber es würde mehr Brennstoff und Arbeitslohn kosten, die letzten Antheile Zink auszutreiben, als dieses werth ist; es ist daher Zeit, die Destillation abzubrechen, um die Beschickung zu wechseln. Zu dem Ende nimmt man die Röhren und den Deckel von der oberen Oeffnung des Hafens ab, räumt den Destillations-Rückstand durch das Loch in den Boden des Hafens, und trägt, nachdem die innere Fläche des Hafens zuvor gut gereinigt ist, eine frische Beschickung in der vorher beschriebenen Weise ein. So wie sich das Zink in den Untersätzen ansammelt, bildet es Klumpen, und stalaktitartige Massen, „*rohes Zink*“, oft von 1 bis 2 Schuh Länge, welche in eisernen Kesseln durch Umschmelzen gereinigt und in Zaine gegossen werden. Die dabei von der Oberfläche abgezogenen Unreinigkeiten werden bei der jedesmaligen Beschickung der Häfen wieder zugesetzt.

Die **Gestehungskosten** schwankten in den Jahren 1857 bis 1859 zwischen 12 Pfd. Sterl. und 14 Pfd. St. (= 80 bis 93⅓ Thlr.). In diesen drei Jahren erzeugte man 692 Tonnen Zink bei einer durchschnittlichen Ausgabe für 1 Tonne Zink: an Kohlen von 7 Pfd. St. (= 46⅔ Thlr.), an Arbeitslohne von 5 Pfd. St. 7 sh. (= 35⅔ Thlr.), und einem Preis der sonstigen Materialien (Thonsteine etc.) von 1 Pfd. St. (= 6⅔ Thlr.), zusammengenommen also auf 1 Tonne Zink 13 Pfd. St. 5 sh. (= 88⅓ Thlr.). Dazu ist der Werth der Blende nämlich auf die Tonne Zink durchschnittlich 3 Tonnen zu dem Preis von 2 Pfd. St. 15 sh. (= 18⅓ Thlr.) bis 3 Pfd. St. 5 sh. (= 21⅔ Thlr.) noch hinzuzurechnen, so dass die gesammten Gestehungskosten einer Tonne Zink sich daher auf nicht weniger als 22 Pfd. St. (= 146⅔ Thlr.) belaufen.

Methode der Zinkgewinnung in Kärnthen [1]).

Diese jetzt wahrscheinlich ausser Gebrauch gekommene Methode wurde im Beginn dieses Jahrhunderts zu Delach bei Greifenburg in Kärn-

[1]) Hollunder, Tagebuch einer metall. Reise etc. Nürnberg 1824, p. 273 ff.

then an der Tiroler-Grenze ausgeübt. Man bediente sich, wie in Belgien thönerner Röhren zur Destillation, aber mit dem Unterschied, dass diese im Ofen senkrecht gestellt sind, und die Dämpfe, wie bei den englischen Zinköfen, nach unten entwichen.

Die Röhren formte man aus Platten, die man über ein Kernholz zusammenbog, sie hatten am stärkeren Ende $4^1/_2$, am schwächeren $3^1/_4$ Zoll, im lichten Durchmesser bei 40 Zoll Länge. Jedes Rohr ist an dem breiten Ende mit einem Boden geschlossen, und passt mit dem schmalen Ende in einen weiteren, kurzen, röhrenförmigen Ansatz. Die Oefen selbst waren Flammöfen mit wagerechter Zugrichtung; als Feuerbrücke diente eine durchbrochene Ziegelwand, durch welche die Flamme in den Destillationsraum überging. Die der Feuerung gegenüberstehende Wand war mit einer Reihe Schlucklöcher versehen, welche die abtretende Flamme in ihrer vollen Breite aufnahm, und in den hinter ihr befindlichen Raum und von da nach dem Kamin führte. In den einfachen Ofen gehen 84 Stück Röhren, folglich in einen aus vier einfach zusammengesetzten Ofen, 336 Stück. Man pflegte jedoch herkömmlicher Weise bei der Destillation in demselben Ofen und Feuer die neuen Röhren zu brennen, so dass beschickte und leere Röhren, gebrauchte und neue nebeneinander den Einsatz bildeten. Eine jede Reihe ruht auf zwei mit ihren Enden in die Ofenmauer eingelassenen Eisenstäben, welche so noch nebeneinander liegen, dass die oben erwähnten Ansätze zu den Röhren eben noch durchgehen, aber mit dem verstärkten Hals aufsitzen bleiben. Es werden daher einfach die Untersätze auf die Trageisen und die Röhren auf die Untersätze gesteckt.

Man verarbeitete in diesen Oefen theils gleich auf den Gruben in viereckigen Stadeln mit Holz gerösteten Galmei, theils Blende, welche zuerst von Hand von der Bergart geschieden und ebenfalls auf dem Stadel vorgeröstet wurde. Durch Auslaugen der gerösteten Blende gewann man Zinkvitriol als Nebenproduct, worauf die Rückstände im Flammofen bis zum Verschwinden des Schwefelgeruchs abgeröstet das Material zur Zinkdestillation abgaben. Was die Beschickung anbelangt, so wurde der Galmei, wenn man solchen verarbeitete, mit Aschenlauge, die man vorher mit Kochsalz versetzte, angefeuchtet; bei der Blende geschah dasselbe, mit dem Unterschiede jedoch, dass man dieses Material gleichzeitig mit Kohlenstaub und gelöschtem fein gesiebtem Kalk versetzte. In jedes Rohr kamen 5 bis 6 Pfd. Erz, welche es seiner ganzen Länge nach bis auf 4 Zoll füllen, den freien Raum legt man mit kleineren Kohlenstücken aus.

Die Destillation dauert 30 bis 40 Stunden; man rechnete dabei aus einem vierfachen Ofen auf eine Ausbeute von 6 Ctr. Zink bei einem Aufwand von 5 Klftr. Buchenholz. Durch Ausfüllen der Zwischenräume zwischen den Eisenstäben, worauf die Röhrenreihen ruhen, mit Steinen, entsteht ein zusammenhängender Boden oder eine Sohle, welche den Ofen in zwei Theile theilt, in den oberen, der die Röhren enthält und allein

geheizt wird, und in den unteren, in welchen die Ansätze gehen, den Kühl- und Sammelraum. Dieser ist von unten mit einer eisernen Platte geschlossen, auf welche das Zink niedertropft.

Praktischer Werth der verschiedenen Methoden der Zinkgewinnung.

Aus der Beschreibung der einzelnen Methoden der Zinkgewinnung dürfte schon von vornherein soviel hervorgehen, dass keine die absolut beste, keine die absolut schlechteste ist. Sie haben im Gegentheil jede ihre besonderen Vorzüge und Nachtheile, und nur der Vergleich derselben mit den Gegebenheiten einer bestimmten Localität lässt ein Urtheil darüber zu, welcher Methode man in dem vorliegenden Falle den Vorzug einzuräumen habe. — Dabei sind vornehmlich folgende Punkte ins Auge zu fassen.

Beim schlesischen Process lässt die Grösse der Destillationsgefässe nothwendig nur Beschickungen von grobem Korn (Haselnussgrösse) zu, weil die Hitze durch eine mehlfeine Beschickung nicht gehörig durchdringen würde. Die Destillation nimmt für gleiche Zinkproduction mehr Zeit in Anspruch, wodurch aber zugleich der Zinkgehalt der Erze vollständiger ausgetrieben wird als bei der belgischen. Die schlesische Methode liefert also in gleicher Zeit weniger Zink und giebt einen geringeren Verlust als die belgische, und ist, eben wegen der verhältnitsmässig längeren Destillationszeit mit einem grösseren Aufwande an Brennstoff verbunden. Als Brennstoff ist eine magere Steinkohle, wie sie in Oberschlesien vorkommt, vollkommen anwendbar, was bei der belgischen Methode nicht der Fall ist. Dagegen ist der Verbrauch an feuerfestem Thon bei der schlesischen geringer und eher eine etwas geringere Qualität desselben zulässig. Während die Oefen dieser Methode in der Herstellung höher zu stehen kommen, ist wiederum die Campagne länger als bei den belgischen und die Wirkung des Feuers auf die einzelnen Muffeln gleichförmiger. Die schlesische Methode ist noch bei Erzen von 18 bis 20 Proc. Zinkgehalt anwendbar, also entschieden für arme Erze die geeignetste.

Bei dem viel kleineren Querschnitt der Röhren der belgischen Methode kann die Beschickung feiner zertheilt aufgegeben, sogar feucht eingedrückt werden, um sie dichter einzubringen. Sie geben daher, weil die Hitze rascher durchdringt, in gleicher Zeit mehr Zink bei geringerem Aufwande an Heizmaterial, aber als solches ist nur Kohle mit langer Flamme zulässig.

Wenn der enge Querschnitt der belgischen Röhren und ihre freie Lage im Feuer — sie ruhen nur mit beiden Enden auf — grosse Vortheile bezüglich des Aufwandes an Zeit und Brennstoff bietet, so sind damit auch grosse Nachtheile verbunden. Zunächst ist wegen des raschen Ganges der Destillation die Austreibung des Zinks aus dem Erz weniger vollständig. Ferner erzeugt die freie Lage der Röhren beständig eine Neigung sich durchzubiegen, sich zu verkrümmen, mithin zu reissen und

undicht zu werden, sie ist mit einem Worte mit einer grösseren Abnutzung also grösserem Verbrauch an Destillationsgefässen verbunden. Es ist nur feuerfester Thon von der ausgezeichnetsten Qualität zulässig, und für gleiche Production an Zink weit mehr an diesem Material nothwendig, als bei der schlesischen Methode. Die Oefen kommen zwar wohlfeiler im Bau zu stehen, sind aber von ungleich kürzerer Dauer und geben ausserdem eine weit ungleichere Hitze, die nach oben ab und nach unten zunimmt, so dass man genöthigt ist die unterste Röhrenreihe blind einzulegen. Die belgische Methode ist für Erze unter 40 Proc. Zinkgehalt nicht mehr vortheilhaft, überhaupt am besten für reiche und reine Erze, besonders in Form von Schlichen, geeignet. Sie ist jedoch mit mehr, und wegen der Hitze der die Arbeiter ausgesetzt sind, strengerer Arbeit also mehr Arbeitslohn verbunden, als die schlesische und die

englische Methode, die mit der letzteren die grossen Destillationsgefässe und die meisten daraus fliessenden Vorzüge, insbesondere die bei der Qualität des englischen Thons ausgezeichnete Haltbarkeit derselben gemein hat, sich aber durch ihren Nachtheil zu einem unverhältnissmässigen Aufwand an Brennstoff auszeichnet. Man braucht in der That in den englischen Oefen mehr Kohle zur Destillation von Erzen mit 40 Procent Zink, als in den schlesischen zur Destillation von Erzen mit 20 Proc. Einen genaueren Vergleich geben in dieser Beziehung folgende Zahlen. Man braucht zur Gewinnung von 1 Gew.-Thl. Zink bei der

belgischen Methode	6 bis	8	Gew.-Thle.	fette	Steinkohle
schlesischen Methode	15 „	20	„	magere	
schlesisch-belgischen Methode	6 „	8	„	fette	
englischen Methode	24 „	27	„	fette	

In der That ist die englische Methode mit den steigenden Kohlenpreisen während der letzten Zeit beinahe gänzlich durch die deutschen Methoden verdrängt worden.

Ausser den in den verschiedenen Methoden selbst liegenden Momenten kommt bei der Untersuchung ihres verhältnissmässigen Werthes wesentlich die Beschaffenheit der Erze in Betracht. Enthalten die Erze viel fremde Substanzen, z. B. Eisenoxyd etc., welche die Thongefässe angreifen, so ist die belgische Methode die geeignetere, weil bei dem raschen Gang der Destillation den verunreinigenden Bestandtheilen weit weniger Zeit zum Angriff auf die Gefässe gegönnt ist, endlich weil durch die nach vorn geneigte Lage der Gefässe sich die Schlacke in dem Mass, in dem sie sich bildet, von den heissen und gefährdeten Stellen nach den kühleren weniger gefährdeten hinzieht. Man hat daher die belgische Methode auch für eisen- und bleihaltige Blende vorgezogen. Bei der Verhüttung der Blende ist des Röstens wegen eine feine Zertheilung unerlässlich, aber eben durch diese Zertheilung ist die Berührungsfläche mit den Destillationsgefässen, also auch die Gefahr des Angriffs grösser. — Nach einer Angabe von Astley Price soll sich die schädliche Einwirkung des Zinkerzes auf die Destillationsgefässe dadurch vermindern lassen, dass man die Erze

vorher mit Steinkohlentheer anmacht und in geschlossenen Gefässen bis zur Verkohlung des letzteren erhitzt.

Im Allgemeinen bedürfen reiche Zinkerze einen weniger hohen Hitzgrad bei der Destillation als arme. Reiche Erze lassen sich daher mit einem verhältnissmässig geringeren Aufwande an Brennstoff, und da sie natürlich für gleiche Umstände eine höhere Production geben, auch mit weniger Arbeitslohn ausbringen. Es kommt, mit anderen Worten, gleich viel Zink aus reicheren Erzen ungleich billiger zu stehen, als aus armen Erzen.

Was die Wahl der Localität bei der Hüttenanlage betrifft, so sind, obige Momente zusammengefasst, neben dem billigen Transport der Erze auch noch die billige Beschaffung guter Kohlen und eines vorzüglichen feuerfesten Thons massgebend. Nach den Erfahrungen der Gesellschaft der Vielle Montagne kann das Zink nur noch mit Gewinn producirt werden, wenn der Preis der Kohlen 15 Frcs., der des feuerfesten Thons 35 Frcs. auf 1000 Kilogrm. nicht überschreitet, und dabei der Zinkgehalt des Erzes nicht unter 45 Proc. herabgeht. Es sind auf den Hütten dieser Gesellschaft, wo die schlesische und die belgische Methode nebeneinander im Gange sind, die Productionskosten so ziemlich gleich, weil der grössere Verbrauch an Kohle bei der schlesischen durch grösseren Thonverbrauch auf Seite der belgischen ausgeglichen wird.

Verbesserung in der Verhüttung der Zinkerze.

Die Thatsache, dass die Destillation des Zinks durch die Zersplitterung in eine grosse Anzahl kleinerer kostspielige und wenig haltbare Gefässe unverhältnissmässig viel Auslage, Zeit, Mühe und auch Brennstoff kostet, hat schon längst das Augenmerk der Techniker darauf hingerichtet, die in der Metallurgie des Eisens, des Kupfers, Bleies etc. gebräuchlichen Schachtöfen in die Zinkgewinnung einzuführen. Diese Einführung bringt mit dem Vortheile des grösseren Massstabes und fabrikmässigeren Betriebs die Nothwendigkeit mit sich, die Schachtöfen mit Verdichtungsapparaten für das reducirte, als Dampf auftretende Zink zu verbinden. So leicht die Reduction, so schwierig dürfte die Verdichtung ausfallen, wenn man bedenkt, dass der Zinkdampf aus dem Schachtofen natürlich niemals rein, sondern mit einer Masse von beständigen Gasen entwickelt wird, welche ebenso sehr auf Unvollständigkeit der Verdichtung wie die Kostspieligkeit wirken, was sich schon aus den Beispielen der Quecksilbergewinnung im Grossen und der Verdichtung des Rauchs in den Bleihütten beurtheilen lässt. Es dürfte daher ein wirklicher Erfolg in der Anwendung der Schachtöfen für die Zinkgewinnung wenigstens sehr zweifelhaft und ein Erfolg eher in anderen Richtungen zu suchen sein [1]).

[1]) U. a. erhält man bei den auf den Eisenwerken in Wales gebräuchlichen Oefen zur Erhitzung des Windes mittelst der Gichtgase eine ungemein gleichmässige Erhitzung und eine Temperatur, welche sich erfahrungsmässig bis zum Erweichen der

Vor einigen Jahren construirte Mentzel[1]) auf den Lydognia-Hütten einen Gas-Zinkofen für die englische Methode. Er glich dem gewöhnlichen schlesischen Ofen, mit dem Unterschiede, dass die gewöhnliche Feuerung durch einen Generator ersetzt war und dass durch die Wände an verschiedenen Seiten Canäle hindurchgingen, welche die Luft zur Verbrennung der Generatorgase ins Innere führten, und in der unmittelbaren Nähe der Retorten ausmündeten. Es hat indessen nichts mehr über den Versuch verlautet und war der Erfolg vielleicht kein günstiger.

Wenn die unmittelbare Gewinnung des Zinks aus Schachtöfen bis jetzt nicht gelungen ist, so dürfte der Gedanke aus der Anwendung dieser Oefen mittelbar Vortheil zu ziehen, wie er neuerdings laut geworden[2]), entschieden mehr Aussicht auf Erfolg haben. Nach diesem Vorschlag sollen die Erze in einem kleinen Gebläseschachtofen durchgesetzt und das Zink als Oxyd und Zinkstaub aufgefangen werden, welches alsdann in den gewöhnlichen Destilliröfen zur weiteren Verarbeitung kommt. Wie man sieht, geht der neue Plan im Endresultat auf eine Anreicherung des Materials für die Destillationsöfen hinaus, welche einerseits an sich verhältnissmässig wenig Kosten verursacht und andererseits die Kosten der Destillation im Verhältniss des grösseren Zinkgehaltes bedeutend ermässigt. Man berechnet z. B., dass der Galmei von 15 Proc. Zink, wie man ihn gegenwärtig auf den oberschlesischen Hütten verarbeitet, durch Vermittelung von Gebläseschachtöfen auf ein Zwischenproduct von 75 Proc. gebracht werden kann, so dass man dann für gleichen Zinkgehalt nur 540 Ctr. Material zu destilliren hätte, wo man jetzt 2700 Ctr., d. h. 5mal mehr zu destilliren hat. Zur Destillation von von 2700 Ctrn. täglich braucht man jetzt 180 Oefen, während in der Folge der 5te Theil, d. i. 36 Oefen ausreichen, mithin die Betriebskosten von 180 — 36 = 144 Oefen zu je 5 Thaler, also 720 Thlr. täglich erspart würden, während jene Anreicherung durch den Schachtofen nur etwa auf 100 Thlr. kommt.

Zinkrauch.

Im Anfang der Destillation sind die Vorlagen noch so kühl, dass die zuerst auftretenden Zinkdämpfe sich nicht zu flüssigem (geschmolzenem), sondern sogleich zu festem Zink verdichten. Dieses feste Zink ist aus derselben Ursache seiner Entstehung sehr fein zertheilt und innig mit dem durch Verbrennen entstehenden Zinkoxyd gemischt. Dieses bei der Destillation regelmässig, anfangs stärker, später schwächer auftretende,

---

feuerfesten Steine steigern lässt. Es ist sehr wahrscheinlich, dass sich die Gasfeuerung, welche in diesem Falle die gleichmässige und hohe Hitze bedingt, mit Vortheil auf die belgischen oder schlesischen Zinköfen mittelst eines Generators übertragen lässt.

[1]) Karsten's Archiv [2.] Bd. XXII, S. 516.

[2]) Berg- u. hüttenmänn. Zeitg. 1861, S. 352.

aber nie ganz aufhörende Product von grauer Farbe und pulveriger Beschaffenheit, der sogenannte „Zinkrauch“ oder das „Zinkgrau“, wie er sich in der Vorlage sammelt, enthält ausser Zink und Zinkoxyd diejenigen Metalle, welche das Zink gewöhnlich in seinen Erzen begleiten, als Cadmium (9 bis 12 Proc. in der Hütte zu Birkengang), Arsenik Blei und Antimon. Die fremden Metalle concentriren sich sogar in dem Zinkrauch, wie man weiss; Thum fand in einem solchen Zinkrauch von Borbeck[1]) in Schlesien, wo man Galmei von Wiesloch mit einigen Sorten Blende verarbeitet (den Sauerstoff bei Seite gelassen):

Zink	97,82
Eisen	0,16
Blei	0,23
Cadmium und Arsenik	0,08
	98,29

Nach einer Angabe von Thum ist der Zinkrauch pyrophorisch oder nach einer anderen Angabe von ihm, in feuchter Luft entzündlich, zu Zinkoxyd verbrennend. — Wenn man frischen Zinkrauch unter Abschluss der Luft auf den Schmelzpunkt des Zinks erhitzt und auspresst, so vereinigen sich die bis dahin durch die Zwischenlagerung des Oxyds auseinandergehaltenen Stäubchen des fein zertheilten metallischen Zinks zu einer flüssigen Masse, unter Hinterlassung von 8 bis 10 Proc. Oxyd. Dieses Verhalten wird zu einem besonderen Verfahren benutzt, um den Rauch zu Gute zu machen. — Die Bildung des Zinkrauchs im späteren Verlaufe der Destillation, welche wie bemerkt nie ganz aufhört, lässt sich leicht aus einer Einwirkung des dampfförmig-metallischen Zinks auf die Kohlensäure begreifen, die aus den Retorten mit dem Kohlenoxyd sich entwickelt. Wenn der Zinkdampf diese Kohlensäure reducirt, so verwandelt er sich natürlich in Zinkoxyd, welches zwar nicht die Verdichtung des übrigen Zinks, wohl aber die Vereinigung derselben zu Tropfen hindert, so dass er fortfährt sich als ein Staub niederzuschlagen, dessen Theilchen von dem zwischengelagerten Oxyd auseinandergehalten werden. Diese Einwirkung des Zinks auf die Kohlensäure kann entweder durch Temperaturveränderungen oder Aenderungen in dem gegenseitigen Verhältniss der auftretenden Producte veranlasst werden. Thum ist geneigt, die Bildung des Zinkrauchs der Feuchtigkeit zuzuschreiben, welche sich aus den Kohlen entwickelt, aber es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass sie auch bei gänzlichem Ausschluss von Wasser statthat. Im Anfang ist ohne Zweifel die Oxydation des Zinks durch die bei der Reduction und Verdichtung gegenwärtige Luft bei der Bildung des Zinkrauchs im Spiel. Allein es ist wahrscheinlich, dass auch bei Abschluss der Luft die Bildung des Rauchs nicht ausbleibt.

Zu Borbeck, wo man eine kochsalzhaltige Kohle verwendet, hat man

[1]) Berg- u. hüttenm. Zeitg. 1859, S. 409.

in der Ansatzröhre ziemlich erhebliche Mengen von Chlor-Cadmium in schönen durchsichtigen Krystallen beobachtet.

Eine Probe von Zinkrauch, von einem englischen Zinkofen von schmutzig brauner Farbe, bei der Destillation von Blende erhalten, wurde im Laboratorium des Verfassers von Weston mit folgendem Resultate untersucht:

Zinkoxyd	46,70
Cadmiumoxyd	16,23
Eisenoxyd	4,45
Thonerde	0,75
Kalk	1,43
Schwefel	0,82
Schwefelsäure	2,85
Kohlige organische Substanz	10,01
Hygroskopisches Wasser	1,98
Unaufgeschlossener Rückstand	7,94
Rest	6,84
	100,00

Während der Destillation des Zinks in den schlesischen Oefen setzen sich an den vorderen Enden der Muffeln öfter deutliche Nadeln, bei raschem Gang auch tropfsteinartige Massen von bald grüner bald grauer Farbe an. Sie enthalten nach Weber[1]) in 100 Thln.:

	grün	braun
Zinkoxyd	97,84	98,45
Eisenoxyd	1,52	0,24
Kalk	Spur	1,45
Cadmiumoxyd	—	—
	99,36	100,14

Man hat den Zinkrauch als Anstreichfarbe, insbesondere für den Kupferbeschlag der Seeschiffe empfohlen, wobei er durch seinen Gehalt an metallischem Zink galvanisch conservirend auf das Kupfer wirken soll. Gewöhnlich wird er jedoch durch Destillation mit kohlenhaltigen Zuschlägen verarbeitet, indem man ihn mit den Erzen destillirt oder durch ein besonderes Verfahren in dem sogenannten Montefiori-Ofen zu Gute macht. Jener erstere Weg bietet den Vortheil, dass der Einfluss der fremden Metalle dabei ohne besonderen Nachtheil ist, während auf dem letzteren Wege immer ein unreines Zink erhalten wird, umsomehr, als der Rauch an fremden Metallen verhältnissmässig reich ist.

Der Montefiori-Ofen ist von Thon und zur Aufnahme von hohlen cylindrischen Gefässen bestimmt. Sie sind an einem Ende offen, am andern mit einem Boden versehen, 7 bis 8 Zoll weit und 21 Zoll tief. In der Seite

[1]) Zeitschr. des deutschen Ingenieurvereins 1858, Bd. II, S. 123.

nahe am Boden ist ein kurzer, nach der Ansatzstelle hin weiter und an der Mündung enger Tubulus angesetzt. Eine Anzahl solcher Gefässe werden in einem Ofen auf beiden Seiten einer Scheidewand in zwei Reihen aufgestellt. Unter der flachen Sohle dieses Ofens erstreckt sich eine Feuerung jenen beiden Reihen entlang, welche durch ausgesparte Oeffnungen oder Füchse mit dem oberen Raum in Verbindung steht, so dass eine gleichmässige Erhitzung möglich wird. Die Ansatzröhren der Töpfe gehen durch die gegenüberstehenden Seitenwände des Ofens nach aussen; in seiner Decke sind den Töpfen, welche offen eingesetzt werden, correspondirend zwei Reihen von Oeffnungen angebracht. In die Töpfe sind cylindrische an eisernen Stangen befestigte Thonkörper, etwa wie der Kolben in dem Stiefel einer Pumpe, befestigt. Diese Eisenstäbe sind so lang, dass sie durch die Oeffnungen der Decke über den Ofen hervorragen, wo sie mit Handhaben oder Quergriffen versehen sind, mittelst welcher man bequem sowohl einen Druck auf den Inhalt der Töpfe, als auch eine drehende Bewegung ausüben kann. Nachdem Alles so vorgerichtet, beginnt man damit, die Ansatzröhren mit Thon zu verstopfen, und während man den Ofen erhitzt, die Töpfe mit Zinkrauch zu füllen und die Thonkolben fest aufzusetzen. Nach etwa zweistündigem mässigen Feuern, während dessen man auf die Kolben unter gleichzeitiger Drehung einen Druck ausübt, sammelt sich das Zink als geschmolzene Metallmasse an dem Boden, von wo es dann durch die Ansatzröhren abgelassen werden kann. Da der Ofen je 12 Töpfe und ein Topf je 20 Kilogrm. fasst, so können zusammen etwa 7 bis 900 Kilogrm. darin behandelt werden, wozu 12 Stunden Arbeit gehören.

Fremde Substanzen im käuflichen Zink und deren Einfluss.

Das käufliche Zink ist niemals rein, es kann Kohlenstoff, Schwefel, Mangan, Arsen, Antimon, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zinn, Cadmium, Blei und Eisen enthalten. Die drei letzteren Metalle sind die gewöhnlichen Begleiter des käuflichen Zinks. So fanden Wittstein in drei Sorten käuflichen Zinks (a. b. c.) und Jacquelain in einem andern Zink (d.):

	a.	b.	c.	d.
Zink	96,27	99,05	98,76	99,17
Blei	3,33	0,27	0,91	0,68
Cadmium	0,30	0,23	0,16	—
Eisen	0,10	Spur	0,17	0,14
Kohlenstoff	—	—	—	0,003.

Beim Auflösen des käuflichen Zinks in verdünnter Schwefelsäure bleiben schwarze Flocken zurück; sie betrugen nach einer Beobachtung bei schlesischem Zink 2 Proc., nach Rodwell [1]) in vier verschiedenen Proben 1,30 bis 1,37 Proc., aus schwefelsaurem Blei (0,5 Proc.), Kohlenstoff und einer

[1]) Chem. News. Jan. 1861. Nr. 57.

Spur Eisen bestehend. G. Barruel erhielt aus einem solchen Rückstande im Kohlentiegel eine Legirung von 58,6 Proc. Zinn, 34,5 Blei, 5,5 Schwefel mit Spuren von Eisen und Mangan.

Das unreine, besonders das eisenhaltige Zink, löst sich leichter in verdünnter Schwefelsäure, als das chemisch reine (Delarive). Dass dabei das rasche oder langsame Erkalten namhaft Einfluss übt, ist schon S. 486 hervorgehoben worden.

Den Einfluss der verschiedenen beigemengten Metalle und die Zusammensetzung käuflichen Zinks auf seine Güte haben früher Karsten, neuerdings Storer u. A. zu ermitteln gesucht.

Schwefel. Karsten fand bei den Analysen von den zahlreichen Zinkproben, die er untersuchte, niemals eine Spur Schwefel, während nach Alfred Taylor Schwefel in dem käuflichen Zink gewöhnlich enthalten sein soll. Dies bestätigten Eliot und Storer [1]), welche in allen verschiedenen, von ihnen untersuchten Zinksorten kleine Mengen von Schwefel nachwiesen.

Arsenik. Karsten hatte gewisse Sorten von schlesischem Zink, in Blechen, welche sich nicht, ohne zu brechen, aufrollen liessen, in Verdacht eines Arsenikgehalts, wovon sich jedoch keine Spur nachweisen liess. Dagegen will Schaeuffele [2]) in verschiedenen Sorten käuflichen Zinks Arsenik nachgewiesen haben, und bestimmte ihn nach der Methode von Jacquelain (Auflösen des Zinks in verdünnter Schwefelsäure, Durchleiten des daraus entwickelten, den Schwefel als Schwefelwasserstoff enthaltenden Gases durch eine Auflösung von Gold) mit folgendem Resultate:

Schlesisches Zink	0,0085	Arsenik
Zink von Vieille montagne	0,00522	„
Zink von der Corfali-Grube	0,00457	„
Französisches Zink	0,019	„

in 1000 Theilen Zink.

Eliot und Storer, welche mit grösster Sorgfalt das Zink auf Arsenik untersucht haben, halten die Methode von Schaeuffele für unzureichend, und folglich seine Resultate für ungenau. Sie kommen nach einer langen Reihe von Versuchen zu dem Schlusse, dass das meiste Zink des Handels entweder gar kein, oder doch so wenig Arsenik enthält, dass er mit den empfindlichsten Hülfsmitteln nicht mehr nachgewiesen werden kann. Eine Probe Zink von Vieille montagne wurde vollkommen arsenikfrei, in einem andern nur Spuren von Arsenik gefunden. Arsenik wurde ferner gefunden: in schlesischem Zink, in einem Zink aus Blende nach dem

[1]) *Eliot and Storer, on the impurities of commercial Zinc with reference to the Residue insoluble in Dilute Acid, to Sulphur and to Arsenic. — Memoirs Americ. Acad. Art and Sciences, New Series Vol.* VIII, 1860.

[2]) Karsten's Archiv 1842, Bd. XVI, S. 597 ff.

englischen Processe von den Mines-Royal-Hütten zu Neath, im Zink aus Blende nach dem schlesischen Processe von Dillwyn u. Comp. in Swansea, im Zink aus der Gegend von Wrexham, aus Kieselzinkerz gewonnen, im Zink von Vivian aus Swansea; sehr viel enthielt das Zink von rothem Zinkerz von New-Jersey. Von vier Proben englischen Zinks war das von Vivian am meisten arsenikhaltig: 200 Grm. davon gaben in weniger als 10 Minuten einen starken Arsenikspiegel, der nach einigen weiteren Minuten zur Entwickelung des bekannten Knoblauchgeruchs hinreichte. Proben von pennsylvanischem Zink waren theils arsenikfrei, theils nicht. Ein Theil des Arseniks bleibt mit dem in Schwefelsäure unlöslichen Rückstande des Zinks verbunden.

Zinn ist von Eliot und Storer im Zink von New-Jersey und von Vivian mit Evidenz nachgewiesen, in anderen Zinksorten in kaum erkennbaren Spuren gefunden worden. Nach Karsten ist 1 Proc. Zinn vollkommen hinreichend, das Zink bei der Temperatur, bei der es sonst geschmeidig ist, spröde zu machen, so dass es bei einer noch niederen Temperatur ausgewalzt, beim Aufrollen Kantenrisse zieht.

Wismuth, Antimon und Silber konnten in dem von Karsten untersuchten schlesischen Zink nicht aufgefunden werden.

Kupfer. Eliot und Storer konnten dieses Metall nur in einer einzigen Zinksorte, nämlich in der von New-Jersey nachweisen, Karsten in gar keiner. Er fand, dass der Gehalt von $^1/_2$ Proc. Kupfer das Zink merklich härter und spröde macht, so dass es sich nur schwierig rollen lässt, dabei gern an den Kanten einreisst und nicht gefalzt werden kann, ohne zu brechen.

Eisen. Bei der grossen Leichtigkeit, mit welcher sich Eisen und Zink verbindet, der unvermeidlichen Anwendung eiserner Geräthschaften u. s. f. ist es natürlich, dass kaum je ein eisenfreies Zink im Handel vorkommt. Der höchste Eisengehalt, den Karsten beobachtete von 0,24 Procent, ist keineswegs der höchste überhaupt, denn in einer Probe Zink aus den Walzwerken von Lemanski in London, die sich zum Walzen unbrauchbar erwies, fand der Verfasser 1,4 Proc. Eliot und Storer fanden im Zink von New-Jersey 0,21 Proc. und im Zinkblech von Berlin 0,05 bis 0,07 Proc. Eisen. Auf dem frischen Bruche der Zinkblöcke giebt sich die Gegenwart des Eisens durch kleine, graue Flecken auf den Spiegelflächen zu erkennen, auch das Eisen vermehrt die Härte des Zinks, und soll bewirken, dass es sich beim Walzen leichter erhitzt, also gern brüchig wird, und öfter abgekühlt werden muss. Das Blech von eisenhaltigem Zink ist, ehe es nachgelassen wird, sehr ungeschmeidig und schwer zu biegen. Nach Karsten ist die Gegenwart des Eisens besonders dann nachtheilig, wenn zugleich Blei vorhanden ist. Bei zum Walzen bestimm-

tem Zink sollte, nach Karsten, der Eisengehalt niemals 0,2 Proc. überschreiten, und der gleichzeitige Bleigehalt niemals höher sein, als in den besten Sorten Zink. — Durch Umdestilliren in thönernen Retorten kann das Zink gänzlich vom Eisen befreit werden, vorausgesetzt, dass die Berührung mit diesem Metall überhaupt vermieden wird.

Kadmium. Das rohe Zink ist nie frei von Kadmium, da aber dieses Metall viel flüchtiger ist und leichter oxydirt wird als Zink, so lässt sich dieses schon durch längeres Schmelzen in einem Flammofen davon befreien. Aus den Untersuchungen, welche Mentzel 1829 auf den Lydognia-Hütten in Oberschlesien über das Verhalten des kadmiumhaltigen Zinks anstellte, geht hervor, dass das Zink durch Kadmium im Allgemeinen an Weichheit verliert, dass jedoch eine Legirung aus 85 Proc. Zink und 15 Proc. Kadmium existirt, welche sich ohne Schwierigkeit zu Blechen von 1 Linie Stärke auswalzen lässt, und auffallender Weise weicher sein soll, als die Legirungen mit nur 10 und 5 Proc. Kadmium. Es ist übrigens nicht anzunehmen, dass der geringe Gehalt an Kadmium in dem käuflichen Zink einen merklichen Einfluss ausübe.

Blei gehört unter die sehr gewöhnlichen, wenn nicht ständigen Beimengungen des Zinks. Karsten fand den Bleigehalt von 0,3 bis 0,2 Proc., Eliot und Storer, wie in der folgenden Tabelle:

Zink von	Proc. Blei.
Schlesien	1,460
Vieille Montagne	0,292
New-Jersey (aus rothem Zinkerz)	0,079
Pennsylvanien (aus Kieselzinkerz)	0,000
Vieille Montagne (in der Münze der Verein. Staaten gebrauchte Sorten)	0,494
Paris (als rein verkauft)	0,106
Berlin (gewalzt)	1,297
Wrexham (von Kieselzinkerz)	1,192
Mines-Royal (von Blende)	0,823
Dillwyn u. Comp. (von Blende)	1,661
Vivian	1,516

Wenn man Zink und Blei zusammenschmilzt, so scheiden sie sich wieder mehr oder weniger vollständig während des Erkaltens; wenn man ferner bleihaltiges Zink längere Zeit ohne umzurühren in Fluss hält, so folgt das Blei seiner Neigung sich abzusetzen. Es gelingt jedoch nie, es auf diese Weise vollständig abzuscheiden.

Matthiessen und Bose haben dem Verfasser folgende Versuche über diesen Punkt mitgetheilt:

Sie schmolzen Zink und Blei in verschiedenen Verhältnissen in einem hessischen Tiegel unter ständigem Umrühren eine Viertelstunde lang mit

einem Pfeifenstiel zusammen, und liessen das Gemisch eine halbe Stunde lang ruhig stehen, während sie es durch eine auf die Oberfläche gerichtete Gasflamme unterdessen in Fluss erhielten. Sie gossen dann die jedesmalige Mischung in eine poröse Form aus, welche zuvor in einem grossen, mit Sand gefüllten Tiegel zur Rothgluth erhitzt wurde. Jeder Guss wog etwa 300 Grm. bei 25 Millim. Durchmesser und 100 Millim. Dicke. Im Allgemeinen brauchte unter diesen Umständen das Metall zwei Stunden Zeit, bis es zum Abkühlen erstarrte, und man fand, dass eine längere Abkühlungszeit keinen weitern Einfluss auf den Versuch habe. Nach dem Erstarren zerschlug man diese gewonnenen Zaine mit dem Hammer in zwei Hälften, und nahm von jeder Hälfte eine Probe aus der Mitte unter Vermeidung der Aussenwände, zu folgenden Analysen:

Blei 50 Proc.	unteres Ende	Zink	1,62 Proc.
Zink 50 „	oberes Ende	Blei	1,22 „
Blei 66,6 Proc.	oberes Ende	Zink	1,62 Proc.
Zink 33,3 „	unteres Ende	Blei	1,20 „
Blei 4 Proc.	oberes Ende	Blei	1,20 Proc.
Zink 96 „	unteres Ende	Blei	1,17 „
Blei 96 Proc.	oberes Ende	Zink	1,63 Proc.
Zink 4 „	unteres Ende	Zink	1,79 „

Ganz analoge Versuche wurden mit Zink und Wismuth unter folgenden Resultaten gemacht:

Wismuth 50 Proc.	oberes Ende	Wismuth	2,42 Proc.
Zink 50 „	„ „	„	2,48 „
	unteres Ende	Zink	13,85 „
Wismuth 50 Proc.	oberes Ende	Wismuth	2,39 Proc.
Zink 50 „	unteres Ende	Zink	8,65 „
Wismuth 80 Proc.	oberes Ende	Zink	14,0 Proc.
	„ „	desgl.	14,1 „
Zink 20 „	unteres Ende	desgl.	12,93 „
	„ „	desgl.	13,1 „
Wismuth 80 Proc.	oberes Ende	Zink	16,3 Proc.
Zink 20 „	unteres Ende	desgl.	13,3 „
Wismuth 80 Proc.	oberes Ende	Zink	14,1 Proc.
Zink 20 „	unteres Ende	desgl.	8,8 „
Wismuth 5 Proc.	oberes Ende	Wismuth	2,38 Proc.
Zink 95 „	unteres Ende	desgl.	2,40 „

Matthiessen und Bose ziehen aus diesen Versuchen den Schluss, dass bei der Temperatur der dabei angewendeten Gasflammen das Zink nur 1,2 Proc. Blei und das Blei nur 1,2 Proc. Zink auflöst; ferner, dass unter denselben Umständen das Zink 2,4 Proc. Wismuth, das Wismuth dagegen 9 bis 14 Proc. Zink auflöst.

Karsten hat die Vermuthung ausgesprochen, das Blei könne in zweierlei Zuständen im Zink vorhanden sein: einmal wirklich mit dem Zink verbunden und vollständig darin aufgelöst, dann als unlösliche Zink-Bleilegirung, nur mechanisch im übrigen Zink vertheilt. Die beiden Zustände seien bedingt durch die Art, wie das bei hoher Temperatur geschmolzene Metall abgekühlt wird; bei rascher Abkühlung entspreche es dem ersteren, bei sehr allmäliger Abkühlung dem letzteren Zustande. In jenem Falle sei das Metall hart, und löse sich leicht in verdünnter Schwefelsäure unter Hinterlassung eines pulverigen Bleirückstandes; in diesem Falle sei das Zink weich und löse sich schwieriger in Schwefelsäure, während ein etwas zinkhaltiges Blei als flockiger oder bandförmiger Absatz zurückbleibe, welcher nur durch lange fortgesetzte Einwirkung der Schwefelsäure von seinem Zinkgehalt zu befreien sei. In Bezug auf den Einfluss des Bleies auf die Weichheit und Walzbarkeit des Zinks besteht Verschiedenheit der Ansichten. Man hat Zink mit 3 Proc. Blei ohne Risse zu Blech gewalzt, und behauptet, dass stark bleihaltiges Zink sich leichter walzen lasse als reineres, dass aber seine Zähigkeit der des reineren Zinks nachstehe. Karsten versichert dagegen, dass ein Gehalt von $1^1/_2$ Proc. Blei das Zink für die meisten Anwendungen unbrauchbar mache, und wies darauf hin, dass die verschiedenen Zustände des Bleies darin einen entschiedenen Einfluss ausüben. Da aber die Dehnbarkeit des Zinks sehr von der Temperatur abhängig ist, unter der man es behandelt hat, so ist sehr denkbar, dass Karsten als Einfluss des Bleies angesehen, was lediglich Einfluss der Temperatur ist.

Bei der Herstellung der zum Walzen bestimmten Zinkblöcke sucht man das Blei soviel als möglich abzuscheiden, und schmilzt es zu diesem Zwecke in grossen Flammöfen, deren Sohle von der Feuerbrücke ab nach hinten geneigt ist, so dass dadurch eine Art Sumpf oder Vertiefung entsteht, an deren Boden sich ein grosser Theil des Bleies ansammelt, von wo es von Zeit zu Zeit entfernt wird. Wenn beim Ausgiessen der Blöcke aus Versehen Blei mitgeschöpft wird, so zeigt sich dies nach dem Auswalzen der Blöcke in Streifen. Man trägt bei diesem Guss die Rohzinkstücke nicht auf einmal, sondern allmälig ein, und legt sie auf die seichteste Stelle der Sohle hinter der Feuerbrücke, von wo sie allmälig niederschmelzen. Es bedarf kaum der ausdrücklichen Erwähnung, dass die Temperatur beim Schmelzen weit unter der Entzündungstemperatur des Zinks sein muss.

Legirungen aus Kupfer und Zink.

Im Allgemeinen.

Die Legirungen aus Kupfer und Zink, von denen das Messing die bekannteste und wichtigste ist, unterscheiden sich durch eine ihnen eigenthümliche, oft ins Goldgelbe gehende Farbe von den ins Grau- und Braungelbe stechenden bronzeartigen Legirungen des Kupfers mit dem Zinn. Es ist von vornherein darauf aufmerksam zu machen, dass man sich bei diesen Unterscheidungen niemals an den Sprachgebrauch halten darf [1]), der durchaus unsicher und verwirrt ist. In den Gewerben nennt man z. B. eine vielfach zu geprägten Zimmerdecorationen verwendete Legirung des Kupfers Bronze, obwohl sie nur Zink enthält u. s. f.

Kupfer und Zink verbinden sich in jedem Verhältnisse zu homogenen Legirungen unter Wärmeentwickelung. Die Anzahl derjenigen unter den möglichen Legirungen, welche im praktischen Leben Bedeutung gewonnen haben, ist sehr beträchtlich, und ihre Unterscheidung, wie bei den Kupferlegirungen im Allgemeinen, durch die grosse Unsicherheit der Bezeichnung erschwert. So sind z. B. die Namen Tomback, Prinzmetall, Semilor und Mannheimer Gold bei Einigen synonym für die Legirungen aus 85 Gewichtstheilen Kupfer und 15 Zink; während Andere nur Prinzmetall und Mannheimer Gold als synonym gelten lassen und auf eine Legirung von 75 Kupfer und 25 Zink beziehen. Wieder Andere lassen das Semilor aus $71\frac{1}{2}$ Kupfer und $28\frac{1}{2}$ Zink, dagegen das Mannheimer Gold aus beziehungsweise 80 und 20 bestehen; noch Andere erklären Semilor und Mannheimer Gold für einerlei, und zwar für eine Legirung des Kupfers mit 10 bis 12 Proc. Zink und 6 bis 8 Proc. Zinn. Unter Messing schlechthin versteht man mehrentheils die Legirung von ungefähr 2 Theilen Kupfer und 1 Theil Zink.

Die Eigenschaften, welche diese Legirung für das praktische Leben so werthvoll machen, sind die folgenden: Das Messing ist härter als Kupfer, und widersteht daher der Abnutzung besser. Es besitzt in hohem Grade Dehn- und Hämmerbarkeit, so dass es zu den dünnsten Blechen ausgewalzt, durch Treiben und unter dem Anwurf in jede Form gebracht, und endlich zu dem feinsten Draht ausgezogen werden kann; es besitzt ferner die Fähigkeit, die feinsten Vertiefungen der Form wieder zu geben; es widersteht den Einflüssen der Atmosphäre besser als Kupfer, überzieht sich aber, wenn es nicht durch Lack etc. geschützt wird, mit einer schwar-

[1]) Ebensowenig im Englischen, wo das Wort „*brass*“ bald mehr, bald weniger ausschliessend für die Zink-, bald für diese und die Zinnlegirungen gemeinschaftlich gebraucht wird. Die ältere Bezeichnung im Englischen ist „*latten*“, wahrscheinlich = franz. „*laiton*“.

zen Kruste; es verbindet mit einer gefälligen Farbe eine hohe Politurfähigkeit, und zeichnet sich endlich vor dem Kupfer durch grössere Wohlfeilheit aus. Das falsche Blattgold, welches aus einem etwas kupferreichen Messingblech durch Schlagen wie das echte Blattgold gewonnen und zu einer Dicke von weniger als $^1/_{52900}$ Zoll getrieben wird, ist ein vorzüglicher Beweis für die Dehnbarkeit des Messings. Die Dehnbarkeit des Messings hängt von der Temperatur, von seiner Mischung und von seiner Reinheit, d. h. von dem Gehalte an fremden Metallen, selbst sehr geringen Quantitäten der letzteren ab. Manche Messingsorten sind gar nicht, andere nur in der Kälte, wieder andere nur in der Wärme dehnbar. Bei einer Temperatur, welche noch weit unter dem Schmelzpunkte liegt, ist alles Messing, ähnlich wie das Kupfer, vollkommen spröde, so dass es sich zu Pulver zerstossen lässt. Zerbricht man einen Messingblock vor der Abkühlung, so ist der Bruch grobfaserig, und säulenartig abgesetzt, beim kalten Messing in der Regel feinkörnig. Nach Berthier kann das Zink durch Verflüchtigung in der Hitze niemals mehr, nach Anderen durch Erhitzen im Wasserstoffstrom ganz oder nahezu vollständig von dem Kupfer geschieden werden.

Bei Metallen, die nach dem Giessen einen faserigen Bruch besitzen, ist die Richtung der Fasern, wenn das Metall in flache Blöcke oder Fasern gegossen wird, stets senkrecht auf den Spiegel des Metalls im Fluss; die Richtung der Fasern ist bei kugelförmigen Gussstücken strahlenartig von einem Mittelpunkte ausgehend; bei Würfeln endlich gehen die Fasern senkrecht auf eine diagonale Fläche. Nach den Beobachtungen von Storer gehört die Tendenz zu einem faserigen Bruche den messingartigen Legirungen an, von 57 oder 58 Proc. Kupfer bis herab zu denen von 43 bis 44 Proc., wo sie allmälig verschwindet. Es ist bemerkenswerth, dass der faserige Bruch am stärksten bei den Legirungen aus gleichen Aequivalenten Kupfer und Zink entwickelt ist, nimmt aber über diese Grenze hinaus an Deutlichkeit des faserigen Bruchs nach beiden Seiten ab, bis er entweder dem des Zinks oder auf der andern Seite dem des Kupfers analog wird. Auf der Seite des Zinks nehmen diese Legirungen die eigenthümliche Beschaffenheit des Zinks an, welche sich besonders bei der Darstellung von Krystallen zu erkennen giebt, am meisten bei den Legirungen von 30 Proc. Kupfer und weniger. Der Bruch dieser nicht mehr gelben, sondern weissen Legirung ist glasartig.

Was die Farbe anbelangt, so nimmt sie bei den Legirungen von Kupfer und Zink, vom reinen Roth des Kupfers mit steigendem Zinkgehalt ab bis zu einem Gehalt der Legirungen von 75 Proc. Kupfer, bei denen ein Stich ins Grüne eintritt. Von da an geht die Farbe ins Gelb, zuletzt ins Weiss des reinen Zinks über. Einige Legirungen, besonders die aus gleichen Theilchen beider Metalle erscheinen nach raschem Abkühlen auf Oberfläche und Bruch schön irisirend von Gelb ins tiefe Violet. Umgekehrt verhält es sich mit der Härte, welche im Allgemeinen mit steigendem Zinkgehalt bis zur höchsten Sprödigkeit zunimmt. Legirungen von

54 Proc. Kupfer leisten selbst bei dünnen Stücken grossen Widerstand beim Brechen und stumpfen die Schneide des Meissels rasch ab. Die Härte des Messings hängt übrigens sehr von der Behandlung ab. Durch langsames Erhitzen wird es weich, weniger zäh, aber dicht. Legirungen mit einem Kupfergehalt zwischen 40 und 54 Proc, in eiserne Formen oder in Wasser gegossen, wo sie rasch abkühlen, besitzen aussen eine wohlbegrenzte gelbe, viel feinere und weichere Lage als das Innere (Storer). Alle messingartigen Legirungen werden durch Ablöschen weich, nicht härter. Bei der Bearbeitung des Messings unter dem Anwurf, einer Bearbeitung, die bei der Herstellung von Messingverzierungen in grossem Massstabe vorkommt, beim Walzen etc., wird die Legirung hart und es ist unerlässlich, das Metall von Zeit zu Zeit durch Ausglühen nachzulassen.

Ueber den Zusammenhang der Eigenschaften der Legirungen des Kupfers und Zinks mit ihrem Mischungsverhältniss sind von verschiedenen Seiten Untersuchungen angestellt worden.

Nach Karsten ändern sich Glanz, Farbe und Dehnbarkeit nach folgender Uebersicht:

Ordnungs-nummer.	Zusammensetzung. Procente Kupfer.	Zink.	Spec. Gew.	Glanz.	Dehnbarkeit.	Farbe.
1.	86,3	13,7	8,7055	Metallglanz	weniger als Tombak	fast wie Tombak
2.	84,0	16,0	8,6390	„	wie Rothmetall	fast wie Rothmetall
3.	80,6	19,4	8,6796	„		röthlich ins Messinggelbe
4.	75,9	24,1	8,6095	„		
5.	73,8	26,2	8,5821	„	von Messing nicht mehr verschieden	
6.	67,5	32,3	8,4996	„		
7.	60,0	40,0	8,3751	„	ebenso	ebenso
8.	59,0	41,0	8,2292	„		
9.	52,0	48,0	—	„	ziemlich spröde	schön goldfarbig.
10.	46,5	35,5	—	„	ziemlich dehnbar, wird aber durch Hämmern sehr spröde	
11.	44,0	56,0	—	kaum noch metallisch	höchst spröde mit muschligem Bruch	
12.	35,5	64,5	—	lebhaft metallisch	noch spröder	
13.	24,8	75,2	—		spröde, schwach dehnbar, körniger Bruch	
14.	21,0	79,0	—		wie Nr. 13	
15.	$14,7_5$	85,3	—			
16.	11,2	88,75	—		spröde mit feinkörnigem Bruch	
17.	9,5	90,5	—		beginnende Walzbarkeit	

Aehnliche Versuche hat Mallet angestellt, der die Eigenschaften der Legirungen nicht bloss mit der procentischen, sondern auch mit der Zusammensetzung nach Aequivalenten vergleicht.

Ordnungs-Nummer.	Zusammensetzung. Aequivalente.	Procente Kupfer.	Procente Zink.	Spec. Gew.	Farbe.	Stufe des Farbentons.	Bruch.	Absolute Festigkeit. Tonnen engl. für 1 Q. Zoll.	
1.	Kupfer.	—	—	8,667		—	—	24,6	
2.	$Cu_{10}Zn$	90,70	9,30	8,605	rothgelb	1.	grob krystallinisch	12,1	
3.	Cu_9Zn	89,80	10,20	8,607	„	2.	fein „	11,5	
4.	Cu_8Zn	88,60	11,40	8,633	„	3.	„ „	12,8	
5.	Cu_7Zn	87,30	12,70	8,587	„	4.	„ „	13,2	
6.	Cu_6Zn	85,40	14,60	8,591	gelbroth	3.	„ faserig	14,1	
7.	Cu_5Zn	83,02	16,98	8,415	„	2.	„ krystallinisch	13,7	
8.	Cu_4Zn	79,65	20,35	8,448	„	1.	„ „	14,7	
9.	Cu_3Zn	74,58	25,42	8,397	blassgelb	—	„ „	13,1	verhält sich wie Messing
10.	Cu_2Zn	66,18	33,82	8,299	volles Gelb	1.	„ „	12,5	röther als Messing
11.	$CuZn$	49,47	50,53	8,230	„	2.	grob „	9,2	ziemlich walzbar, kalt
12.	$CuZn_2$	32,85	67,15	8,283	tiefgelb	—	„ „	19,2	
13.	Cu_8Zn_{17}	31,52	68,48	7,721	silberweiss (?)	1.	krystallinisch	2,1	
14.	Cu_8Zn_{18}	30,30	69,70	7,836	„	2.	glasig krystallinisch	2,2	
15.	Cu_8Zn_{19}	29,17	70,83	8,019	silbergrau	3.	krystallinisch	0,7	
16.	Cu_8Zn_{20}	28,12	71,88	7,603	aschgrau	3.	glasig	3,2	spröde
17.	Cu_8Zn_{21}	27,10	72,90	8,058	silbergrau	2.	krystallinisch	0,9	
18.	Cu_8Zn_{22}	26,24	73,76	7,882	„	1.	„	0,8	
19.	Cu_8Zn_{23}	25,39	74,61	7,443	aschgrau	4.	fein krystallinisch	5,9	sehr wenig dehnbar
20.	$CuZn_3$	24,50	75,50	7,449	„	1.	„ „	3,1	spröde
21.	$CuZn_4$	19,65	80,35	7,371	„	2.	„ „	1,9	
22.	$CuZn_5$	16,36	83,64	6,605	sehr dunkelgrau	—	„ „	1,8	spröde
23.	Zink	—	—	6,895	„	—	—	15,2	

Bemerkungen. Die Ziffern der 7. Columne geben die Abstufungen der Töne der daneben in Columne 6 bezeichneten Farben. — Die specifischen Gewichte sind unmittelbar nach dem Ausgiessen in die gusseisernen Formen, also von der unbearbeiteten Legirung genommen; ebenso die absolute Festigkeit an Prismen von $\frac{1}{4}$ Q.-Zoll Querschnitt.

Mallet stellte die Legirungen in einem geschlossenen, gebogenen, schmiedeeisernen, aus- und inwendig mit einer Mischung aus Graphit beschlagenen Rohre dar. Der Apparat, welcher den freien Luftzutritt nicht zuliess, wurde während des Schmelzens fortwährend bewegt, und das Metall nach geschehener Legirung in einer gusseisernen Form zu einer langen, dünnen Schiene ausgegossen. Man stellte jedesmal etwa 7 Pfund Legirung dar, und zwar mit der Vorsicht, dass man das Zink nur allmälig zu dem Kupfer brachte. Wo ein Zweifel über die Zusammensetzung bestand, unterwarf man die Legirung der Analyse.

Mallet bemerkt, dass die gelbe Legirung Zn_2Cu durch den Zusatz von $^1/_8$ Aequivalent Zink weiss und spröde werde.

Das Kupfer hat ein höheres specifisches Gewicht als das Zink; man sieht jedoch, dass das specifische Gewicht der Legirungen zwar im Allgemeinen mit dem Kupfergehalt zunimmt, aber nicht streng proportional. Die grössten Abweichungen sind zwischen Cu_8Zn_{17} und Cu_8Zn_{23}.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts wurde stets unmittelbar nach dem Ausgiessen und Erkalten in der Eisenform vorgenommen. Man beobachtete jedoch, dass sich einige sehr merklich durch Walzen verdichteten, woraus Mallet geneigt ist, zu schliessen, dass die rasche Abkühlung der Eisenform ähnlich wie das Abschrecken in kaltem Wasser wirkt.

Crace-Calvert und Johnson[1]) haben das Verhältniss der Festigkeit zur Zusammensetzung zum Gegenstand einer besonderen Untersuchung gemacht.

Nr.	Aequivalente.	Procente		Druck.	Tiefe des Eindringens.
		Kupfer.	Zink.	Pfd.	Millimeter.
1.	$ZnCu_5$	85,95	17,05	2050	3,5
2.	$ZnCu_4$	79,56	20,44	2250	3,5
3.	$ZnCu_3$	74,48	25,52	2250	3,5
4.	$ZnCu_2$	66,06	33,94	2270	3,5
5.	$ZnCu_1$	49,32	50,68	2900	3,5
6.	$CuZn_2$	32,74	67,26	1500	0
7.	$CuZn_3$	24,64	75,36	1500	0,5
				brach bei:	
8.	$CuZn_4$	19,57	80,43	2000	etwas tiefer
9. a.	$CuZn_5$	16,30	83,70	7000	0
9. b.	desgl.	desgl.	desgl.	1500	2,0

Sie nehmen bei Nr. 1 bis 5 incl. als Mass der Festigkeit die Belastung, unter welcher eine Stahlspitze bis auf eine Tiefe von 3,5 Millim.

[1]) *Memoirs lit. et philos. Soc. Manchester*, T. XV.

eindringt. Nr. 6 widerstand ganz; von da ab war diese Tiefe von 3,5 Millim. nicht mehr erreichbar. Nr. 8 und 9 a. zersprangen bei der dabei stehenden Belastung in Stücke.

Crookewit[1]) setzte dreierlei Legirungen durch Schmelzen im Graphittiegel zusammen, goss die gut umgerührte Masse aus nachdem sie theilweise erstarrt, und analysirte das Product, um die Zusammensetzung mit den Eigenschaften und dem angewendeten Mischungsverhältniss zu vergleichen. Er fand in 100 Gewichtstheilen:

	a		*b*		*c*	
	berechn.	gefunden	berechn.	gefunden	berechn.	gefunden
Kupfer	36,88	36,19	59,36	59,14	66,16	65,44
Zink	63,12	63,81	40,64	40,86	33,84	34,56
nach der Analyse	$Cu_3 Zn_5$		$Cu_3 Zn_2$		$Cu_2 Zn$	
„ „ Synthese	$Cu Zn_2$		$Cu Zn$		$Cu_2 Zn$.	

a. Blendend weiss, feinblättrig krystallisirt, fettig (?) anzufühlen. *b.* Aeusserst hart, aber nicht spröde; Bruch grob krystallinisch; Farbe hellgelb, völlig wie die des französischen grünen Goldes. *c.* Härter und spröder als *b.*, von hellgelber Farbe und deutlich grünlichem Schein.

Endlich fand Forbes in zwei Legirungen in 100 Thln.:

	a	*b*
Kupfer . .	46,5	56,9
Zink . . .	53,5	43,1

a. Glänzend weiss; spröde; Specif. Gewicht 8,09, entspricht nahe der Formel $Cu_7 Zn_8$. *b.* Gelb, krystallinisch brüchig; Specif. Gewicht 7,94 entspricht nahezu $Cu_4 Zn_3$.

Was die Constitution der Kupferzinklegirungen anbelangt, so hat man sich bis dahin der Ansicht zugeneigt, dass ihnen chemische Verbindungen nach bestimmten Aequivalentverhältnissen zu Grunde lägen, so zwar, dass sie entweder diese Verbindungen selbst, oder Gemische solcher Verbindungen mit einem der Metalle oder untereinander selbst darstellten. Dieser Ansicht steht allerdings die Thatsache zur Seite, dass sich die Eigenschaften nicht stetig, sondern sprungweise bei regelmässiger Zunahme des einen oder anderen Bestandtheils ändern, was sich sehr natürlich aus der jedesmaligen Annäherung zu den verschiedenen Verbindungen von Kupfer und Zink in bestimmten Proportionen als Trägern der charak-

[1]) Erdm. Journal, prakt. Chem. Bd. XLV, S. 91.

teristischen Eigenschaften erklärt. — Im Gegensatz zu dieser Ansicht zieht Storer[1]) aus seinen Versuchen über die Krystallform dieser Legirungen den Schluss, dass sie keine chemischen Verbindungen, sondern lediglich auf Isomorphismus beruhende gegenseitige Vertretungen der constituirenden Metalle seien. Er erhielt nämlich durch Zusammenschmelzen von Kupfer und Zink in den verschiedensten Verhältnissen und Behandeln des geschmolzenen Gemisches wie bei der Krystallisation des Wismuths, Krystalle von gleichem Aussehen (anscheinend octaëdrische Form; oft verzerrt und aggregirt) für die verschiedenen Legirungen von reinem Kupfer an bis zu denen mit nur 30 Proc. Kupfer.

Das Messing.

Schon bei einer früheren Gelegenheit, nämlich bei der Geschichte des Zinks, ist darauf hingewiesen worden, dass das Messing ungleich früher bekannt war als das Zink, insofern die Alten die Kunst verstanden, durch Behandeln des Kupfers mit Galmei diesem eine gelbe Farbe zu geben. Denn sie betrachteten die Behandlung mit Galmei lediglich als eine Art Färberei, nicht als eine Legirung des Kupfers. Es ist daher geschichtlich begründet, dass man ursprünglich kein anderes Messing kannte, als das direct aus Galmei bereitete, während diese Methode jetzt so gut wie verlassen und von dem neueren Weg verdrängt ist, wonach man das Messing durch unmittelbares Zusammenschmelzen von Kupfer und Zink erzeugt.

Messingbrennen aus Galmei. Die nachfolgende Beschreibung und Abbildung ist dem nunmehr eingegangenen, aber bis vor wenigen Jahren noch im Betrieb gewesenen Messingwerk Pemberton in Birmingham entnommen.

Die Oefen. Der Ofen ist genau von der Einrichtung, wie man sie in alten metallurgischen Werken abgebildet findet. Er besteht aus dem kreisrunden Schmelzraum *m* (Fig. 140 u. 141 a. f. S.) der nach oben mit der feuerfesten Mauer *d* überwölbt, eine in der Hüttensohle gelegene, mit einem gusseisernen Ring *e e* gefütterte Oeffnung „die Krone“ besitzt. Der Boden dieses versenkten Schmelzraumes ist durch die schwere, gusseiserne Platte *a a* mit dem feuerfesten Futter *g* gebildet. In diesem Boden *b* finden sich 12 mit Eisen gefütterte Löcher, welche dem Ganzen die Eigenschaft eines Rostes ertheilen. Die durch diese 12 kleineren Oeffnungen und die grössere *k* in der Mitte fallende Asche und Kohle sammeln sich in dem Aschenfall *n*, welcher durch den seitlich mit ihm verbundenen, mit dem Gewölbe *h* überspannten Raum *c* von aussen zugänglich ist. Dieser Canal *c* dient so-

[1]) Memoirs Americ. Acad., New Series T. VIII, p. 27.

wohl der Luftzufuhr, als zum Ausräumen. Der Ofen hat 3 Fuss 6 Zoll Höhe im Lichten und ebensoviel im Durchmesser und ist in dem massiven

Fig. 140.

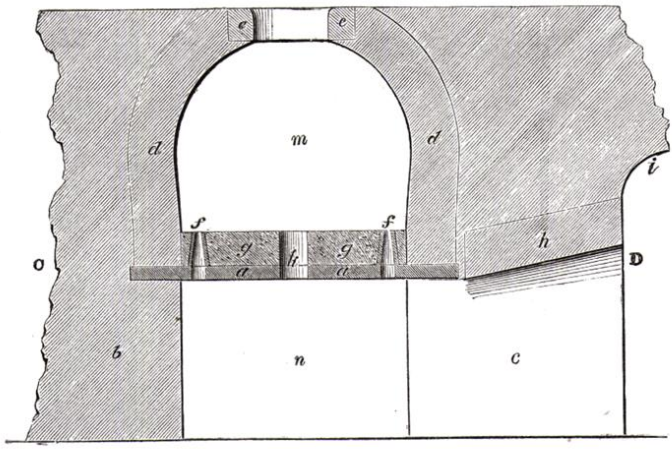
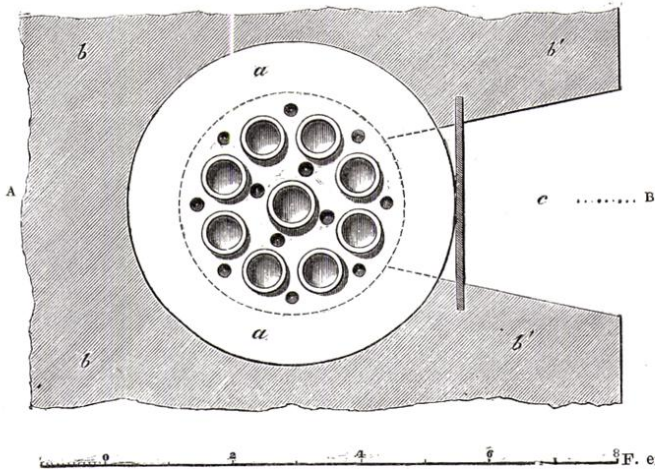


Fig. 141.



Mauerwerk *b* eingebaut. Ueber dem gewölbten Eingang *c* ist eine starke Eisenstange quer übergelegt und in die beiden Gewölbpfeiler eingelassen, um mehr Tragkraft zu erzielen. — Solche Oefen liegen mehrere in einer Reihe in dem runden Brennhaus, welches mit einer Backsteinmauer von gleicher Form umgeben ist, die sich nach oben kaminartig zusammenzieht, wie bei dem englischen Zinkofen (S. 544). Dieser kegelartige Mantel, bei den Engländern „howel" genannt, dient den Oefen zugleich als gemeinschaftlicher Kamin, und man leitet den Luftzug der einzelnen Oefen da-

durch, dass man die Oeffnung *e* mehr oder weniger mit einer eisernen Deckelplatte verschliesst. Wie man sieht, sind die Wände des Schmelzraums *m* nicht senkrecht, sondern etwas nach aussen geneigt, so dass der Ofen sich etwas nach oben erweitert; welche Form, obwohl von anderer Seite widersprochen, doch von dem Werkmeister in Pemberton's Hütte als die übliche und richtige angegeben wird.

Die Schmelztiegel sind $12^1/_2$ Zoll tief, bei $8^1/_4$ Zoll oberem und $6^3/_8$ Zoll mittlerem Durchmesser, oben 1 Zoll, im Boden 2 Zoll stark in der Wand, und wie sich von selbst versteht, von feuerfestem Thon. Bei manchen Messingbrennern sind alle 9 Tiegel des Einsatzes gleich, bei anderen der mittlere oder Königstiegel etwas grösser, nämlich $13^1/_2$ Zoll hoch bei $8^1/_2$ Zoll oberem Durchmesser. Ein Tiegel der letzteren Art fasst 120 Pfd., der kleineren Art 84 Pfd. Messing.

Die Beschickung besteht aus 1 Centner fein gemahlenem gebrannten Galmei oder gerösteter Blende und 40 Pfund gemahlener Kohle. Beide Zusätze werden trocken innigst gemischt und durch ein Sieb von 8 Maschen auf den Zoll geschlagen, dann am Boden flach ausgebreitet, mit etwa 2 Gallonen Wasser besprengt, $^1/_2$ Stunde stehen gelassen, dann nochmals, aber durch ein weiteres Sieb (8 Maschen auf den Zoll) geschlagen, und mit 66 Pfd. gekörntem Kupfer gemischt. Die Mischung soll hinreichend feucht sein, dass sie sich mit den Händen ballen lässt. Gewöhnlich setzt man Messingabfälle und altes Messing bis zur Hälfte des Gewichts der Mischung zu. — Während der Herstellung dieser Mischung, welche ein für alle Zwecke der Blechfabrikation geeignetes Metall liefert, ist der Brennofen angeheizt und zur Gluth gebracht. Man setzt nun die mit Sorgfalt, aber leicht beschickten Tiegel in der Weise ein, wie die Fig. 141 zeigt, nachdem die grössere Oeffnung in der Mitte mit Thon geschlossen worden ist. Quer über die Tiegel legt man 4 Stücke Kohle, etwa 15 Zoll lang, 8 bis 9 breit, 3 bis 4 stark, in der Art, dass immer ein Ende auf dem mittleren Tiegel, das andere über einem äusseren Tiegel liegt. Man füllt nunmehr den Ofen mit in faustgrosse Stücke zerschlagener Kohle, etwa 3 Ctr., mit der Vorsicht, dass die hinabfallenden Stücke die Tiegel nicht beschädigen. Man lässt die Kohle ruhig sich entzünden und bis auf den Kokerückstand abflammen, was etwa $^1/_2$ Stunde dauert, legt dann die eiserne Deckelplatte auf das Mundloch, so dass nur ein etwa $^1/_2$ Zoll breiter Spalt bleibt, „um die Kokes zu härten," wie der Arbeiter sich ausdrückt. Nachdem dieser Zweck erreicht, so stösst man die Kokes in die Zwischenräume zwischen die Tiegel nieder, wobei jedoch sorgfältigst darauf zu sehen ist, dass die Zugöffnungen gehörig frei bleiben. Nach dieser Vorbereitung, nach welcher das eigentliche Schmelzen oder Brennen beginnt, steigert man die Hitze stufenweise, indem man die Deckelplatte von der Gicht mehr und mehr zurückschiebt.

Wenn Alles gehörig seinen Gang geht, so ist die Operation in 10 Stunden beendigt, und man kann nun dazu schreiten, das gebildete

Messing aus den verschiedenen Tiegeln zusammenzugiessen, was schon der gleichmässigen Beschaffenheit wegen unerlässlich ist. Zu dem Ende nimmt man zuerst den mittleren Tiegel aus dem Feuer, und rührt seinen Inhalt mit einem spatelartigen Eisenstab gut um ; nachdem man dasselbe mit einem zweiten gethan, giesst man seinen Inhalt in den ersten Tiegel und fährt so fort mit dem dritten, vierten u. s. w., aber mit der Vorsicht, dass man das Metall im ersten Tiegel, nach jedem neuern Zugiessen, jedesmal sorgfältig umrührt. Auf diese Art kommt alles Messing der 9 Tiegel in den mittleren und zwar gleichmässig gemischt zusammen, den man nun sauber abschäumt und in die Giessform entleert. Es versteht sich von selbst, dass man jeden Tiegel, sobald er entleert ist, sogleich und noch glühend in den Ofen zurückstellt, weil er sonst reissen würde. Bei dieser Vorsicht stehen gute Tiegel im Durchschnitt 16 Tage lang.

Zur Erzeugung geringerer Messingsorten giebt man unter Beibehaltung der übrigen Verhältnisse obiger Vorschrift 1 Pfd. Kupfer weniger, und fügt dagegen etwas metallisches Zink bei, welches man in kleinen Brocken zu unterst auf den Boden des Tiegels legt und mit der Mischung bedeckt. Es ist von grosser Wichtigkeit, dass der Tiegel (Königstiegel), in welchem man den Inhalt der übrigen zusammengiesst, besonders an den Seitenwänden gehörig rein sei, und ist daher gut, während der Arbeit die anhängenden Unreinlichkeiten mit dem Spatel fleissig loszuschaben. Diese Unreinigkeiten verhindern nämlich leicht durch ihre Zwischenlagerung die gehörige Vereinigung der Metalltheile, und bewirken so einen Verlust an Messing; es lässt sich dem aber schon dadurch begegnen, dass man den Tiegel vor dem Ausgiessen einigemal gelinde aufstösst.

Man kann annehmen, dass das angewendete Kupfer durch seine Verwandlung in Messing um die Hälfte seines Gewichts zunimmt, und dass das gewonnene Messing, welches mithin aus 2 Theilen Kupfer und 1 Theil Zink besteht, ungefähr dem Gewicht des angewendeten Galmeis gleichkommt. Stets erleidet man einen Verlust von 2 bis 3 Proc.

Bei diesem Process des Messingbrennens aus Galmei findet, wie bei der Destillation des Zinks, eine Reduction des in dem Erz enthaltenen Zinkoxyds statt; diese Reduction tritt aber bei einer Temperatur ein, welche viel niedriger ist, als der Schmelzpunkt des Kupfers. Das Messing kann sich also nur dadurch bilden, dass das glühende Kupfer von den Zinkdämpfen, die es allseitig umgeben, absorbirt, davon durchdrungen wird. Es ist daher wie leicht begreiflich, ein Hauptfehler, wenn die Hitze beim Messingbrennen soweit steigt, dass das Kupfer in Fluss kommt, denn es läuft alsdann an dem Boden des Tiegels zusammen, während die in der oberen Region desselben aus dem Galmei entwickelten Zinkdämpfe auf ihrem Wege kein Kupfer mehr vorfinden, mithin unabsorbirt entweichen und zu Verlust gehen. — Es ist darum sehr viel Aufmerksamkeit bei der Leitung des Feuers nothwendig.

Das Kupfer lässt sich nicht bloss unterhalb seines eigenen Schmelz-

punktes, sondern auch bei einer Temperatur in Messing verwandeln, welche niedriger ist als der Schmelzpunkt dieser Legirung selbst, wovon man sich leicht durch folgenden netten Versuch überzeugen kann:

Man bringe einige Zinkstückchen auf den Boden eines Schmelztiegels, bedecke diesen mit einer Schicht grobgestossenem, feuerfestem Backstein, lege darauf eine Kupfermünze und bedecke diese wiederum mit Kohlenpulver. Wenn man nun den Deckel aufkittet und den Tiegel längere Zeit der Rothglühhitze aussetzt, so findet man nach einiger Zeit die Münze oberflächlich in Messing verwandelt, ohne dass das Gepräge im Mindesten gelitten oder an Schärfe verloren hat. Nur hat die Oberfläche ein etwas krystallinisches Ansehen.

Das aus Galmei gebrannte Messing wurde seiner Zeit von den Knopfmachern dem direct aus Zink dargestellten entschieden vorgezogen, angeblich, weil besser zur (Quecksilber-) Vergoldung und zum Löthen beim Ansatze der Oesen. Geübte Praktiker in der Messingfabrikation zu Birmingham versicherten den Verfasser, dass sie im Stande seien, sofort und mit Bestimmtheit das aus Galmei gebrannte von dem aus Zink bereiteten zu unterscheiden. So wenig man Grund hat, die Vorliebe der Praktiker für die erste Art des Messings zu gewissen Zwecken, welche sich noch heutzutage hier und da in Nachfrage danach geltend macht, als ein blosses Vorurtheil zu bezeichnen, so wenig lässt sich eine Ursache jener angeblichen Verschiedenheit begreifen. Es wäre indessen möglich, dass die Unreinheit und geringe Qualität des Zinks zur Zeit, wo die jetzige Methode der Messinggewinnung aufkam, eine geringere Qualität des Products dieser Methode veranlasste, die sich allmälig mit der Verwendung reineren Zinks verwischte, so dass heutzutage kein bemerklicher Unterschied mehr existirt[1]).

Gewinnen des Messings aus metallischem Zink. In den mechanischen Werkstätten und in den Fällen des kleinen Verbrauchs bedient man sich dazu der Schmelztiegel, in den Messingblechwalzwerken, wo man grosse Quantitäten verbraucht, theils einer Art Flammöfen ohne Tiegel, in deren vertieften Sohle das Messing geschmolzen wird, theils der im vorigen Abschnitt beschriebenen Tiegelöfen.

Das Material ist auch bei dieser Methode neben Zink und Kupfer jederzeit altes Messing, wobei mit Zinn und Blei (Weichloth) gelöthete Abfälle auszuscheiden sind, weil das Zinn das Messing hart und schlecht macht. Das alte Messing nimmt man bis zum Gewicht des zuzusetzenden Zinks. Beim Schmelzen in Tiegeln beschickt man diese zuerst mit dem alten Messing und bringt dies zum Fluss. Alsdann trägt man das Kupfer und das Zink, letzteres in Brocken von Eigrösse, ein; zuerst eine Schicht

---

[1]) Die in der deutschen Messingfabrikation älterer Art üblichen Kunstausdrücke — „Arco“ (Rohmessing), „Mundal“ oder „Munthal“ (Sandform zum Ausgiessen desselben). „Kaliol“ (eiserner Rührstab) — deuten auf eine aus fremden Ländern eingeführte Industrie.

Zink, dann eine Schicht Kupfer, dann eine zweite Schicht Zink, endlich eine zweite Schicht Kupfer. Zwischen die Metallschichten und obenauf als Decke kommt jedesmal eine Lage Kohlenlösche. Nach 3 bis 4 Stunden ist die Post zu einem gleichmässigen Metallgemisch niedergeschmolzen und kann ausgegossen werden.

In England bedient man sich vielfach der Flammöfen; in Birmingham benutzt man viereckige von 2 Fuss Tiefe und 10 Zoll im Gevierte, in London runde. Der zu dem Kamin führende Fuchs liegt unmittelbar über dem Rand des Ofens. Als Brennmaterial wendet man Kokes an, die wenig Asche und wo möglich nur solche geben, die die Wände des Ofens wenig oder nicht angreift. Wenn das Metall gehörig geschmolzen, so reinigt man die Oberfläche und schreitet zum Ausgiessen. Früher bediente man sich grosser Formen aus behauenen Granitblöcken zum Giessen von Messingplatten zum Blechwalzen; gegenwärtig nimmt man gusseiserne Formen, die man inwendig mit etwas Oel abreibt, und mit Kohlenstaub überbeutelt. Für sonstige Zwecke formt man am besten in Sand. Beim Schmelzen und Giessen des Messings findet stets ein unvermeidlicher Verlust an Zink durch Verflüchtigung statt, auch bei den reinsten Materialien und der grössten Sorgfalt. So fand Storer in den von ihm nach S. 571 aus Zink und Kupfer dargestellten Legirungen nach dem Schmelzen stets 1 bis 2 Proc. Kupfer mehr als zugesetzt worden.

Zusammensetzung. Wie schon aus dem über die Gewinnung des Messings Gesagten hervorgeht, ist die Zusammensetzung des im Handel vorkommenden Messings grossen Schwankungen unterworfen von 10 Proc. Kupfer und darüber, auf und ab. So fanden z. B.

	Berthier	Streng	Faisst		D. Phillips		Chaudet	Bruns
Kupfer	65,80	62,24	60,66	66,06	70,16	56,59	65,80	68,21
Zink .	33,80	37,27	36,88	31,46	27,45	38,27	31,80	31,52
Zion .	0,25	—	1,35	1,43	0,79	3,30	0,15	0,48
Blei . .	0,28	0,59	—	—	0,20	1,08	2,15	—
Eisen .	—	0,12	0,7	0,88	—	1,47	—	0,24
	98,13	100,22	99,63	99,83	98,60	100,71	98,90	100,45
	Stollberg.	Ocker am Harz	von verschiedenen Orten.		Hegermühl in Preussen.	Chinesisches Blech	zum Drehen und Feilen sehr geeignet.	sog. Oröide.

Die Chinesen scheinen mit der Kunst Messingblech durch Walzen herzustellen, nicht vertraut zu sein; sie scheinen vielmehr das Messingblech zu giessen und zwar in bedeutender Dünne. Die obige, im Labo-

ratorium des Verfassers gemachte Analyse ist von einem direct aus China erhaltenen Muster derartigen Blechs von kaum über $^1/_{16}$ Zoll Stärke. — Das Blei und Zinn, wovon sich in der Regel kleine Mengen nachweisen lassen, scheint von weichgelötheten Stellen der zugesetzten alten Messingabfälle herzurühren.

Unter dem Namen Oröide ist neuerdings eine Legirung aufgekommen, welche vorzugsweise ihrer goldähnlichen Farbe (daher der Name) wegen gepriesen wurde. Wie man aus der Analyse ersieht, weicht sie nicht wesentlich von den gewöhnlichen Messingsorten ab.

Zum Hartlöthen des Messings bedient man sich einer leichtflüssigeren Legirung gleicher Art, die man sich nach Bedürfniss durch Zusammenschmelzen von gewöhnlichem Messing mit Zink herstellt und zum Gebrauch körnt.

Eigenschaften. Man hat die Beobachtung gemacht, das Verunreinigung mit Antimon, wie mit Zinn von den Löthstellen, das zum Walzen bestimmte Messing sehr verschlechtert, kurz und brüchig macht; dagegen, dass Messing mit etwas Bleigehalt sich leichter drehen lässt, und weniger an den Drehstählen haftet (schmiert). Ein Zusatz von etwa 2 Proc. Blei dürfte für diesen Zweck genügen, und wird am besten erst vor dem Ausgiessen des fertigen Messings zugesetzt, nachdem man den Tiegel aus dem Feuer genommen. (Vergl. die Analyse von Chaudet S. 586). Messing zu Tafeln, welche gravirt werden sollen, Adressschilder u. s. w. wird am besten mit etwas Zinn versetzt, weil es alsdann scharf von dem Stichel losgeht, und der Span sich freier hebt und aufwindet. Messing für Gürtler etc. soll nicht unter $^2/_3$ Kupfer enthalten.

Das Messing besitzt die merkwürdige und für viele Anwendungen sehr üble Eigenschaft, hauptsächlich unter dem Einfluss dauernder Vibration kurz, spröde und zuletzt im höchsten Grade brüchig zu werden. Der stärkste Draht kann auf diese Weise in wenigen Wochen dahin kommen, dass er nicht mehr die geringste Biegung verträgt, ohne quer durchzubrechen; Ketten zum Aufhängen von Lampen etc. hat man mehr wie einmal eine so grosse Neigung zum Brechen annehmen sehen, dass sie unter dem blossen Gewicht der Lampen abrissen. Die Erfindung, gewöhnliche eiserne Blitzableiter durch aus Messingdraht geflochtene Seile zu ersetzen, hat in dieser Eigenschaft des Messings ein bedeutendes Hinderniss der Anwendung gefunden. Man sieht nach einiger Zeit, besonders an wagrecht liegenden Stellen der Leitung, an den Dachfirsten etc. die Drahtseile stückweise von dem Wind gebrochen herabhängen. Die nähere Untersuchung dieser Veränderung, welche man eine Zeitlang dem Einflusse der Elektricität zugeschrieben, bis man die Erfahrung machte, dass sie auch in Fällen, wie bei Lampenketten, vorkommt, wo diese Kraft gänzlich ausgeschlossen ist — erwies, dass sie bei einem solchen Drahtseile von aussen nach innen fortzuschreiten scheint. Alle Drähte zeigten sich bis auf einen kleinen Bruchtheil ihres Querschnitts vollkommen spröde,

aber so, dass die noch weiche Seite stets nach dem Innern oder der Achse des Seils zugekehrt war. Der Bruch ist stets gerade eben, körnig, aber nicht mehr von der Farbe des Messings, sondern fahl, ins Graubraune gehend. Ob und in welchem Zusammenhange damit eine andere Erfahrung der Messingdrahtzieher steht, lässt sich zur Zeit nicht entscheiden. Nämlich die Erfahrung, dass hart gezogener Draht, wenn man ihn unmittelbar von der Trommel weg anlässt, zuweilen in Stücke springt. Diese Erscheinung soll nach der Versicherung anderer Praktiker nur bei Draht eintreten, dessen Metall aus 3 Theilen Kupfer und 1 Theil Zink besteht, und üblicher Weise dadurch verhindert werden, dass man den aufgewundenen Draht vorher mit der Hand fasst und wiederholt damit auf einen Tisch oder eine Bank schlägt.

Beizen und Gelbbrennen. Durch die Bearbeitung im Feuer oxydirt sich das Messing und überzieht sich mit einer schwarzen vorwiegend aus Kupferoxyd bestehenden Kruste, die des Ansehens wegen beseitigt werden muss. Dies geschieht durch Beizen oder Gelbbrennen, einer Behandlung mit Säuren, welche die Oxydschicht auflösen; damit pflegt in der Regel die Erzeugung eines gewissen Farbentons sowie zuweilen einer für das Auge sehr angenehmen matten Oberfläche (Mattiren) im Gegensatz zu der blankspiegelnden verbunden zu sein. Auch Gegenstände die nicht aus dem Feuer kommen, also nicht blank gebeizt, sondern nur gefärbt oder mattirt sind, müssen vorher ausgeglüht werden, um Fett und Unreinigkeiten vom Anfassen her zu zerstören, weil sie sonst einen ungleichen Angriff der Beizflüssigkeit bewirken. Die Arbeit zerfällt in das Vorbeizen und in das Gelbbrennen im engeren Sinn.

In Deutschland verwendet man zum Vorbeizen Schwefelsäure oder Salpetersäure, mit oder ohne Weinstein. Die Schwefelsäure wird mit 10 bis 20 Thln. Wasser verdünnt, oft mehr oder weniger, da es auf eine genauere Concentration durchaus nicht ankommt. Die Schwefelsäure gewährt den Vortheil, dass sie den vom Hartlöthen den Arbeitstücken anhängenden aufgeschmolzenen Borax mit auflöst, der sonst etwas mühsam auf mechanischem Wege entfernt werden muss. Da sie aber dem Messing ziemlich kräftig das Zink entzieht, so macht sie die Farbe der damit behandelten Gegenständen röther und dunkler und ist daher zur Behandlung von Stücken, die nicht eigentlich gefärbt werden, sondern nur vorgebeizt bleiben sollen, nicht geeignet. Im Allgemeinen ist daher die Salpetersäure, mit etwa 10 Thln. Wasser verdünnt, besonders für Gegenstände, die matt und Naturfarben bleiben sollen, vorzuziehen. Der Weinstein ist ohne Einfluss auf die Farbe, aber darum nicht gern angewandt, weil er seiner Schwerlöslichkeit wegen mit 30 Thln. Wasser kochend angewendet werden muss. — Die gebeizten Gegenstände werden wiederholt in Wasser abgespült und mit Sägespänen abgetrocknet, wenn sie nicht weiter behandelt werden sollen; im entgegengesetzten Fall kommen sie zum Gelbbrennen.

Beim Gelbbrennen dienen dieselben Säuren, mit dem Unterschied jedoch, dass Schwefelsäure allein nicht gebraucht werden kann, insofern sie einseitig auf einen rothen Ton wirkt. Man bedient sich entweder der Salpetersäure ohne Zusatz von Schwefelsäure, welche eine rein hellglänzende Oberfläche von ins Grüne stechender Farbe erzeugt, oder mit Schwefelsäure versetzter Salpetersäure, welche einen goldgelben Ton hervorbringt. — Gewöhnlich versetzt man das Säurebad noch mit anderen weniger wesentlichen Zuthaten, nämlich Kochsalz, Kienruss oder Schnupftaback. Das Kochsalz zersetzt sich mit den Säuren, Salzsäure scheidet sich ab und bildet mit einem Theil der Salpetersäure Königswasser. Dies kann insofern von Vortheil sein, als die meisten Messingsorten etwas Zinn enthalten, welches durch Salpetersäure sich in Zinnoxyd verwandelt und weil darin unlöslich, als Verunreinigung an der Oberfläche des Metalls haften bleibt, während es sich in kochsalzhaltiger Säure löst. Die Wirkung der organischen Substanzen ist bis jetzt nicht genügend erklärt; Heeren ist geneigt sie der reichlicheren Entwickelung von salpetriger Säure zuzuschreiben. Der Kienruss ist nie völlig frei von öligen empyreumatischen Theilen, die leicht der Metalloberfläche anhängen und bei manchen Nacharbeiten, namentlich beim Vergolden stören. Für diese Fälle ist der Russ natürlich wegzulassen.

Das Waschen und Trocknen erfolgt in derselben Weise wie beim Vorbeizen.

Mattiren. Die zum Gelbbrennen dienenden Säuren geben nie die modernen grüngelben und weissgelben Töne; ferner immer nur eine glänzende oder höchstens bei übertriebener Anwendung eine rauhe (verbrannte) Oberfläche von üblem Ansehen, niemals jenes glanzlose Matt vom feinsten, gleichmässigen Korn, wie es zuerst bei den französischen Waaren aufgekommen. Man bringt dieses durch Beizen mit Salzen hervor, welche eine den Säuren ähnliche Wirkung besitzen, gewöhnlich mit Alaun oder Weinstein, die letztern in kochender Lösung. — Auch Salmiakgeist soll ausgezeichnet schnell mattiren. Die mattirten Gegenstände sind natürlich rasch abzuspülen und zu trocknen.

Das Mattiren und Färben des Messings hat viele Analogie mit der gleichnamigen Behandlung des Goldes und beruht im Wesentlichen darauf, dass die Beizen die Bestandtheile des Messings in verschiedenem Grad angreifen, also an der Oberfläche bald kupferreichere bald zinkreichere Legirungen zurücklassen, welche die verschiedenen Farbentöne und das Korn der Oberfläche bedingen. Aehnlich nimmt eine Legirung von 95 Procent Kupfer mit 5 Proc. Aluminium durch Beizen eine Farbe an, welche so vollständig mit der des feinen Goldes übereinkommt, dass sie selbst bei unmittelbarem Vergleich nicht zu unterscheiden ist.

Etwas abweichend von dem deutschen ist das englische Verfahren, wie es besonders in Birmingham üblich ist. Man beginnt damit, die in der rothglühenden Muffel behandelte Waare in verdünnter Schwefel- oder

Salpetersäure, dann in einem Trog mit stärkerer gebrauchter Salpetersäure von den Mattirbädern vorzubeizen, worauf man abspült und mit Sägespänen abtrocknet. Zum Gelbbrennen auf Glanz beizt man sofort in starker Salpetersäure und reibt die gebeizte Fläche mit der Kratzbürste. Zum Mattiren bringt man die Waare zuerst in Salpetersäure mit $^1/_3$ Wasser verdünnt, nimmt sie aber sogleich heraus, wenn die Oberfläche mit einem milchweissen Schaum überzogen erscheint, was nach 1 bis 2 Minuten der Fall ist, worauf ein Bad mit starker (oft heisser) Salpetersäure und mehrmaliges Abspülen mit Wasser erfolgt. Zuletzt legt man die Gegenstände längere Zeit in eine Lösung von Weinstein, worauf man wiederum abspült und mit warmen Sägespänen abtrocknet. Man will bemerkt haben, dass ein gewisser bräunlicher Ton, den das Messing mitunter unerwünschter Massen annimmt, besonders dann gern zum Vorschein kommt, wenn man bei dem letzten Abtrocknen die Sägespäne kalt statt vorgewärmt anwendet.

Zum Schutz gegen die Atmosphäre pflegt man die fertigen Gegenstände aus Messing mit einem Lack zu überziehen. Oft sucht man die Farbe der Messingoberfläche verschiedenartig zu modificiren. So wird z. B. ein dunkelgrauer Ton durch Eintauchen des Arbeitsstücks in eine Auflösung von arseniger Säure in Salzsäure oder mittelst einer verdünnten wässerigen Lösung von Chlorplatin, oder einer mit Essig vermischten wässerigen Auflösung von Aetzsublimat, oder endlich durch Reiben mit Graphit hervorgebracht. Wenn eine solche Metallfläche mit Lack überzogen wird, so giebt die röthliche Farbe mit diesem Grau einen angenehmen bronzeartigen Ton. Am häufigsten verwendet man zu dieser Bronzirung Aetzsublimat. Er verursacht nur hier und da Schwierigkeiten bei weichgelötheten Stellen, wo das Weichloth mit dem reducirten Quecksilber Amalgam bildet. Der Platinlösung bedient man sich zumeist bei mathemathischen Instrumenten, Libellen, Theodoliten etc. Bei dem bunten Messingblech liegt die Farbe nicht in dem Metall, sondern allein in dem Firniss, welcher jedenfalls von der Art sein muss, dass er bei wiederholtem Hin- und Herbiegen des Blechs weder Risse zieht noch abspringt.

Beim Giessen des Messings entstehen, selbst bei grosser Vorsicht, leicht kleine Blasen und Höhlungen, welche später beim Bearbeiten geöffnet und blossgelegt werden. Damit hängen ohne Zweifel die grünen Punkte und Ausblühungen zusammen, welche man nicht selten an fertigen Arbeitsstücken unter dem Lacküberzug zum Vorschein kommen sieht, wahrscheinlich sind nämlich diese Punkte die feinen Ausgänge von Höhlen oder Blasen, die sich mit Säure füllen, und darin Kupfer- und Zinksalze bilden.

Muntzmetall.

Im Jahre 1832 nahm F. Muntz von Birmingham ein Patent auf eine von ihm erfundene Legirung zu Schiffsbeschlägen, welche seitdem

seinen Namen führen. Sie besteht aus Kupfer und Zink in Verhältnissen, welche zwischen 50 Proc. Zink und 63 Kupfer bis zu 37 Zink und 50 Kupfer schwanken, in der Regel aber um das Verhältniss 60 Kupfer und 40 Zink spielen. Er zieht das fremde Zink dem englischen vor, und sogenanntes „*best selected*“ (vergl. S. 395) Kupfer. Die in Blöcke gegossene Legirung soll heiss gewalzt und die Bleche durch Beizen in verdünnter Schwefelsäure vom Glühspan befreit und gut gewaschen werden. Dieselbe Legirung ist der Gegenstand eines späteren Patentes von Muntz auf Metall zu Bolzen, Schiffsnägeln und dergl. Er nahm im Jahre 1846 ein drittes Patent auf eine Legirung von 56 Proc. Kupfer, $43^1/_4$ Zink und $3^3/_4$ Blei, welche aus den reinsten Metallen hergestellt und ganz wie die Legirung des ersten Patents behandelt werden soll. Sie ist wahrscheinlich niemals zur praktischen Anwendung gekommen, doch liess sich nach der Erfahrung des Verfassers ein Messing noch gut auswalzen, welches bei der Analyse 8 Proc. Blei ergab.

Nach Muntz soll aus der nach ihm benannten Legirung das Seewasser das Zink allmälig, aber über die ganze Oberfläche gleichmässig, angreifen, und das Ansetzen von Muscheln und Seethieren etc. verhindern. Faraday fand in einer Probe, die lange dem Seewasser ausgesetzt gewesen, den ganzen Zinkgehalt verschwunden. Was die Gleichmässigkeit des Angriffs betrifft, so hat sich diese durch die neueren Erfahrungen keineswegs bestätigt, da das Seewasser Schiffsbeschläge aus Muntzmetall selbst bei den besten und vorschriftsmässigsten Materialien, löcherig zerfrass. Die Eigenschaft des Muntzmetalls, sich rein von Ansätzen zu erhalten, und sein billiger Preis hat das Kupfer als Schiffsbeschlag in der Handelsmarine vollständig verdrängt; nur in der Kriegsmarine hat man es noch beibehalten.

Die Herstellung des Muntzmetalls ist von der des Messings nicht verschieden, nur pflegt man es aus dem Ofen zuerst in ein mit Thon gefüttertes Gefäss abzulassen, und aus diesem mit Löffeln in die Eisenformen zu schöpfen. Vor dem Ablassen nimmt man Proben aus dem Ofen (ganz wie bei dem Garmachen des Kupfers), die man zu kleinen Barren giesst und heiss durch die Walzen gehen lässt, worauf man den Bruch untersucht. Erscheint dieser dicht und feinkörnig, so ist die Legirung von richtiger Beschaffenheit und kann ausgegossen werden. Ist der Bruch mangelhaft, so setzt man Zink zu und rührt gut um, was man erforderlichen Falls, indem man immer wieder Proben zieht, bis zur genügenden Beschaffenheit des Bruchs wiederholt. Die richtige Beurtheilung der Güte der Legirung aus dem Bruche erfordert viel Erfahrung von Seite der Arbeiter, aber sie ist der einzige verlässige Anhaltspunkt, weil man bei dem Schmelzen stets Blechabfälle und Abhänge von unbestimmter Zusammensetzung aufzuarbeiten hat, so dass man von vornherein nicht sicher auf ein bestimmtes Mischungsverhältniss hinarbeiten kann. Erfahrene Praktiker wollen gefunden haben, dass ein Gehalt von 38 Proc. Zink der der besten Qualität der Legirung entsprechende sei, indem das Metall während ein höherer

Zinkgehalt, zu sehr der Zähigkeit ein geringerer Zinkzusatz zu viel der Haltbarkeit schade.

Das fertige Blech wird, wenn es nachgelassen, in verdünnter Schwefelsäure gebeizt, mit Flanell und Sand abgerieben, gewaschen und getrocknet [1]).

Aichmetall (Sterrometall).

Mit dem Muntzmetall fällt in der Zusammensetzung ein seit 1847 von England gekommenes, oft „*yellow metal*" genanntes, in der Hitze schmiedbares Messing zusammen, welches nach seinem Erfinder Aichmetall genannt wird. Nach Maehts soll es aus 3 Thln. Kupfer und 2 Thln. Zink zusammengesetzt werden. In der That liess sich nach Elsner eine danach zusammengesetzte Probe leicht in der Hitze zu einem Schlüssel ausschmieden; sie besass ein specifisches Gewicht von 8,44 im federharten, von 8,37 im weichen Zustand. Das mittlere specifische Gewicht der Bestandtheile ist 8,08, es findet also beim Schmelzen Zusammenziehung statt; sie besitzt einen lebhaften starken Glanz bei feinem Gefüge. — Man soll das Aichmetall beim Giessen bis zum beginnenden Kochen erhitzen unter Kohlenstaub und dann solange kaltes Metall in Stücken zusetzen, bis die Oberfläche im Tiegel eben aufhört zu spiegeln. — Die Analysen ergaben folgende Zusammensetzung:

	1. Commission des niederöstreichischen Gewerbevereins.	2. Elsner	3.
Kupfer	65,03	6016	60,0
Zink	34,76	39,71	38,2
Eisen	—	—	1,8
	99,79	99,87	100,0
	Aichmetall.	Yellowmetall.	

Die Probe Nr. 3 ist von einem Metall, welches nach dem Ablöschen einen fadigen, röthlichgelben Bruch, unabgelöscht einen kurzen, körnigen mattgelben Bruch besass.

Rothmetall (Tomback.)

Unter dem Namen Rothmetall ist bei dem Mechaniker eine Legirung zu Zapfenlagern und dergleichen wegen ihres grossen Widerstandes gegen die

[1]) Zum Beschlagen der Schiffe verwendet man Nägel von einer bronzeartigen Legirung. Bei der englischen Kriegsmarine bestehen sie aus:

Kupfer	86,82
Zinn	9,30
Zink	3,88
	100,00

Reibung gebräuchlich; sie fällt in Bezug auf ihre Mischung mit dem sogenannten Tomback zusammen, welcher seiner goldähnlichen Farbe wegen zu nachgeahmtem Goldschmuck, Blattgold, Taschenuhrtheilen etc. verarbeitet wird. Untersuchte Sorten dieser Legirung enthielten 80 bis 90 Proc. Kupfer auf 8 bis 18 Proc. Zink, sind also aus Zink mit 4 bis 10 Thln. Kupfer zusammengesetzt. Rothmetall ist dreh- und dehnbar und wird sonst wie Messing behandelt.

Auf der Pariser Industrieausstellung von 1855 fand sich eine hierhergehörige Legirung als etwas Neues ausgestellt. Der Verfasser fand in einer Probe von einem vergoldeten Theelöffel, dessen Vergoldung leicht mit Salpetersäure abgelöst werden konnte, in 100 Thln.: 87,53 Kupfer und 12,44 Zink neben 0,35 Eisen.